

Секция 5

Модификация полимеров и композитов

ГРИБОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Алексеев Е.И., Зенитова Л.А, Янов В.В.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, Россия
E-mail: *evg.alekseev@mail.ru*

С учетом резкого увеличения спроса на полимеры и их доступности существует экологическая опасность загрязнения окружающей среды большим количеством отработанных полимерных изделий и их отходов, находящихся на полигонах утилизации. Одним из наиболее распространенных крупнотоннажных полимеров является полиэтилен высокого давления. Введение в матрицу основного полимера биodeградирующей добавки может способствовать ускоренному его разложению.

В настоящее время, возможность разрушения синтетических полимеров микроорганизмами рассматривается как один из потенциальных путей их деградации. К одному из полимеров, способных к биологическому распаду относится натуральный каучук (НК). Тот факт, что натуральный каучук не накапливается в природе, а вырабатывается растениями, говорит о том, что он подвержен микробиологическому распаду под действием бактерий и грибов. [1]

К настоящему моменту проведено значительное количество исследований биodeградации как натурального каучука, так и композиций с его содержанием [2-5].

В работе [6] объектом исследования являлись полимерные композиции на основе полиамида 6, наполненные 30 и 50 % масс. стекловолокном. В качестве материала, способствующего биodeградации, использовался натуральный каучук, вводимый в композицию в количестве 5 и 10 % масс. производства Вьетнама. В результате исследования установлено, что уменьшение массы образцов с использованием натурального каучука происходит в значительно большей степени, чем без него. Потеря массы под действием *Aspergillus niger* в

2,0 - 4,5 раза выше по сравнению с образцами без каучука, под действием *Penicillium expansum* – в 3,8 -5,4 раза, а *Fusarium oxysporum* – в 1,5 -5,2 раза.

В настоящем исследовании проводились испытания на стойкость к воздействию плесневых грибов *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus flavus*, *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma virens* полимерных материалов на основе полиэтилена высокого давления (ПВД) с добавлением натурального каучука до 15% масс., с последующей оценкой биоповреждений.

Литература

1. Даутова, А.Н. Биодegradуемые полимерные композиции на основе стеклонаполненного полиамида и натурального каучука: дис. техн. наук / А.Н. Даутова. – М., 2019. – 135 с.

2. Cherian, E. and K. Jayachandran, 2011. Microbial Degradation of Natural Rubber Latex by a Novel Species of Bacillus sp. SBS25 Isolated from Soil. International Journal of Environmental Research, 4(3): 599-604.

3. Berekaa, M.M., 2009. Colonization and microbial degradation of polyisoprene rubber by Nocardioform actinomycete Nocardia sp. strain MBR. Biotechnology, 3(5): 234-239.

4. Roy, R.V., M. Das, R. Banerjee and A.K. Bhowmick, 2011. Comparative studies on crosslinked and uncrosslinked natural rubber biodegradation by Pseudomonas sp. Bioresource Technology, 97(18): 2485–2488.

5. Chengalroyen, M.D. and E. Dabbs, 2012. Characterization of rubber degrading isolates. The Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences, 2(3): 872–885.

6. Dautova, A.N. Natur rubber-a biodegradable additive for polymer composites based on glass-fiber-filled polyamide / A.N. Dautova, V.V. Yanov, R.A. Akhmedyanova, R.R.Yusupov, L.A. Zenitova // The journal "Processes of petrochemistry and oil refining" (PPOR), V. 19. - № 1. - 2018. - PP. 83-93.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АЦИЛИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ СИСТЕМОЙ «АЦЕТИЛХЛОРИД - ПИРИДИН»

Андреева А.С., Жогов О.В., Ефрюшин Д.Д.

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
г. Барнаул, Россия, E-mail: dsibh@mail.ru*

Химическая переработка древесины чаще основана на получении целевых продуктов на основе целлюлозы. Лигнин же не вызывает практического интереса и потому считается отходом, образующимся в крупнотоннажном объёме. На территории РФ значительные запасы технических лигнинов находятся в отвалах. Одним из распространённых отходов является сульфатный лигнин, лигносульфонаты и гидролизный лигнин. Отвалы технических лигнинов занимают большие площади и подкисляют почву, что наносит вред окружающей среде. Одним из возможных путей использования лигнина является его химическое модифицирование, в частности ацилирование, как алифатических, так и фенольных ОН-групп.

На кафедре «Химическая технология» АлтГТУ им. И.И. Ползунова проводятся исследования, связанные с поиском новых перспективных ацилирующих систем, одной из которых является система «хлорангидрид карбоновой кислоты (в частности, ацетилхлорид) – пиридин». Согласно исследованиям [1], пиридин активно вступает в реакцию с ацетилхлоридом, образуя с ним ацилиевые соли, которые являются очень сильными ацилирующими агентами, превосходящими по силе ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот, а также в процессе реакции происходит нейтрализация образующегося в ходе реакции хлороводорода.

В качестве теоретического обоснования применения системы «ацетилхлорид– пиридин» в качестве ацилирующей для технических лигнинов был проведен квантово-химический расчет с использованием программы PCGAMESS. Для качественной оценки возможности направления реакции

ацилирования рассчитаны энергии Гиббса продуктов реакции и исходных реагентов с использованием метода теории функционала плотности (DFT) в рамках базиса B3LYP/6-31G для фенолпропановых, сирингилпропановых и гваяцилпропановых единиц лигнина [2,3].

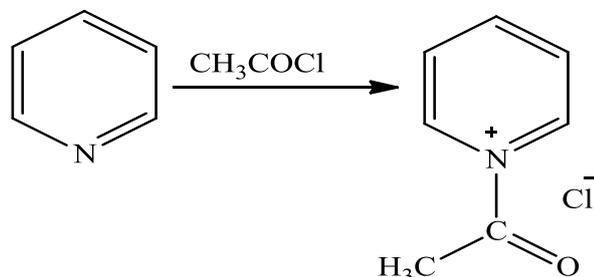
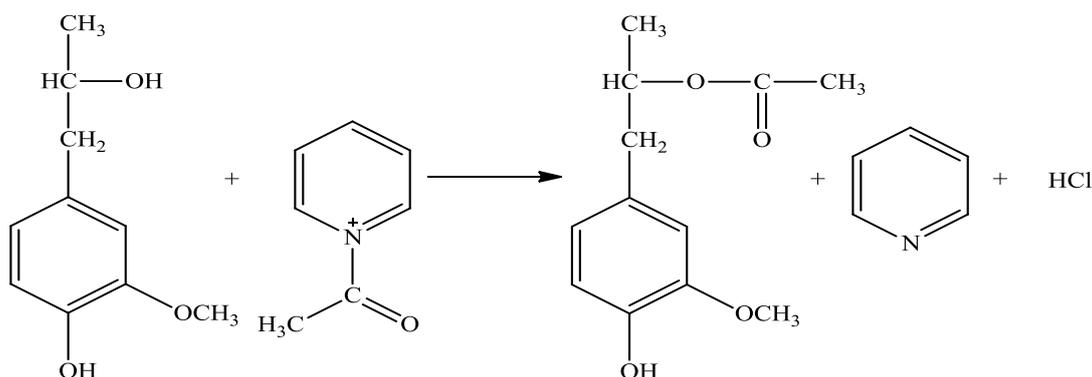


Рисунок 1. Реакция образования ацилиевой соли

В результате расчета подтверждена возможность самопроизвольного протекания реакции ацилирования лигнина ацилиевой солью. Обнаружено что реакция ацилирования с равной долей вероятности может протекать во всех положениях ОН-групп структурных единиц лигнина.



$$\Delta G = -1209,44 \text{ кДж/моль}$$

Рисунок 2. Схема химической реакции сирингилпропановой (β - ОН) структурной единицы лигнина с ацилиевой солью

В качестве практической реализации применяемой системы было проведено ацилирование модельного соединения лигнина на примере ванилинового спирта. Предварительный квантово-химический расчет показал, что данная химическая реакция может протекать самопроизвольно при стандартных условиях ($\Delta G = -1601,8$ кДж/моль). Полученный ацилированный продукт был исследован на количество прореагировавших ОН-групп. Было установлено, что при $T = 25$ °С и времени синтеза 2 часа связывается 39,50 %

карбоновой кислоты, что соответствует 15,46 % прореагировавших ОН-групп (степень превращения $\alpha = 0,72$). Строение ацилированного ванилинового спирта было подтверждено методом ИК-спектроскопии, где отчетливо наблюдается сильное увеличение интенсивности полос в области 1740 см^{-1} (валентные колебания группы $\text{C}=\text{O}$ остатка карбоновой кислоты в сложноэфирной связи) и снижение интенсивности пропускания и изменение симметрии полосы поглощения в области $3600\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ (валентное колебание ОН-групп).

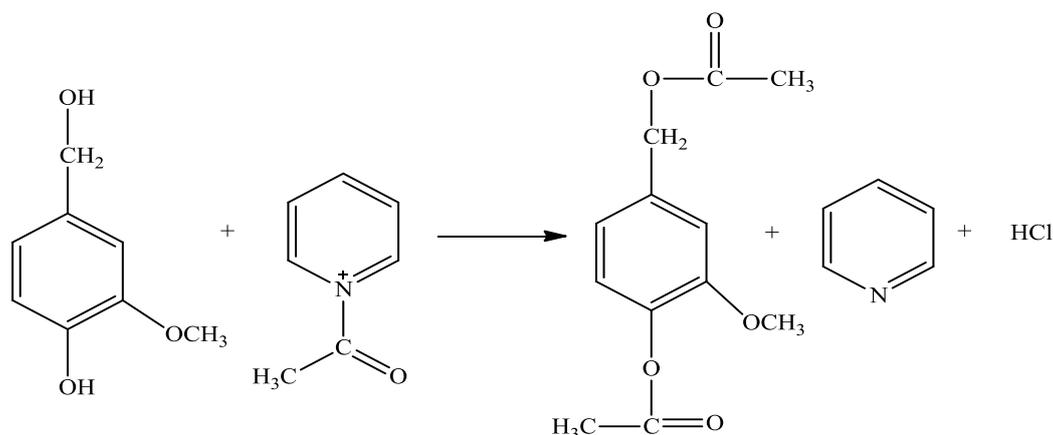


Рисунок 3. Схема химической реакции ванилинового спирта с ацилиевой солью

Таким образом, согласно квантово-химическому расчёту, установлено, что реакция ацилирования ацетилхлоридом в среде пиридина протекает самопроизвольно и возможна во всех положениях ОН-групп структурных единиц лигнина, что было подтверждено при ацилировании модельного соединения на примере ванилинового спирта.

Литература

- 1 Дж. Джоуль, К.Миллс, «Химия гетероциклических соединений» (Пер. с англ.) - М.: Мир, 2004.
- 2 Granovsky, A. A. Introduction to the Firefly [Electronic resource] / A. A. Granovsky. – Electronic text data. – Liverpool, 1994-2011. – Mode of access: [www: http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html). – Title from screen.
- 3 Schmidt, M.W. PC GAMESS / M. W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993– № 14. – P. 1347-1363.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ PLURONIC F108 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ ХИТОЗАНА С ГРАФЕНОМ

Буинов А.С., Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф.

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

E-mail: buinov.aleksandr.96@mail.ru

Хитозан (ХЗ), обладающий своими уникальными свойствами, такими как биосовместимость, биоразлагаемость, бактерицидность и заживление ран, находит все более широкое применение в областях тканевой инженерии и регенеративной медицины. Для повышения функциональных свойств, нередко добавляют различные наполнители, которые значительно улучшают характеристики материалов или придают им новые свойства [1]. Среди широкого выбора различных наполнителей особенный интерес представляют композиты с графеном. Использование графена в качестве наполнителя позволяет улучшать не только механические, но и термические и электропроводящие характеристики материалов. Однако совмещение гидрофильного ХЗ и гидрофобного графена в водной среде является непростой задачей. Одним из решений данной проблемы может являться добавление соединений ряда Pluronic (ПЛУ), который за счет амфифильной природы позволяет получить стабильные дисперсии графена в водной среде и увеличить сродство ХЗ к графену. Таким образом, целью данной работы являлось получение и изучение свойств нанокомпозитов на основе хитозана и графена.

Для получения графеновых дисперсий использовали мультислойный графен (10-15 слоев). Дисперсии были приготовлены в водном растворе ПЛУ F108 при помощи ультразвуковой обработки, далее добавляли ХЗ и незначительное количество молочной кислоты. Полученный композиционный раствор, содержащий графен от 1 до 5 % (масс.), использовали для получения пленочных материалов. Массовое соотношение хитозана к ПЛУ составляло 2:1. Из представленных данных в таблице видно, что присутствие графена

обеспечивает электронную проводимость в хитозановой пленке, достигая максимума (4×10^{-1} См/см) для образца с содержанием графена 5%.

Таблица. Проводимость и механические характеристики композитных пленок состава ХЗ-ПЛУ-графен.

Содержание графена, %	Проводимость, См/см	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение при разрыве, %
1	6.4×10^{-5}	36.1 ± 2.2	38.3 ± 2.6
2	4.6×10^{-2}	45.8 ± 3.1	24.2 ± 1.9
3	2.5×10^{-1}	48.7 ± 2.5	17.5 ± 2.1
4	4.3×10^{-1}	55.3 ± 2.8	15.5 ± 1.8
5	4.0×10^{-1}	57.3 ± 2.7	14.9 ± 0.8

Испытания на механическую прочность показали, что полученные композиты обладают улучшенными механическими характеристиками по сравнению с ненаполненными материалами. Результаты МТТ-теста и конфокальной микроскопии выявили, что полученные образцы являются биосовместимыми и могут применяться в качестве скаффолда для нужд тканевой инженерии и регенеративной медицины.

Таким образом, в результате работы получены стабильные графеновые дисперсии с концентрацией графена до 1.2 мг/мл. Получены однородные биосовместимые пленки, обладающие хорошими показателями электропроводности и улучшенными механическими характеристиками [2].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-31-70001.

Литература

1. Oryan A., Sahvieh S. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2017. – V. 104, A. – P. 1003-1011.
2. Холхоев Б.Ч., Буинов А.С., Бальжинов С.А. и др. // Высокомолек. соед.– 2018. № 5. – С. 413-417.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР

Бурдикова Т.В., Зенитова Л.А., Ившин С.С., Ившина А.А.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия
E-mail: spektr@kstu.ru

Создание новых композиционных материалов неразрывно связано с вопросами улучшения адгезионного взаимодействия на границе «матрица-наполнитель». Особенно это важно для систем, работающих в экстремальных условиях, где в результате перепада температур на границе фаз формируются напряжения вследствие разницы коэффициентов теплового расширения матрицы и наполнителя. Если значения напряжений станут больше прочности адгезионного взаимодействия, то это может привести к образованию дефектов и разрушению конструкции.

Эффективным методом улучшения свойств различных материалов является их модификация. Одним из способов повышения адгезионной прочности волокнистых композиционных материалов является модификация поверхности волокон. Проведенные исследования показали, что обработка органических волокон и тканей на их основе низкотемпературной плазмой повышает прочность пропитанных смолой волокон.

Обработка в низкотемпературной плазме позволяет модифицировать поверхность (тонкого приповерхностного слоя) волокнистого полимера без изменения объемных свойств материала в целом.

В качестве объекта исследования рассмотрена полиуретановая композиция, наполненная арамидным волокном. Обработку волокон проводили на плазмотроне при пониженных давлениях (18-20 Па), напряжении генератора 900 кВт и времени обработки 5 мин. В качестве плазмообразующего газа рассмотрен воздух, азот и инертные газы. После плазменной обработки волокна пропитывались полиуретановым связующим.

Были проведены исследования по оценке влияния отрицательных температур на характеристики композиционных материалов на основе исходных и модифицированных арамидных волокон. Установлено, что снижение температуры до минус 60 °С приводит к следующим изменениям характеристик исследуемых материалов: для не модифицированных волокон получено увеличение предела прочности и модуля упругости на 10%; использование воздуха в качестве плазмообразующего газа привело к повышению предела прочности исследуемых материалов на 9%, модуля упругости на - 11% по сравнению с результатами экспериментов, проведенных при нормальных условиях. При модификации волокон азотом и инертными газами существенных изменений не наблюдалось..

Отмечено, что обработка волокон в среде азота привела к увеличению прочности и модуля упругости образцов, но практически не снизила относительную деформацию при минус 60 °С. Это особенно значимо, так как при увеличении прочности композит остается достаточно эластичным.

Показано, что модификация арамидных волокон методом низкотемпературной плазменной обработки позволяет регулировать поведение композиционных материалов на основе полиуретана при отрицательных температурах за счет изменения природы плазмообразующего газа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 18-29-18051).

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Бурдикова Т.В., Зенитова Л.А., Ившин С.С., Ившина А.А., Хубатхузин А.А.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия. E-mail: spektr@kstu.ru

Модифицирование является одним из наиболее простых и перспективных путей регулирования свойств синтетических волокон, в том числе арамидных. В частности, это касается улучшения капиллярных свойств арамидных волокон при изготовлении композиционных материалов. Наибольшее значение при этом имеет показатель смачиваемости армирующего материала компонентом матрицы. Перспективным направлением для модификации волокон и тканей является использование низкотемпературной плазменной обработки, которая включает ряд процессов, приводящих к изменению физико-химических свойств материалов, химического состава и структуры поверхностного слоя компонентов композиционного материала. Обработка низкотемпературной плазмой является экологически чистой, менее затратной по сравнению с традиционными методами химической и физической модификации полимерных материалов.

В качестве объектов исследования в работе рассмотрены арамидные волокна (АрВ) производства ОАО «КАМЕНСКВОЛОКНО». Обработку волокон проводили на плазмотроне при пониженных давлениях (18-20 Па), напряжении генератора от 900 до 1500 Вт и времени обработки 2-5 мин. После модификации волокна смачивались в пропитывающих композициях на основе полиуретана. Степень наполнения составляла ~75% масс.

Результаты испытаний показывают, что модификация АрВ позволяет регулировать характеристики наполненных полиуретановых композиций. При этом находят отражение выдвинутые гипотезы о влиянии плазменной обработки на поверхность АрВ. Зафиксировано улучшение смачиваемости

поверхности волокна. В результате аппроксимации экспериментальных данных получены зависимости, описывающие физико-механические характеристики наполненных полиуретановых систем от режимов низкотемпературной обработки. Исследования показали, что наибольшие значения прочности композиционных материалов зафиксированы у волокон, обработанных в среде азота, что говорит о роли именно азотсодержащих групп в формировании связи на границе раздела фаз.

Аномальный скачок физико-механических показателей у образцов, наполненных волокнами, модифицированных в среде аргона, при мощности высокочастотного разряда 1000 Вт обусловлен увеличением поверхности механического контакта на границе матрица-наполнитель в результате ионно-плазменной обработки.

Таким образом, на основе проведенных исследований показано, что обработка ArV на воздухе и азоте дает положительные результаты, а именно увеличение прочности на 12 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 18-29-18051).

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРЕТНЫХ СВОЙСТВ ПЕНОПОЛИЭТИЛЕНА ОТ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ И ВВЕДЕНИЯ В СОСТАВ КОМПОЗИЦИИ МЕЛКОДИСПЕРНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Гильманов И.Р., Гильманова А.Р., Галиханов М.Ф.
*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
 Казань, Россия. E-mail: gilmanov_iskander@mail.ru*

Электреты составляют особый класс материалов, являющихся источником постоянного электрического поля [1]. В последнее время наблюдается тенденция изготовления электретов на основе газонаполненных полимерных материалов, в частности, пенополиэтилена [2-3]. Рациональнее всего получать пенополиэтилен, совмещая в одном технологическом цикле процессы сшивания и вспенивания. Также, сочетая полимеры с наполнителями, мы можем получать материалы с новыми эксплуатационными свойствами.

Целью данной работы явилось нахождение взаимосвязи электретных свойств пенополиэтилена от способа его получения и содержания наполнителя.

Электретные характеристики химически-сшитого пенополиэтилена (ХППЭ) с содержанием сажи, ХППЭ без наполнителя и несшитого пенополиэтилена (НППЭ) отличаются. Так, значения эффективной поверхностной плотности зарядов составляют 1.42 мкКл/м², 1.13 мкКл/м² и 0.87 мкКл/м², напряженности электрического поля – 159.6 кВ/м, 129.7 кВ/м, 97.9 кВ/м, потенциала поверхности 2,61 кВ, 2,12 кВ и 1,26 кВ соответственно.

Изучение структуры материалов методом оптической микроскопии показало, что по сравнению с ХППЭ, НППЭ обладает бóльшим средним размером газовых ячеек (таблица 1).

Таблица 1. Средние размеры ячеек ППЭ различного состава

№	Образец	Средний размер ячеек, мм
1	НППЭ 10	1,67
2	ХППЭ 3010-Н	0,84
3	ХППЭ 3010-А	0,73

В работе также проанализированы изменения, происходящие с электретными свойствами материалов при наложении динамической нагрузки.

Взаимосвязь между улучшением электретных характеристик вспененного полиэтилена при сшивании и введении наполнителя обусловлена следующими причинами. Во-первых, увеличивается общая площадь границы раздела фаз «полимер-наполнитель», выступающая источником энергетически глубоких ловушек инжектированных носителей заряда, во-вторых – химическая сшивка и введение наполнителя увеличивают вязкость системы, что затормаживает релаксационные процессы в диэлектрике.

Литература

1. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications, – Boston–Dordrecht–London: Kluwer Acad. Publ., (2000).

2. Lou K., Cao G., You Q., Zhang X. Influence of Porosity on Polarization in Piezoelectret Films with Regular Microstructure // Applied Mechanics and Materials Vols. 117-119 (2012). pp 1235-1238.

3. Gilmanov I.R., Galikhanov M.F., Gilmanova A.R. Interrelation of electret properties of polyethylene foam from the method of cross-linking // AIP Conference Proceedings. – 2017. V/ 1886. – 020079.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАРБАМИДА НА БИОСТОЙКОСТЬ ПЛАСТИКА БЕЗ СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ СОСНОВЫХ ОПИЛОК

Ершова* А.С., Артёмов** А.В., Савиновских*** А.В.

* УГЛТУ, Екатеринбург, Россия, ** УГЛТУ, Екатеринбург, Россия,

*** УГЛТУ, Екатеринбург, Россия. E-mail: savinovskihav@m.usfeu.ru

По мнению ряда авторов [1], модификация древесины карбамидом (торговое название мочевины) связана, прежде всего, с поликонденсационными процессами карбамида, лигнина и определенной легкодоступной фракции гемицеллюлоз. В принципе взаимодействие может протекать не только с участием карбоксильных и гидроксильных групп лигнина, но и полисахаридов.

При конденсации между лигнином и карбамидом происходит реакция за счет карбонильных групп. Экспериментально доказано, что количество гидроксильных групп уменьшается с 5,6 % до 3,15%.

После обработки древесины карбамидом значительно изменяется ее состав. Увеличивается количество золы, веществ, растворимых в горячей и холодной воде и спирто-бензольной смеси. Уменьшается содержание пентозанов, а также трудно- и легкогидролизуемых полисахаридов.

При химическом взаимодействии с компонентами древесины происходит связывание 3,5 % карбамида и продуктов его термического разложения. Термообработка способствует взаимодействию карбамида, как с целлюлозой, так и с лигнином.

В условиях герметичности в присутствии воды и при температуре, карбамид разлагается на аммиак и углекислый газ. Углекислый газ в тех же условиях может образовывать уксусную кислоту, которая способствует ускорению процесса гидролитического расщепления древесины.

Карбамид оказывает на древесины не только пластифицирующее действие, но и антисептическое. При концентрации мочевины 1 % и выше заметно снижается распространение синей гнили [1].

Исходя из выше сказанного, в данной работе была поставлена цель – исследование биостойкости по отношению к почвогрунту пластика без связующего (ПБС), полученного на основе модифицированных карбамидом сосновых опилок.

Для выполнения исследования были изготовлены образцы диаметром 40 мм и толщиной 2 мм. В качестве наполнителя для получения ПБС были использованы сосновые опилки с фракционным составом 0,7-1,2 мм и абсолютной влажностью 6 %. Расход карбамида принимался – 9 % (по а.с.в.) [2].

Изготовление образцов осуществлялось методом плоского горячего прессования в герметичной пресс-форме при постоянных значениях параметров прессования: давлении – 35 МПа, температуре – 180 °С.

После кондиционирования проводилось определение физико-механических свойств по утвержденным методикам.

В таблице 1 представлены данные по физико-механическим свойствам ПБС на основе пресс-материала, подверженного модификации карбамидом. Параллельно были определены физико-механические свойства у образцов, не подвергнутых модификации (контроль).

Таблица 1. Физико-механические свойства ПБС

Физико-механические свойства	ПБС	
	сосновые опилки (контроль)	сосновые опилки + карбамид
Плотность, кг/м ³	1020	1110
Модуль упругости при изгибе, МПа	2860	3620
Твердость, МПа	22	24
Водопоглощение за 24 часа, %	68	52
Разбухание по толщине за 24 часа, %	7,6	7,2

Оценка биостойкости материалов на основе ПБС проводилась по изменению массы образцов при экспозиции их в почвогрунте. В качестве почвогрунта был принят грунт для рассады (ТУ 0392-001-59264059-03).

Время выдержки образцов в грунте при комнатной температуре (20±2 °С) и средней влажности грунта 40 % составило 90 сут (7, 14, 21, 30, 60, 90 сут).

На рисунке 1 представлена зависимость изменение потери массы образцами ПБС при экспозиции в почвогрунте в течение 90 сут.

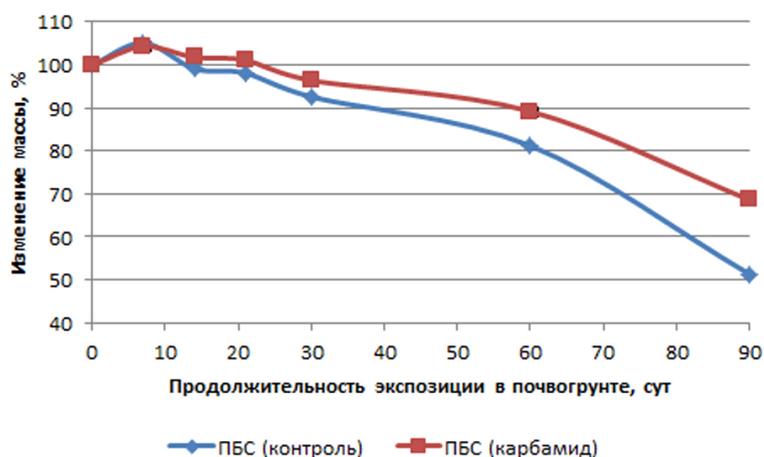


Рисунок 1. График зависимости потери массы образцами ПБС после 90 суток выдержки в почвогрунте

Использование карбамида в качестве модификатора исходного пресс-сырья в виде сосновых опилок, позволяет получать ПБС с более высокими физико-механическими свойствами. Кроме того, в процессе модификации карбамидом, образцы ПБС приобретают повышенную биостойкость по отношению к почвогрунту.

Литература

1. Базарнова Н.Г. Влияние мочевины на свойства прессованных материалов из древесины, подвергнутой гидротермической обработке / Н.Г. Базарнова, А.И. Галочкин, В.С. Крестьянников // Химия растительного сырья. – 1997. №1, С. 17-21.
2. Артёмов А.В. Исследование физико-механических свойств древесных пластиков, полученных методом экструзии / А.В. Артёмов, В.Г. Бурындин, В.В. Глухих, В.Г. Дедюхин // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. –2009. № 6. С. 101-106.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНИНА СМЕСЬЮ «ПИРИДИН - АЦЕТИЛХЛОРИД»

Жогов О.В., Андреева А.С., Ефрюшин Д.Д.

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
г. Барнаул, Россия. E-mail: dsibh@mail.ru*

Одним из перспективных методов модификации лигнина является ацилирование его наиболее реакционноспособных ОН-групп, поэтому поиск новых доступных ацилирующих систем является актуальным направлением в химии лигнина. Одной из перспективных ацилирующих систем для химической модификации технических лигнинов является смесь «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота», использование которой позволяет получать продукты со степенями превращения от 0,12 до 0,76. При этом в реакцию вступают, в основном, первичные алифатические ОН-группы [1].

С целью расширения ряда ацилирующих систем нами была предложена система «пиридин - ацетилхлорид». В процессе синтеза образуется ацилиевая соль, которая является сильным ацилирующим агентом, превосходящим по активности ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот. При этом данные соли показали высокую эффективность для ацилирования пространственно затрудненных спиртов [2]. Нами была проведена серия синтезов для получения ацилированных продуктов сульфатного лигнина по схеме, представленной на рисунке 1.

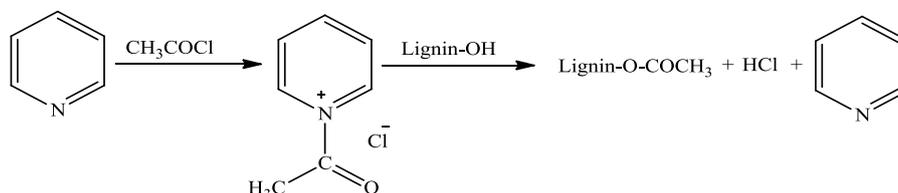


Рисунок 1. Реакция ацилирования сульфатного лигнина в среде пиридина

Для синтеза продуктов были предложены следующие условия: продолжительность от 1 до 24 часов, температура 25 °С. Повышение температуры синтеза приводило к активному испарению ацетилхлорида, что

снижало выход образования ацилиевой соли и снижению эффективности процесса. Полученные продукты высаживали в воду и промывали дистиллированной водой на фильтре Шотта, после чего высушивали до воздушно-сухого состояния. Итоговый продукт представляет собой порошок от темно-коричневого до кремового цвета.

Ацилированный сульфатный лигнин исследовали методом химического анализа, установили содержание связанной уксусной кислоты и количество прореагировавших ОН-групп (таблица 1). Также было установлено, что в исходном сульфатном лигнине содержится 10,4 % ОН-групп (алифатических и фенольных). Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что даже при относительно небольшой продолжительности синтеза (1-3 часа) в реакцию ацилирования вступают фактически все ОН-группы лигнина, а увеличение времени синтеза свыше 4 часов нецелесообразно, т.к. дальнейший рост связанной карбоновой кислоты находится в пределах погрешности.

Исходя из количества прореагировавших ОН-групп можно предположить, что возможен параллельный процесс деметоксилирования, из-за чего фактическое количество связанной кислоты не совпадает с теоретическим. Однако, это предположение требует более глубоких исследований.

Таблица 1. Результаты анализа ацилированного сульфатного лигнина (время синтеза – 1-24 ч, температура 25 °С)

Продолжительность синтеза, ч	Количество связанной карбоновой кислоты, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %
1	31,2 ± 0,5	11,3 ± 0,3
2	35,5 ± 0,5	13,4 ± 0,3
3	36,2 ± 0,5	13,7 ± 0,3
4	36,7 ± 0,5	14,0 ± 0,3
5	37,2 ± 0,5	14,3 ± 0,3
24	37,4 ± 0,5	14,4 ± 0,3

Анализ продуктов методом ИК-спектроскопии показал, что в области 3600-3000 см⁻¹ наблюдается снижение интенсивности пропускания и изменение симметрии полосы поглощения (валентное колебание ОН-групп). В области

1740 см⁻¹ наблюдается сильное увеличение интенсивности полос (валентные колебания группы С=О остатка карбоновой кислоты в сложноэфирной связи), что свидетельствует о большом количестве ацетильных групп в исследуемом образце.

Для оценки эффективности изученной ацилирующей смеси было произведено сравнение с ранее исследованными системами при равных условиях (продолжительность синтеза 4 часа, температура 25 °С) (таблица 2). Исходя, из полученных данных, можно сделать вывод о наибольшей эффективности изучаемой ацилирующей системы по сравнению с предлагаемыми ранее. Для достижения степени превращения как у исследуемой смеси в прочих вариантах требуется повышение температуры, продолжительности синтеза или поиска эффективного катализатора, что повышает энерго- и материалоемкость процесса.

Таблица 2. Результаты сравнительного анализа эффективности ацилирующих систем (время синтеза – 4 ч, температура 25 °С)

Ацилирующая система	Количество связанной карбоновой кислоты, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %
Ацетилхлорид - пиридин	36,7 ± 0,5	14,0 ± 0,3
Уксусная кислота – ТХ – трифторуксусная кислота	24,2 ± 0,5	7,8 ± 0,3
Уксусная кислота – ТХ – тоуол – серная кислота	11,5 ± 0,5	3,5 ± 0,1

Литература

1 Дж. Джоуль, К.Миллс, «Химия гетероциклических соединений» (Пер. с англ.) - М.: Мир, 2004.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖИДКОСТЕКЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Зиновьева Е.Г.

*ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова», г.
Чебоксары, Россия. E-mail: zinelgen@mail.ru*

Жидкое стекло (водные растворы силикатов натрия, калия или лития) и композиции на его основе нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства благодаря хорошим клеящим свойствам, отсутствию токсичных растворителей, пожаробезопасности и низкой стоимости. Например, жидкое стекло успешно используется для изготовления кислото- и гидроупорного бетона, огнеупорных красок, электродов, пропитки тканей и т.д.

Применение жидкого стекла в чистом виде ограничено, поскольку после его высыхания образуются хрупкие, водонестойкие покрытия. Решением данной проблемы является модификация жидкостекляного связующего. Однако, жидкое стекло является очень «капризным» материалом в виду того, что его очень трудно с чем-либо совместить. Добавки модификаторов, как правило, вызывают коагуляцию, гелеобразование и/или расслоение, что приводит к потере ценных эксплуатационных свойств жидкого стекла [1-3]. В связи с этим актуальным является разработка стабильных составов на основе гибридных органо-минеральных связующих – жидкостекляного и олигомерно-полимерной природы. Предлагаемое нами решение позволит совместить в одной композиции все преимущества обоих видов связующих, т.е. получить недорогие составы с высоким уровнем эксплуатационных характеристик. Кроме того, при грамотно подобранных соотношении компонентов и условиях синтеза можно, на наш взгляд, добиться дополнительного повышения прочности клеевых покрытий за счет образования наноструктурированных кремнезоль в органической полимерной матрице.

Разрабатываемые модифицированные композиции могут применяться в строительстве, промышленности и в быту в качестве клея, краски, добавки к

цементам для повышения их прочностных характеристик, водо- и атмосферостойкости.

Литература

1. Зиновьева Е.Г., Плотников В.В. Каталитические реакции с участием металлокомплексных катализаторов и их систем. // Сб. научных трудов региональной конференции по фундаментальной и прикладной химии «Химия-XXI век», электронное научное издание. Ижевск: изд-во УдмГУ. 2019. С.55-56.

2. Алексеев Н.Э., Тарасов И.С., Хакимова И.И., Зиновьева Е.Г., Плотников В.В., Ибрагимов М.А. Экологически безопасные краски. // Сб. материалов VIII Всерос. конф. «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». Чебоксары: изд-во Чуваш. ун-та. 2020. С. 7.

3. Алексеев Н.Э., Тарасов И.С., Хакимова И.И., Зиновьева Е.Г., Плотников В.В. Перспективы применения жидкого стекла. // Сборник материалов XV межд. молодежной научной конф. по естественно-научным и техническим дисциплинам «Научному прогрессу – творчество молодых». Йошкар-Ола: Поволжский государст. технологич. университет, 2020. Ч. 1. С.146-148.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН

Кожевникова И.Н, Закирова Л.Ю., Шишкина Н.Н., Ефимова А.Р.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» г. Казань, Россия. E-mail: nshugurova@rambler.ru

Известно, что работоспособность композиционных конструкционных резиновых материалов напрямую зависит от прочности связи между металлом и полимером. В качестве промоторов адгезии резины к металлу чаще всего используются системы на основе органических солей металлов переменной валентности, системы на основе кремнекислотных наполнителей и др. [1]. Несмотря на большое количество существующих добавок, вопросы разработки новых промоторов, способных повысить адгезию резин к металлокорду являются актуальными.

Цель данной работы было определить влияние между размером частиц и электрокинетическим потенциалом блокированных изоцианатов: 2-изоцианато-4-фенилкарбамидотолуола (ИФКТ) и 2-фенилкарбамидотолуола (ДФКТ) на адгезионные характеристики резиновых смесей на основе СКИ-3.

Средний размер частиц синтезированных добавок определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano-ZS [2].

Были определены размеры частиц блокированных изоцианатов -2-фенилкарбамидотолуола и 2,4-дифенилкарбамидотолуола, структура которых была идентифицирована ранее [3]. Диапазон размера частиц (r) ИФКТ составляет от 255 до 531 нм, при этом фракция 295...458 нм обеспечивает 63 % относительной интенсивности света (рис.1). Диапазон размера частиц ДФКТ составляет от 342 до 1281 нм, на фракцию 531...825 нм приходится более 54 % совокупной величины показателя.

Далее определяли электрокинетический потенциал синтезированных продуктов. Величина электрокинетического потенциала (ζ) для ДФКТ составила минус 25 мВ, а для ИФКТ – минус 9 мВ. Полученные результаты

электрокинетического потенциала невелики, данные находятся в интервале от 0 до минус 30 мВ. Дзета-потенциал ИФКТ в 2,5 раза меньше, чем уДФКТ, но не превышает 30 мВ.

Далее синтезированные карбамиды вводили в резиновые смеси на основе СКИ-3, по стандартной рецептуре. Были получены несколько образцов резин на основе СКИ-3 с содержаниемДФКТ и ИФКТ от 0,1 до 1,2 мас.ч. на 100 масс.ч. каучука и испытаны на адгезию к латунированному металлокорду Н-методом.

Для сравнения результатов была приготовлена стандартная резиновая смесь с промышленным промотором Манобондом 680С, адгезия к металлокорду составила 23 кг. Зависимость адгезионной прочности полученных резиновых смесей имеет экстремальный характер, с максимумом при дозировке обоих карбамидов равной 0,8 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Синтезированные добавки повышают адгезию с 23 кг до 25 кг дляДФКТ и в 1,5 раза – до 40 кг для ИФКТ. Полученные адгезионные характеристики показывают, что лучшей добавкой является ИФКТ.

Таким образом, в ходе проведенных исследований выявлено повышение адгезионной прочности к металлокорду резиновых смесей с добавками, в частности в 1,5 раза для 2-изоцианато-4-фенилкарбамидотолуола. Полученные результаты свидетельствуют о том, что чем больше значение электрокинетического потенциала добавки, а средний размер частиц приближен к 300 нм, тем лучше добавка распределяется в резиновой смеси и увеличивает адгезионную прочность к металлокорду.

Литература

1. Кротова, О.А. Особенности адгезионных свойств резинометаллокордных систем с модифицированными кремнекислотными наполнителями/ О.А. Кротова, А.В. Касперович, Ж.С. Шашок, Е.Э. Потапов, С.В. Резниченко // Каучук и резина. – 2016. – № 4. – С. 28-33.

2. M. Kaszuba, D. McKnight, M. T. Connah, F.K. McNeil-Watson, U. Nobbmann. Измерение размеров частиц в субнанометром диапазоне методом динамического светорассеяния SpringerScience, 2007.

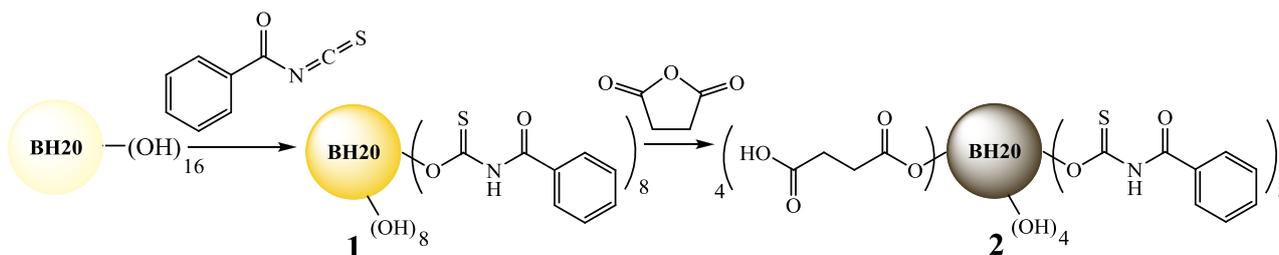
3. Азнабаев, Р.Н. Синтез 2,4-дифенилкарбамидотолуола и его использование для модификации резин/ Р.Н. Азнабаев, Н.Н. Шишкина, Л.Ю. Закирова, М.Э. Закиров// Бутлеровские сообщения. – 2016. – т. 48. – №12. – С.133-136.

НОВЫЙ ГИБРИДНЫЙ АДсорбЕНТ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТАМОДИФИЦИРОВАННОГО ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫМ ПОЛИЭФИРОМ

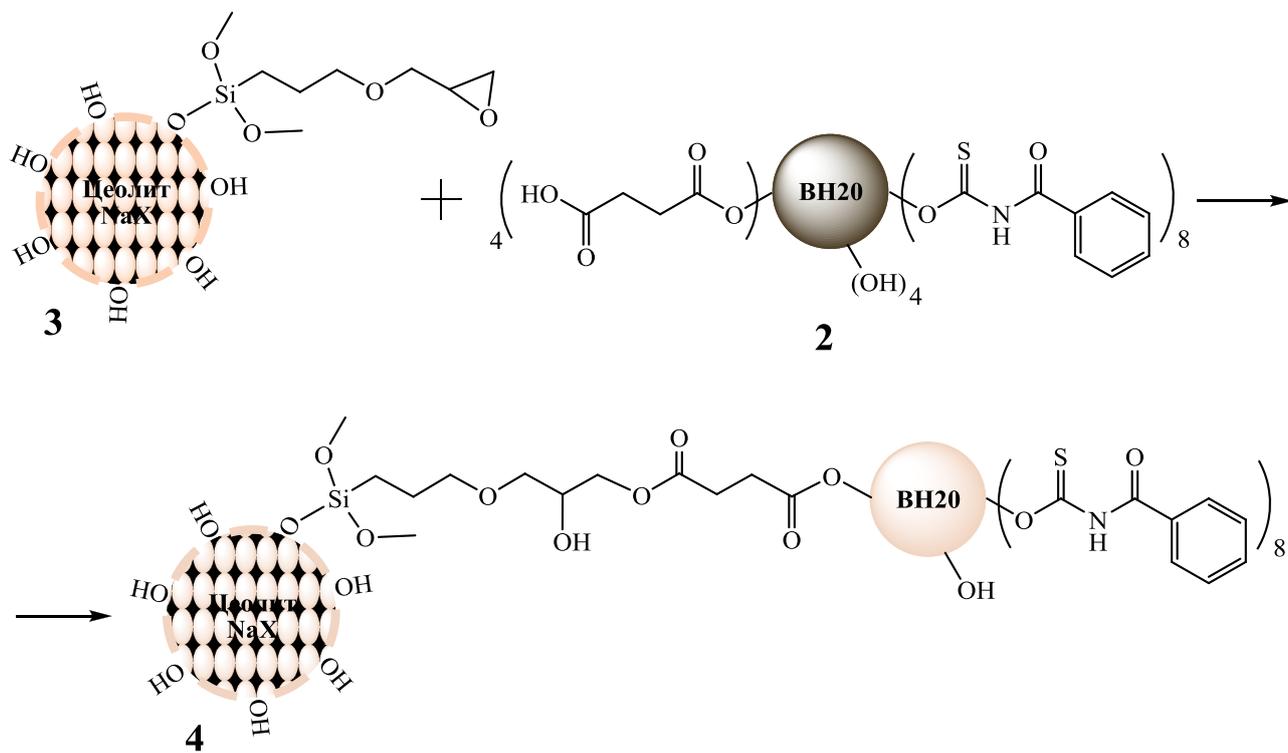
Максимов А.Ф., Жукова А.А., Кудряшова Д.А., Пивнева Я.В.,
Горшкова Ю.С., Вагапова А.И., Кутырев Г.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия. E-mail: maximov1994aleksey1221@yandex.ru*

Получен новый полидентатный адсорбент на основе цеолита марки NaX, модифицированного гиперразветвленным полиэфиром, содержащим концевые бензоилтиокарбаматные группы. Синтез гиперразветвленного полиэфирополибензоилтиокарбаматна, осуществлен реакцией присоединения бензоилизотиоцианата к гиперразветвленному полиэфирополиолу «BoltornH20», содержащему 16 концевых гидроксильных групп. Метод ЯМР ^1H спектроскопии установлено, что продукт **1** содержит 8 бензоилтиокарбаматных групп. На второй стадии проведена реакция соединения **1** с янтарным ангидридом, для введения в полимер кислотных групп. Методом потенциометрического титрования установлено, что продукт **2** содержит 4 сукцинатные группы.



Цеолит, предварительно обработанный раствором гидроксида натрия, далее модифицировали 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом. Методом потенциометрического титрования определена степень эпоксисилилирования цеолита. Гибридный адсорбент **4** синтезирована реакцией цеолита **3** с полимерным адсорбентом **2**.



На основе модифицированного цеолита **4** получены комплексы с ионами Cu(II)**5** и Co(II)**6**. Методом электронной спектроскопии установлены, адсорбционная емкость гибридного адсорбента и условия десорбции металлокомплексов.

СИНТЕЗ ПРОПИОНИЛХИТИНА И ЕГО ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОН ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Осипова Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26,
Россия. E-mail: katyaossipova@mail.ru*

Хитин есть линейный полисахарид, состоящий из 1,4- β -связанного N-ацетил-D-глюкозамина, обладающий иммунологической и антибактериальной активностью. Хитиновые волокна или их композиты с другими полимерами перспективны для дизайна в биотканевой инженерии, поскольку волокна хитина являются прочными, нетоксичными, не вызывают воспаления и деструкции биотканей [1].

Несмотря на объемы производства, хитин остается недоиспользуемым ресурсом, по сравнению с хитозаном, из-за его плохой растворимости [1]. Это является следствием его надмолекулярной структуры, образованной большим количеством меж- и внутримолекулярных водородных связей. Хитин растворяется лишь в нескольких растворителях, таких как диметилацетамид, ионные жидкости и др. Почти все они являются токсичными или дорогими, что делает их неудобными для промышленности. Для улучшения растворимости хитина можно использовать ацилирование. Так хитин пропионат уже растворим в ряде определенных растворителей.

Целью работы являлось получение растворимой формы производного хитина (*пропионилхитина*), материала перспективного для изготовления биополимерных матриц, и осуществление его электроформования для получения волокон субмикронного диаметра.

В работе использовали хитин компании «BioLogHerpe», и N,N-диметилацетамид, пропионовый ангидрид (97%). Спектры ^{13}C CP-MAS ЯМР сняты на спектрометре BrukerAVANCEII-500 WB (Германия). Электроформование производили с помощью прибора NanoSpiderNSLab 500

(Elmarco, Чехия). Атомно-силовую микроскопию проводили на сканирующем зондовом микроскопе «Смена» (NT-MDT, Зеленоград, Россия).

Синтез пропионилхитина и ЯМР диагностика. Хитин подвергался модификации пропионовым ангидридом в присутствии хлорной кислоты по методике [2] в соответствии со схемой 1.

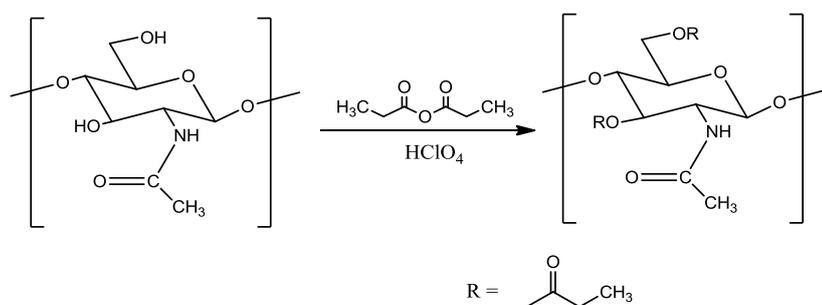


Схема 1. Получение пропионилхитина

Пропионовый ангидрид и хлорную кислоту (70%) предварительно охлаждали до 4°C. Порцию кислоты добавляли в пропионовый ангидрид, что сопровождалось изменением окраски раствора, и далее добавлялся хитин. Соотношение компонент смеси подбиралось оптимальным. Смесь охлаждали на ледяной бане и далее перемешивали в течение 2.5 часов. Для гидролиза непрореагировавшего пропионового ангидрида добавляли немного 7%-уксусной кислоты к смеси. Конечный продукт очищали диализом в течение 3-х суток, и высушивали лиофильно.

С конечного сухого продукта снят ЯМР ^{13}C СР-МАС спектр и определена степень замещения ~ 1.0 , по которой сделан вывод о прохождении реакции пропионилирования. Сигналы химического сдвига в полосе 53-105 ppm отвечают за 6 базовых атомов C в элементарном звене. Сигнал метильного углерода (-CH₃) ацетамидной группы расположен при 23 ppm, сигнал ~ 175 ppm отвечает за карбонильный атом углерода ацетильной группы хитина. Признаки присоединения заместителя - появление сигналов атомов C пропионильных групп: метиленового (-CH₂) при ~ 27 ppm и метильного (-CH₃) при ~ 9 ppm. Все

это подтверждает, что реакция модификации для нерегенерированного хитина проходит в присутствии хлорной кислоты.

Растворимость пропионилхитина. Полученный пропионилхитин хорошо растворялся в бинарных спирто-водных растворах с разным соотношением этанол/вода (от 90:10 до 50:50) при комнатной температуре в течении нескольких дней. При этом он нерастворим ни в этаноле, ни в воде по отдельности. Наилучшая растворимость была достигнута в растворе этанол/вода 70:30. Это возможно связано с тем, что образование гидратных оболочек вокруг С=О групп полимерных боковых сложноэфирных групп и взаимодействие последующих гидратных оболочек с молекулами этанола посредством водородных связей приводят к усилению растворимости для некоторых сложных эфиров полимеров в смеси этанол / вода.

Формование волокон пропионилхитина. Формование проводили с использованием прибора бескапиллярного электроформования с капельным электродом. Для формования использовали 2.5% раствор пропионилхитина в спирто-водной смеси 1:1, а для облегчения хода процесса добавляли ПЭО (10% относительно пропионилхитина). Найдены оптимальные электрофизические условия, обеспечивающие получение тонких протяженных волокон. Волокна собирали на поверхность свежесколотой слюды. Депозиты из этих волокон изучены методом атомно-силовой микроскопии (топология расположение на подложке и высотный рельеф). Они имеют диаметр до 1 мкм, а в ряде случаев и до 0.3 мкм, и достаточно неравномерны по толщине, и по структуре, что может быть вызвано разрушением структуры при неравномерном испарении растворителя.

Литература

1. Shamshina J. L., Berton P., Rogers R. D. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. V. 7. No. 7. P. 6444.
2. Zhong T. et al. // *Journal of Cleaner Production*. 2020. V. 250. P. 119458.

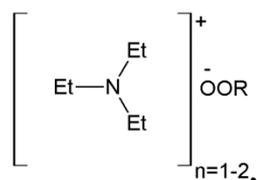
ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ СИЛИЛИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Хайруллина И.Н., Табачков А.А., Зенитова Л.А.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г. Казань, Россия. E-mail: ntc.gadelshina@mail.ru*

Для отверждения силилированных полиуретановых олигомеров (СПУ) наиболее применяемыми являются оловосодержащие и основные катализаторы [1, 2, 3].

Также, катализаторами холодного отверждения силиконовых каучуков и композиций являются растворы оловоорганических соединений, аминосилана и активных добавок алкилалкоксисиланов, а также оловоорганических соединений в тетраэтоксисилане (ТЭОС) (Гост 38.303-04-05-90).

Для отверждения СПУ применялись органические кислоты, в качестве одного из компонентов катализаторов отверждения [4]. В работе были предложены латентные катализаторы, которые обладают как основными, так и кислотными свойствами общей формулы:



где n – основность кислот, R – углеводородный радикал.

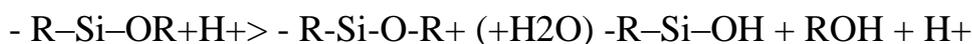
Комплексы существуют в виде ионных пар. При отверждении полимера вода участвует в электрофильной сольватации ионной пары: амин-кислота, в результате чего происходит протонирование основания по мере поступления воды в систему.

Причем катализатор позволяет одновременно регулировать скорость гидролиза алкоксильных групп и взаимодействие полученных силанольных групп.

При сшивании полимера протекает гидролиз алкоксисилановых групп с последующей конденсацией. Известно, что при кислотном катализе гидролиз

протекает гораздо быстрее, чем конденсация. Это приводит к образованию трехмерной сетки, через взаимодействие остаточных силанольных групп.

Механизм действия кислотного катализа следующий [3]:



В случае использования основного катализатора, гидролиз протекает очень медленно и является лимитирующей стадией скорости отверждения. Полученная трехмерная сетка не имеет остаточных силанольных групп, что обуславливает более высокую степень конденсации.

В данной работе было исследовано применение различных карбоновых кислот и исследование их активности на отверждение СПУ. Из одноосновных кислот были опробованы: уксусная, пропионовая, масляная, пальмитиновая, стеариновая; из двухосновных: щавелевая, цитраконовая, глутаровая, адипиновая, азелаиновая, себациновая; из трехосновных – лимонная кислота.

Активность кислот - как катализатора для отверждения исследовалась на примере СПУ на основе простых полиэфиров с молекулярной массой 4500 производства ПАО «Нижекамскнефтехим», 2,4 – толуилендиизоцианата марки «Desmodur T-100 SP», силаны: метилкарбомат-триметоксисилан марки «Geniosil XL 63» и винилтриметоксисилан производства ООО «Пента-91», пластификатор диоктилсебацинат производства ООО «Полиэфир».

Оценка отверждения СПУ-композиции определялась по времени образования поверхностной пленки по ГОСТ Р 54586-2011. СПУ-композицию наносили на ровную поверхность и через каждые 5 минут проверяли образование пленки, касаясь кончиком простого карандаша поверхности СПУ-композиции. Промежуток времени от нанесения до того момента, когда СПУ-композиция не оставляет следов на поверхности грифеля карандаша является временем отверждения СПУ-композиции.

В результате исследования было установлено, что одноосновные карбоновые кислоты не отверждают СПУ-композицию, такие двухосновные кислоты как щавелевая и цитраконовая - отверждают довольно быстро.

Активность кислот зависит от удаления карбоксильных групп друг от друга, которые являются акцепторами друг для друга. Чем ближе карбоксильные группы, тем выше активность кислот и меньше времени требуется для образования поверхностной пленки. Также, довольно быстро отверждается СПУ-композиция, содержащая в качестве катализатора лимонную кислоту.

Предполагалось, что наличие третьей карбоксильной группы уменьшит время отверждения СПУ, но выявлено, что лимонная кислота отверждает медленнее двухосновной щавелевой кислоты, но быстрее остальных двухосновных кислот, расположенных в ряду.

Таблица 1. Время отверждения СПУ-композиции.

Кислоты	Время отверждения, мин.
Щавелевая	50
Лимонная	90
Цитраконовая	120
Глутаровая	360
Адипиновая	480
Азелаиновая	590
Себациновая	720

Литература

1. Rekondo, A. Characterization of silanized poly(ether-urethane) hybrid systems using thermogravimetric analysis (TG)/ A. Rekondo, L. Irusta, M.J. Fernandez-Berridi // J Thermal Analysis and Calorimetry 101. – 2010. – с. 331-337.

2. Шабалина, М. С. Синтез полиуретановых олигомеров и материалов на их основе: дис. канд. техн. наук : 05.17.06 / Шабалина Мария Сергеевна. – Казань, 2016. – 158 с.

3. Петлин, И. А. Разработка герметиков на основе силилированных уретановых олигомеров: дис. канд. техн. наук : 05.17.06 / Петлин Илья Анатольевич. – Казань, 2016. – 133 с.

4. Хайруллина И.Н. Отверждение силилированных полиуретановых олигомеров с помощью латентного катализатора / И. Н. Хайруллина, А.А. Табачков, Л.А. Зенитова // Вестник технологического университета. 2021. - Т. 24. №2. С.32.

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА И ХИТИНА

Чан И.Д.Ч., Зенитова Л.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Казань, Россия

E-mail: tydtrang@gmail.com

Повышение требований к комфортному существованию приводит к быстрому развитию технологии полимерных материалов. В тоже время в стремительно растущей тенденции загрязнения твердыми отходами одной из основных противодействий является разработка экологически чистых полимерных материалов, которые возможно многократного использования.

Пенополиуретаны (ППУ) - это один из материалов, который можно использовать повторно и который обладает превосходными механическими свойствами, обуславливающими его применение во многих областях. Однако он имеет относительно высокую стоимость, что является одним из нежелательных факторов при выборе материала. В настоящее время существует множество тенденций при разработке ППУ для устранения этого недостатка, в том числе: поиск веществ, которые могут заменить изоцианаты и полиолы при синтезе ППУ, такие как растительные масла, полиолы, полученный из биотики. Гальего продемонстрировал, что материал, который содержит две гидроксильные функциональные группы в структурной формуле, может химически взаимодействовать с изоцианатной группой с образованием уретановых связей [1].

Хитин является линейным полисахаридом, который состоит из β (1-4) связей N-ацетил-D-глюкозамина. Его структура похожа на целлюлозу, но в положении C₂ он имеет ацетамидную группу. Хитин является наиболее распространенным природным полимером, каждый год моллюски, ракообразные, насекомые, грибы, водоросли и родственные организмы производят около 100 миллиардов тонн хитина. Этот материал имеет множество преимуществ, таких как биоразлагаемость, биосовместимость, не токсичность для людей и живых организмов. Он обладает сорбционной

способностью по отношению к нефти, ионам тяжелых металлов, красителям, анионам и т. д. [2].

Было показано, что комбинация ППУ и 10% наполнители хитином (ППУ10X) дает возможность получить экономичный материал для ликвидации разливов нефти, а также очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов [2-6]. Оценка экономической выгоды показывает, что этот полимерный композиционный материал намного дешевле исходного ППУ. Кроме того, гидрофобность комбинированного материала также улучшена по сравнению с материалом без наполнителей счет.

Универсальность материалов также является одним из факторов, которые отдают предпочтение при их выборе. Очевидно, что комбинированный материал с пористой структурой (ППУ) обладает свойствами сходными со свойствами ППУ. В данной работе исследуется физические свойства комбинированного материала, полученного на основе ППУ и хитина.

Получение ППУ10X производилось по технологической схеме, описанной в работе [3]. Такие его свойства как: прочность на сжатие, остаточная деформация, эластичность выполнены по ГОСТ EN 826-2011, 18268-2017, ТУ 2254-001-70465083-3016. Водопоглощение материала определяли согласно описанию в исследовании [3].

Оценка физических свойств материалов показала, что добавление хитина в ППУ не оказало значительного влияния на его механические свойства. Показатель прочности на сжатие, остаточной деформации комбинированного материала немного выше, чем у исходного материала, а эластичность сохраняет. Эти значения для ППУ10X достигают 3,7 МПа; 19,8%; 42%, между тем как для ППУ они составляют 3,6 МПа; 13,9%; 42% соответственно. Эти различия незначительны, поэтому комбинированный материал ППУ10X можно использовать в качестве замены исходного ППУ в случаях незначительной деформации в таких сферах, как герметизация, упаковка, в электронике, в строительстве, при изготовлении мебели.

Водопоглощение материала влияет на область применения. Так в области электроники, строительства, а также изготовления мебели, материалы с низким водопоглощением являются предпочтительными. Чистый ППУ имеет высокое водопоглощение, достигающее 12,97 г/г, что является нежелательным фактором для строительства, упаковки, в электронной промышленности. Использование силикона или стеариновой кислоты гидрофобность полученного ППУ10X значительно улучшена по сравнению с ППУ без наполнителя, его водопоглощающая способность составляет 1,58 и 1,16 г/г.

Таким образом, этот полимерный композиционный материал не только применим для ликвидации нефтяных разливов или очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, но также может заменить ППУ в области строительства, упаковки, в электронике, производстве мебели и т. д.

Литература

1. Gallego R., Arteaga J.F. Isocyanate-functionalized chitin and chitosan as gelling agents of castor oil. *Molecules*. – 2013. – Т. 18. – С. 6532-6549.
2. Trang, T.Y.D., Zenitova L.A. Polymer composite material based on PUF and chitin – the sorbent of heavy metal ions. *Вестник технологического университета*. – 2021. - Т. 24. – № 1. – С. 26-31.
3. Trang, T.Y.D., Zenitova L.A. Study on the sorption capacity of the adsorbent based on PUF and chitin to remove oil spills. *IOP Conf. Series: EES, Efficient waste treatment -2018*. 337(2019).
4. Tran Y Doan Trang, Zenitova L.A. Effective treatment of oil spills by sorbent formed from chitin and polyurethane foam. *Current Applied Science and Technology* – 2020. – Т. 20. – №. 2. – С. 321-333.
5. Trang, T.Y.D., Zenitova L.A. The effectiveness of the combined sorbent based on polyurethane foam and chitin for the oil spill removal process in the various water environment. *IOP Conf. Series: MSE*. 941 (2020) 012002.

6. Trang, Y.D.T., Zenitova L.A. Eco-friendly and economical oil adsorbents based on PUF and chitin. IOP Conf. Series: EES. -2021 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 666 052070.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПЭТФ ПЛЕНОК НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ

Муратов И.И., Ефремова А.А., Зиганшин Р.Р., Гарипов Р.М.
*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия, e-mail: iskander.muratov@mail.ru*

В последнее время широко используются пленки на основе ПЭТФ, содержащие на поверхности нанослой оксида алюминия $AlOx$ [1]. Однако нанесение нанослоя $AlOx$ приводит к существенному снижению адгезии красочных слоев к пленке ПЭТФ/ $AlOx$ [2]. Для получения требуемой адгезии на пленках ПЭТФ/ $AlOx$ в основном используется праймирование поверхности различными полимерными материалами. В связи с этим актуальной задачей является изучение влияния вида поверхностной обработки на адгезионные и другие свойства, необходимые при изготовлении ламинатов.

В качестве объектов исследования в работе были использованы промышленные марки ПЭТФ пленок, используемые при производстве гибких упаковочных материалов: ПЭТФ пленка без обработки, ПЭТФ пленка с нанослоем оксида алюминия ПЭТФ/ $AlOx$, ПЭТФ пленка с нанослоем оксида алюминия марки F-PLX (Uflex, Индия). Толщина промышленных марок, исследуемых ПЭТФ пленок составляла 12 мкм. Нами предложена праймированная пленка ПЭТФ/ $AlOx$ /АП толщиной 14,5 мкм, полученная нанесением полиакриловой композиции [2] на пленку ПЭТФ/ $AlOx$ методом глубокой печати на промышленной установке Heliostar (Windmoller&Holscher, Германия), толщиной 2,5 мкм.

Энергетические поверхностные характеристики пленок определяли с помощью гониометра ЛК-1 методом «лежащей капли». Свободная поверхностная энергия (СПЭ) исследуемых пленок была определена с помощью метода Оуэнса-Вендта, согласно которому СПЭ состоит из полярной и дисперсионной составляющих [3]. Для оценки составляющих СПЭ были определены краевые углы смачивания для жидкостей с известным

поверхностным натяжением. В качестве таких жидкостей в работе использовали воду, глицерин, этиленгликоль, диметилсульфоксид, диметилформамид, α -Бромнафталин. Результаты определения СПЭ ПЭТФ пленок с различной поверхностной обработкой представлены в таблице 1.

Таблица 1. Краевые углы смачивания и СПЭ ПЭТФ пленок

Типы пленок	ПЭТФ без обработки	ПЭТФ/AlOx	ПЭТФ/AlOx/АП	ПЭТФ/AlOx F-PLX
	Среднее значение краевого угла θ , °			
Вода	56,07	40,36	73,84	62,83
Глицерин	51,02	44,72	66,76	62,19
Этиленгликоль	36,52	19,76	60,41	47,04
Диметилсульфоксид	22,91	15,43	57,27	52,88
Диметилформамид	39,09	34,92	65,87	58,98
α -Бромнафталин	7,22	0	7,17	4,34
γ^p , Дин/см	15,75	18,70	5,16	10,15
γ^d , Дин/см	33,25	33,41	31,95	29,83
СПЭ, Дин/см	49,00	52,11	37,11	39,98

Таким образом, показано, что нанесение полиакриловой композиции на пленку ПЭТФ/AlOx позволяет получать пленку со свойствами, аналогичными промышленному зарубежному аналогу. Разница между СПЭ пленок ПЭТФ/AlOx/АПи ПЭТФ/AlOxF-PLX не существенная. Поэтому ПЭТФ/AlOx пленку с предложенным нами покрытием можно использовать в многослойных упаковочных материалах.

Литература

1. M.F. Galikhanov, A.A. Guzhova, A.A. Efremova, A.I. Nazmieva, Effect of aluminum oxide coating on structural, barrier and electret properties of polyethylene terephthalate films, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 22, No. 3, pp. 1492-1496, 2015.

2. Муратов И.И., Гарипов Р.М., Ефремова А.А., Хасанов А.И. Влияние акриловых слоев на качество межслойной печати в гибких упаковочных

материалах. Полиграфия: технология, оборудование, материалы. Материалы X научно-практической конференции с международным участием. Омск, Россия, стр. 159-165, 2019.

3. Адгезия в полимерных композиционных материалах: методические указания/ Саратов: 2011 – 26 с.

СИНТЕЗ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ФЕНИЛМАЛЕИНИМИДА

Садыкова М.Л., Яковлева Д.А., Пыльчикова Ю.Ю.
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
г. Чебоксары, Россия. E-mail: pylchikova@mail.ru

Полистирол и его сополимеры обладают хорошими прочностными свойствами, прозрачностью и прекрасным внешним видом. В свою очередь, имиды малеиновой кислоты представляют собой перспективный класс органических соединений. Благодаря наличию высокоактивной двойной связи они легко полимеризуются и сополимеризуются с различными непредельными мономерами. Имидопласты на основе термореактивных малеинимидных связующих обладают технологичностью эпокси- и фенопластов, перерабатываются традиционными для реактопластов методами на обычном оборудовании.

Вышеприведенные факты, а также легкость получения малеинимидов и доступность сырья для производства свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований этого класса соединений и поиска новых сфер их применения в различных отраслях народного хозяйства [1, 2].

В связи с этим представляет интерес получение сополимеров, содержащих в своём составе наряду со звеньями стирола и N-фенилмалеинимида также звенья малеинового ангидрида, что позволит проводить модификацию сополимеров моно- и диаминами.

Сополимеризацией N-фенилмалеинимида, малеинового ангидрида и стирола в различных соотношениях в среде толуола синтезировали соответствующие тройные сополимеры. Для этого реакционную смесь выдерживали в течение суток при температуре 60-90°C. Инициатором сополимеризации служила перекись бензоила из расчёта 0,5% от массы реакционной смеси. Сополимеры были выделены из толуольного раствора в виде аморфных осадков от жёлтого до светло-жёлтого цвета.

При исследовании термомеханических кривых тройных сополимеров установлено, что при мольных соотношениях малеиновый ангидрид : N-фенилмалеинимид : стирол 1 : 1 : 2 и фенилмалеинимид : стирол 1 : 1 наблюдались более высокие температуры стеклования и текучести. Данный факт можно объяснить тем, что при данных соотношениях компонентов достигается наиболее упорядоченное расположение полимерных цепей терполимеров относительно друг друга.

Таким образом, на основе стирола, малеинового ангидрида и N-фенилмалеинимида были получены тройные сополимеры с различным содержанием мономеров. Изучены термомеханические свойства полученных сополимеров.

Литература

1. Васильева С. Ю. Разработка новых методов синтеза имидов малеиновых кислот / С. Ю. Васильева, О. А. Колямшин, Н. И. Кольцов // Вестник Чувашского ун-та. – 2000. – № 3-4. – С. 69-73.

2. Колямшин О. А. Синтез N-бутоксифенилмалеимидов / О. А. Колямшин, С. Ю. Васильева, Н. И. Кольцов // ЖОрХ. – 2001. – Т. 37. – Вып. 11. – С. 1687-1688.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ И АЛЮМИНИЯ

Аллахвердиева Х.В., Кахраманов Н.Т., Исмаилов И.А.
*Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук
Азербайджана, г.Сумгайыт, Азербайджан. E-mail: najaf1946@rambler.ru*

Совершенно очевидно, что при исследовании металлонаполненных полимерных систем необходимо было, прежде всего, исходить из понятия о том, что «подобное растворяется в подобном». С этой целью для придания полиолефину полярности, в качестве компатибилизатора использовали малеинизированный полиэтилен (ПЭМА). Важно было выяснить, как в зависимости от типа полиолефина, компатибилизатора и концентрации мелкодисперсного порошка алюминия изменяются основные физико-механические свойства композитов. С этой целью приводятся результаты исследования влияния концентрации алюминия и компатибилизатора на разрушающее напряжение, относительное удлинение, модуль упругости на изгиб, теплостойкость и ПТР композитов на основе ПЭВП и ПЭНП.

Установлено, что с увеличением концентрации алюминия от 0.5 до 30%масс. наблюдается закономерное увеличение разрушающего напряжения и модуля упругости на изгиб композитов, а относительное удлинение заметно ухудшается. В то же время, введение алюминия в состав композиции ПЭНП+ПЭМА также сопровождается возрастанием разрушающего напряжения и прочности на изгиб. Различие заключается лишь в том, что значения разрушающего напряжения, прочности на изгиб и относительного удлинения у композитов, содержащих компатибилизатор ПЭМА несколько выше, чем у немодифицированных образцов.

Сам факт возрастания разрушающего напряжения у композитов однозначно свидетельствует в пользу того, что алюминий, как наполнитель является усилителем ПЭНП. Известно, что в расплаве полимерной матрицы существуют одновременно гомогенные и гетерогенные центры зародышеобразования. Гомогенные центры образуются в результате взаимной

ориентации макроцепей в расплаве, а гетерогенные – в процессе ориентации макроцепей на развитой поверхности частиц наполнителя. Есть основание полагать, что в результате такого ориентационного эффекта прочность адгезионной связи будет усиливаться в присутствии ПЭМА. Иными словами, увеличение полярности полиэтилена в присутствии ПЭМА будет безусловным образом сказываться на увеличении адгезионной связи макроцепи на поверхности частиц алюминия. Образованные в расплаве композита центры зародышеобразования, в процессе охлаждения становятся центрами кристаллизации. Таким образом, если часть алюминия участвуют в создании центров зародышеобразования, то другая ее часть в процессе охлаждения и роста кристаллов вытесняется в межсферолитное пространство (аморфную область), блокируя конформационную подвижность «проходных» цепей. Последнее обстоятельство безусловным образом сказывается на увеличении жесткости и хрупкости образцов, сопровождающееся соответственно снижением относительного удлинения композитов в процессе одноосного растяжения.

Было установлено также, что во всех образцах с увеличением концентрации алюминия наблюдается общая тенденция к уменьшению ПТР композитов, что может быть интерпретировано возрастанием вязкости расплава. Возрастание вязкости расплава наполненных композитов можно связать с образованием на поверхности частиц алюминия «переходного монослоя», которая еще более усиливается в присутствии ПЭМА.

Вместе с тем, установлено, что с увеличением концентрации алюминия в составе ПЭМП от 0.5 до 30% масс. наблюдается повышение температуры плавления композитов от 101 до 103°C, а теплостойкость композитов возрастает от 86 до 92°C. У алюминийсодержащих композитов ПЭМП, содержащих ПЭМА теплостойкость изменяется соответственно от 88 до 97°C. Все эти факты однозначно подтверждают наше предположение об увеличении адгезионной прочности связи ПЭМА на поверхности частиц алюминия.

Аналогичным образом исследовали металлонаполненные композиты на основе ПЭВП и алюминия. Показано, что закономерность изменения разрушающего напряжения в композитах на основе ПЭВП в корне отличается от образцов, полученных на основе ПЭНП. Показано, что у немодифицированного композита (ПЭВП+Ал) повышение концентрации наполнителя сопровождается монотонным снижением разрушающего напряжения. После введения ПЭМА в состав композита наблюдается существенные различия в характере изменения разрушающего напряжения.

Таким образом, показано, что введение ПЭМА в состав композита ПЭВП+алюминий и ПЭНП+алюминий приводит к заметному повышению разрушающего напряжения, что интерпретируется улучшением процесса ориентации макроцепей полимерной матрицы и ПЭМА на поверхности частиц алюминия и повышением адгезионного взаимодействия между ними.

Рассматривается механизм формирования межсферолитного слоя в композитах на основе ПЭВП и ПЭНП. Показано, что введение компатибилизатора- ПЭМА в состав композитов характеризуется формированием монослоя на поверхности частиц алюминия, которая подтверждается данными электронно-микроскопических снимков.

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА С ПОМОЩЬЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Амерханова Г.И., Зенитова Л.А., Хацринов А. И.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), г. Казань, Республика Татарстан, Россия. E-mail: pk4282@mail.ru

Эффективным методом улучшения свойств различных материалов является их модификация. Одним из способов повышения адгезионной прочности волокнистых композиционных материалов является модификация их поверхности. Обработка в низкотемпературной плазме позволяет модифицировать тонкий поверхностный слой волокон без изменения объемных свойств волокна в целом.

Целью настоящего исследования было определение изменений, происходящих на поверхности базальтового волокна после его обработки в высокочастотном емкостном разряде пониженного давления.

Базальтовое волокно измельчалось до длины ~ 12 мкм, помещалось в мягкий контейнер из полиэтиленовой пленки и обрабатывалось при постоянных параметрах: расход газа $g=0,04$ г/с, давление в камере $p=20$ Па, $W=1,5$ кВт, время обработки 10 мин, плазмообразующий газ аргон.

Далее исследовалась морфология поверхности волокна и его элементный состав методом сканирующей электронной микроскопии и встроенного в камеру микроскопа элементного микроанализатора (ЭДС). СЭМ изображения получены как в режиме низкого вакуума (30 Па), так и в условиях высокого вакуума (10^{-3} Па) с использованием низкого ускоряющего напряжения (1 кВ).

В режиме низкого вакуума использовался BSE детектор, который регистрирует отражённые электроны с энергией >50 эВ. На этих изображениях, фазового контраста не обнаружено.

В режиме высокого вакуума использовался SE детектор, который регистрирует вторичные электроны с энергией <50 эВ.

На этих изображениях наблюдаются особенности морфологии. Необработанное базальтовое волокно относительно гладкое. После плазменной обработки на поверхности волокон появляются шероховатые полосы вдоль базальтового волокна, что увеличивает площадь контакта полимерной матрицы с армирующим наполнителем. Вероятно, что это обстоятельство способствует повышению прочностных свойств, при использовании плазмообработанного базальтового волокна в качестве армирующего наполнителя для получения наполненных литевых полиуретанов.

Работа выполнена с помощью финансовой поддержки гранта РФФИ(№ проекта 18-29-18051)

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ АРМИРОВАННЫЕ СКРОРЛУПОЙ АРАХИСА

Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т.

Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук

Азербайджана, г. Сумгайыт, Азербайджан

E-mail: arzumanova-nushaba@rambler.ru

В настоящее время внимание общественности уделяется экологически чистым композитным материалам, приготовленным из натуральных наполнителей и полимерных материалов. Лигноцеллюлозные наполнители рассматриваются как научные и технологические инновации в области новых материалов, подчеркивая важность применения агроотходов в качестве сырья. Добавление натурального наполнителя в композитный материал, т.е. повторное использование и утилизация агроотходов может минимизировать экологические проблемы, связанные с их накоплением.

В последнее время, за исключением волокнистых натуральных наполнителей, большое внимание уделяется включению дисперсных сельскохозяйственных отходов в полимерную матрицу. В связи с этим отходы лигноцеллюлозных растений, такие как скорлупа, шелуха и стебли агрокультур могут быть использованы не только в качестве источника биомассы, но и в качестве недорогих дисперсных наполнителей для полимерных композитов после специальной обработки. Из ряда агрокультур у которых скорлупа используется в качестве натурального наполнителя можно выделить разные орехи. Ореховые скорлупы часто используются в относительно недорогих применениях, таких как компосты, мульчи, удобрения и корма для животных. В последнее время изучается их возможное применение в качестве наполнителей полимерных композитов. Причины использования этих материалов в качестве наполнителей включают в себя их более низкую удельную плотность относительно минеральных наполнителей, устойчивость, биоразлагаемость и отсутствие токсичности, что делает их более экологически безопасными с точки зрения утилизации.

Арахис (лат. *Arachis hypogaea*) является одной из основных пищевых культур в мире (рисунок 1). Арахис способен производить скорлупу с большими объемами. Усилия по поиску утилизации этих отходов привели в основном к малоценным или ограниченным применениям. В связи с этим арахисовая скорлупа представляется интересным кандидатом благодаря своему химическому составу. Химический состав скорлупы арахиса состоит из целлюлозы – 35.7%, гемицеллюлозы – 18.7%, микрофибрилл лигнина – 30.2%, белка – 8.2%, углеводов – 2.5% и золы – 4.7%.



Рисунок 1. Фотографии растения арахиса (а), скорлупы арахиса(б) и порошка скорлупы арахиса (в)

Полиэтиленвысокой плотности (ПЭВП) марки НН 0963 МО, использованная в этом исследовании, был предоставлен компанией SOCAR PolymerLLC, Сумгайыт, Азербайджан. Он имеет плотность 0.963 г/см^3 и индекс текучести расплава 9г/10 мин ($190^\circ\text{C}/2.16 \text{ кг}$). Агроотход, используемый в качестве армирующего наполнителя, скорлупа арахиса был получен на местном рынке. Концентрация скорлупы арахиса в композитах варьировалась в пределах от 5 до 30 масс%.

Концентрация наполнителя и межфазная адгезия в границе раздела наполнитель/матрица являются основными факторами, которые влияют на механические свойства армированных волокнами композитов. Качество межфазной адгезии зависит от ряда факторов, таких как природа наполнителя и полимера, аспектное соотношение наполнителя, метод обработки и т.д.

На рисунке 2 представлено влияние концентрации наполнителя на прочность при растяжении и относительное удлинение композитов на основе ПЭВП и скорлупы арахиса.

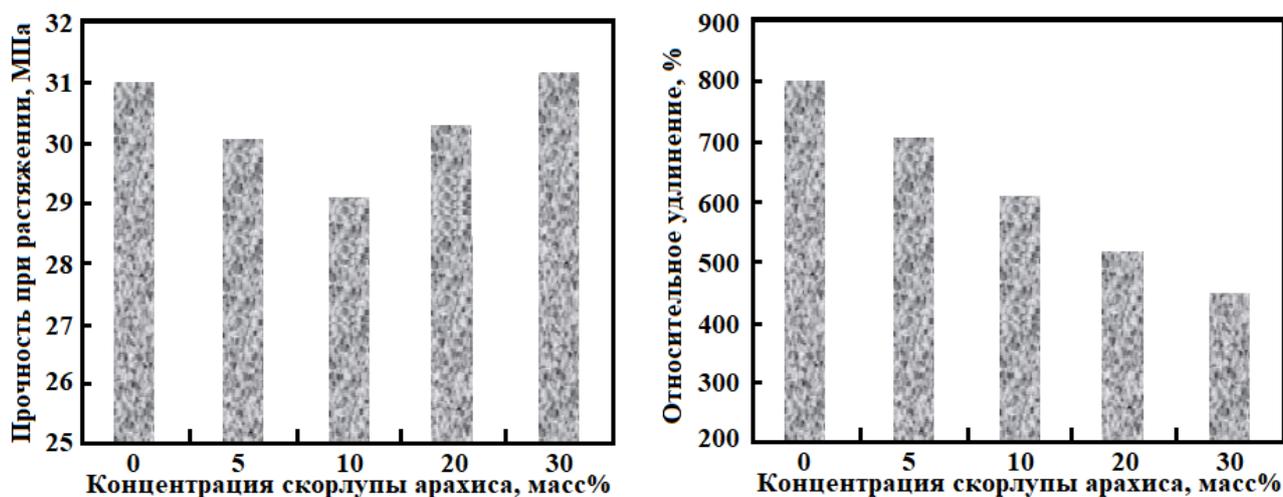


Рисунок 2. Влияние концентрации наполнителя на прочность при растяжении и относительное удлинение композитов ПЭВП/скорлупа арахиса

Как видно из рисунка с введением натурального наполнителя наблюдается тенденция к снижению прочности при растяжения. Однако при введении 30 масс% скорлупы арахиса значение прочности при растяжении остается в пределе значения исходного ПЭВП. Относительное удлинение уменьшается при введении натурального наполнителя. Скорее всего, это связано с более высокой степенью кристалличности полимерной матрицы. А также при введении лигноцеллюлозных волокон, главным образом в случае богатых лигнином и гемицеллюлозой, слегка увеличивается степень кристалличности композитов.

Обобщая можно сказать, что была оценена возможность использования арахисовой скорлупы в качестве натуральных наполнителей в композиционных материалах и наполнитель имеет тенденцию открывать новый путь применения в превращении агроотходов в полезные ресурсы в пластмассовой промышленности.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЗАЛИВОЧНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ

И.Н. Андрюхова, М.В. Кузьмин
*ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет
им. И.Н. Ульянова» г. Чебоксары, Россия. E-mail: office@chuvsu.ru*

Аннотация: Синтезированы полиуретановые композиции с использованием касторового масла, простых полиэфиров и полиизоцианата.

Ключевые слова: заливочные компаунды, ароматический полиизоцианат, касторовое масло, простой полиэфир, , полиуретаны, электроизоляция.

Существующий спрос на заливочные компаунды для электрической изоляции и упрочнения узлов и агрегатов высоковольтного оборудования, регуляторов давления, металлургии трансформаторов, для герметизации и защиты компонентов электронного оборудования от влаги и механических повреждений диктует новые требования к используемым материалам, поэтому разработка и реализация высококачественных композитных материалов на основе полимерных связующих, надежно работающих в экстремальных условиях, является актуальной задачей [1].

В настоящее время для этих целей широко используют материалы на основе эпоксидных олигомеров, обладающих механической прочностью, твердостью химической, высокими диэлектрическими свойствами после упрочнения, небольшим снижением, большой адгезией к металлу, стеклу, дереву и некоторым другим материалам. Однако составы на основе эпоксидных смол являются очень хрупкими, их невозможно использовать при экстремально низких температурах в условиях крайнего Севера, Арктики. В свою очередь уретановые смолы имеют хорошие электроизоляционные и физико-механические свойства, высокую прочность и эластичность, химически стойкие к действию воды, а также за счет легкой обработки продуктов уретановые смолы чаще стали использовать в электротехнической промышленности

В большинстве случаев, полиуретановые смолы используются в виде заливочных компаундов. Компаунды состоят из полиэфира, наполнителя, пластификатора, редко из разбавителя и отвердителя. Заливочные компаунды, к которым предъявляются требования (высокая механическая прочность, вязкость, обеспечивающая хорошее заполнение объема, малое водопоглощение и хорошие диэлектрические свойства в широком диапазоне температур), составляются обычно с наполнителями. В качестве наполнителей используются слюда, стекловолокно, асбест, кварц, тальк, портланд-цемент, каолин. Наполнители снижают коэффициент линейного расширения и в 2—3 раза увеличивают коэффициент теплопроводности [2].

Полиуретановые составы получали двухстадийным способом взаимодействием компонента А с компонентом Б. При этом компоненты готовили заранее. Компонент А готовили смешением касторового масла и простой полиэфир 1010 . Компонент Б представляет собой ароматический полиизоцианат. Составы полиуретановых композиций получали смешением компонента А и Б при определенном соотношении и отверждали при комнатной температуре [3].

Содержание простого полиэфира и касторового масла мы оставляли постоянным, а содержание полиизоцианата изменяли от 40 до 10. Оптимальным временем отверждения считается 6-7 минут.

Таким образом, нами синтезированы полиуретановые композиции с использованием простых полиэфиров и полиизоцианата, изучены их свойства и выявлены оптимальные составы.

Литература

1. Волкова Е.Р., Астафьева С.А., Макарова М.А., Терешатов В.В. Высокопрочные, нехрупкие при низких температурах конструкционные полиуретаны // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2015. № 6 (77). Часть I. С. 21-23.

2. Галиханова Э.А., Короткая В.С., Струтинская Д.Б., Имескенов Т.Л. Применение технологии склеивания полиуретановых материалов с металлической поверхностью // Синергия наук. 2016. № 6. – С. 515 – 521.

3. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов./ Пер. с англ. – М.: Химия, 1968. – с. 11 – 12 (470 с.).

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА
ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С α -ОЛЕФИНАМИ И
КЛИНОПТИЛОЛИТА

Байрамова И.В., Кахраманов Н.Т., Аллахвердиева Х.В., Намазлы У.В.
*Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук
Азербайджана, г.Сумгайыт, Азербайджан. E-mail: najaf1946@rambler.ru*

В данной работе рассматриваются основные физико-механические свойства нанокompозитов в зависимости от концентрации и дисперсности частиц клиноптилолита (КТЛ) в составе сополимера этилена с бутиленом (СЭБ) и сополимера этилена с гексеном (СЭГ). Важно было предопределить оптимальные концентрации наночастиц и дисперсных частиц КТЛ, а также различных структурообразующих реагентов, при которых достигаются наиболее высокие прочностные, теплофизические и технологические свойства композитов. Принимая во внимание, что исследуемым объектам в литературе уделено весьма недостаточное внимание, считали необходимым более подробно остановиться на комплексном подходе к оценке структурных особенностей и свойств композитов на их основе. Концентрацию КТЛ в составе полиолефинов варьировали в пределах 1-20%масс. Были исследованы такие физико-механические свойства нанокompозитов, как разрушающее напряжение, относительное удлинение, модуль упругости на изгиб, показатель текучести расплава (ПТР) и теплостойкость. Было установлено, что независимо от типа полимерной матрицы наиболее высокие значения разрушающего напряжения достигаются в нанокompозитах с 5.0%масс. содержанием КТЛ. наночастиц в составе сополимеров наблюдается монотонное возрастание теплостойкости и модуля упругости при изгибе. Повышение теплостойкости можно интерпретировать тем, что происходит упрочнение надмолекулярной структуры нанокompозитов в результате образования мелкосферлитных кристаллических образований. Появление такой надмолекулярной организации в структуре связано с тем, что в нанокompозитах наряду с гомогенными центрами зародышеобразования формируются гетерогенные центры с участием

наночастиц. Формирование кристаллических структур одновременно на двух центрах зародышеобразования приводит к спонтанному росту числа мелкосферолитных образований. Часть наночастиц вытесняется в межсферолитную область, создавая определенные затруднения для термофлуктуационного распада надмолекулярной структуры, что в конечном итоге приводит к повышению теплостойкости нанокомпозитов. При оценке модуля упругости на изгиб наблюдается несколько иная картина, заключающаяся в непрерывном росте величины этого показателя с увеличением концентрации КТЛ. Наиболее резкое снижение относительного удлинения начинается при 5.0%масс. содержании наполнителя. Это обстоятельство имеет важное значение, так как еще раз подтверждает мысль о том, что для наночастиц КТЛ максимальный эффект в прочностных показателях СЭБ и СЭГ достигается при его концентрации не превышающей 5.0%масс.

Другой немаловажный момент заключается в том, что и в рассматриваемых нанокомпозитах ПТР возрастает с увеличением концентрации КТЛ. Только при 20%масс. содержании наблюдается некоторое снижение ПТР, оставаясь при этом выше текучести расплава исходных этиленовых сополимеров СЭБ и СЭГ. Как мы уже отмечали ранее, это связано с тем, что подобно другим природным минералам и КТЛ содержит в своем составе наноглину, который характеризуется слоистой структурой. В процессе термомеханического смешения на вальцах или экструдере макроцепи сополимера интеркалируют в межслоевое пространство наночастиц, которые в процессе распада на еще более мелкие части выделяют поверхностно-активные органические жидкости или глицерин, способствующие улучшению текучести нанокомпозитов. Немаловажным обстоятельством являются вопросы, связанные с улучшением совместимости смешиваемых компонентов смеси путем использования различных ингредиентов. В данном случае в качестве ингредиентов использовали стеарат кальция (СК) и ализарин (АЗ). Необходимость их совместного использования было обусловлено проявлением

синергизма в направлении повышения прочностных показателей. Приводятся результаты экспериментальных исследований по изучению влияния этих ингредиентов на некоторые свойства нанокompозитов КТЛ на основе СЭБ и СЭГ. Анализ экспериментальных данных показал, что введение этих ингредиентов способствует существенному улучшению разрушающего напряжения, относительного удлинения и ПТР нанокompозитов на основе СЭБ и СЭГ. Повышение ПТР нанокompозитов однозначно свидетельствует о том, что АЗ проявляет структурообразующий эффект, а СК проявляет роль агента внешней смазки. Значительное увеличение разрушающего напряжения и улучшение относительного удлинения можно интерпретировать синергическим эффектом при одновременном использовании АЗ и СК.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА СПЕЦИАЛЬНЫХ МАРОК ПОЛИПРОПИЛЕНА В АТЫРАУСКОЙ ОБЛАСТИ

Буканова А.С., Мамытов К.Ж., Карабасова Н.А., Тналиев Е.Р.
Атырауский университет нефти и газа, ТОО Kazakhstan Petrochemical
Industries Inc., Атырау, Казахстан. E-mail: n.karabasova@aogu.edu.kz

В Атырауской области (Казахстан) строится интегрированный газохимический комплекс по производству 500 тыс. тонн полипропилена в год из пропана, получаемого на Тенгизском газоперерабатывающем заводе. Полипропилен, называемый «королем пластмасс», является одним из популярных полимерных материалов, и сферы его применения неуклонно расширяется.

В настоящее время в связи с пандемией по всему миру растет спрос на специальные марки полипропилена: Спанбонд, Мельтблаун, Спанлейс, т.е. на нетканые материалы.

Технология Мельтблаун, основана на способе расплавления, где термопластичный волокнообразующий полимер экструдирован через раздаточную матрицу, которая прикреплена к выпускному концу раздаточной головки и обеспечивает полимеризацию через мелкие отверстия в фильере. Конвергентные потоки горячего воздуха быстро ослабляют экструдированные потоки полипропилена с образованием волокон с очень тонким диаметром (1-5 мкм). Затем волокна продуваются высокоскоростным напором воздуха на коллекторный конвейер, образуя, таким образом, тонковолокнистый самоклеющийся нетканый материал, полученный аэродинамическим способом из расплава. Материал приятен на ощупь и используется для изготовления фильтров, сорбентов и изделий санитарно-гигиенического назначения и изделий медицинского (одноразовые медицинские маски, одежды, покрывной материал и т.д.)

В создании нетканого полотна по технологии Мельтблаун могут участвовать полипропилен, полистирол, полиэстер, полиуретан, нейлон, ПЭНД и ПИВД, поликарбонат.

Но наиболее используемым материалом в технологии Мельтблаун является полипропилен, благодаря своей дешевизне и достаточной многогранности для производства широкого спектра продуктов. Полипропилен обладает низкой вязкостью расплава, что позволяет ему проникать сквозь тончайшие отверстия микронной величины, и вытягиваться в нити около 1 микрометра в диаметре. Вязкость полимеров измеряется по индексу текучести расплава (ИТР) или в степени текучести расплава (СТР). Данный показатель отображает количество полимера (в граммах) прошедшего за 10 минут через определенное отверстие при заданной нагрузке и температуре. Чем выше индекс текучести расплава, тем ниже вязкость расплава полимера.

Для производства фильерно-раздувного материала Мельтблаун применяется специальная марка полипропилена. Здесь необходимо очень высокое значение СТР – до 800-1500 г/10 мин.

Для того чтобы доводить СТР до нужного предела 850-1400 грамм, необходимо регулировать подачу водорода (в сторону увеличения) и дополнительно в процессе экструзии (гранулирования и стабилизация) добавлять специальные типы пероксидов диалкильного типа.

В лабораториях Атырауского Университета нефти и газа имени С.Утебаева и компании Kazakhstan Petrochemical Industries Inc. начаты предварительные работы по исследованию возможности производства вышеописанных нетканых материалов.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЭНП, КРАХМАЛА И
МОНОГЛИЦЕРИДОВ

Васильев*И.Ю., Ананьев*В.В., Колпакова*В.В., Сарджвеладзе**А.С.

**Московский политехнический университет, Москва, Россия*

E-mail: vovan261147@yandex.ru

***Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов,
Московская обл., Красково, Россия, e-mail: val-kolpakova@rambler.ru.*

Исследован процесс биоразложения композиций на основе ПЭНП и термопластичного крахмала (ТПК) различного происхождения. Смешивая в экструдерах термопластичные крахмалы с полиэтиленом, получали биоразрушаемые гибридные композиции (БГК) в виде стренг, гранул и пленок. Структурные параметры БГК изучали методом оптической и электронной сканирующей микроскопии. Способность к биоразложению композитных пленок оценивали, помещая их в биогурус на полгода, а в процессе хранения определяли изменение водопоглощения пленок. Для оценки физико-механических характеристик стренг и пленок до и после процесса биоразложения определяли разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Изменения химической структуры в процессе биоразложения определяли методом Фурье ИК спектроскопии. Подтвержден положительный эффект (ускорение процесса биоразложения) от использования нового типа пластификаторов крахмала – моноглицеридов дистиллированных в композициях ТПК с полиэтиленом. На поверхности образцов наблюдали интенсивное спороношение активных микроорганизмов. В процессе биоразложения водопоглощение образцов достигало 30%, а прочностные и деформационные свойства снижались на 60%. Установлено, что скорость процесса биоразложения зависит от характера распределения природного биоразлагаемого наполнителя в композиции с синтетическим полимером.

Быстрый и практически неуправляемый рост потребления синтетических пластмасс во многих отраслях промышленности, особенно в упаковочной

индустрии вызывает серьезную озабоченность во всем мире. Объем производства и потребления полимерных упаковочных материалов ежегодно увеличивается на 22 %. Тару из пластика используют для упаковки пищевых продуктов, лекарственных препаратов, электронных приборов, жидкостей, которые к тому же могут иметь и повышенный класс опасности. Одним из приемлемых способов решения этих экологических задач является создание разлагаемых в естественных условиях материалов, в частности, биологически разрушаемых гибридных композиций (БГК), при использовании термопластичного крахмала (ТПК) как их основного компонента. Использование вместо нативного крахмала ТПК, модифицированных моноглицеридами дистиллированными (МГД), обеспечивает лучшую способность к переработке и более высокую термостабильность композиций. Содержание в них ТПК может достигать 40-60 масс.%. БГК получали на экструдере фирмы «МашПласт» (Россия), оснащенном или стренговой, или плоскощелевой экструзионной головкой, при температурах по зонам экструдера от 115 (в зоне загрузки) до 140 °С (в зоне головки). Физико-механические свойства образцов - разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли с помощью испытательной машины РМ-50 производства компании «МашПласт» (Россия), оснащенной компьютерным интерфейсом с программным обеспечением «StretchTest». Определение водопоглощения проводили в соответствии с ГОСТ 4650-80 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения». Для оценки динамики биоразложения БГК применяли метод компостирования. Образцы помещали и выдерживали от месяца до полугода в лотках с биогумусом при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажности $70 \pm 10\%$. Степень биоразложения полимерных композиций оценивали по изменению физико-механических свойств: разрушающему напряжению при растяжении и относительному удлинению при разрыве, согласно ГОСТ 54530 – 2011. Оптические исследования внешнего вида БГК после компостирования проводили с помощью микроскопа AxioImagerZ2m, CarlZeiss (Germany) при увеличении $\times 50$ и $\times 200$ в проходящем и отраженном

свете. Изучение химической структуры БГК осуществляли методом Фурье–ИК–спектроскопии.

На поверхности исследуемых композиционных образцов после выдержки в биогумусе наблюдается локальное развитие почвенных микроорганизмов. Количество введённого ТПК мало влияет на процесс в начальный период, однако динамика роста микроорганизмов на разных образцах при одном и том же количестве ТПК неодинакова. Для образца на основе кукурузного ТПК происходит поверхностное развитие микроорганизмов в виде многочисленных пятен без интенсивного спороношения, в то время как для образцов на основе горохового ТПК и рисового ТПК отчетливо виден сплошной рост микроорганизмов. Композиции имеют рыхлую структуру и поверхностные дефекты, наблюдается разрушение наполнителя по всему объёму образцов. После полугодия нахождения исследуемых образцов в биогумусе их физико–механические характеристики снижаются, происходит поглощение воды образцами и изменение структуры материала. Композиции становятся более рыхлыми и хрупкими. Для БГК на основе кукурузного крахмала происходит изменение физико–механических свойств в 1,5 раза, для БГК на основе горохового крахмала – в 1,3 раза, для БГК на основе рисового крахмала – в 2,1 раза. Это позволяет сделать заключение, что в условиях утилизации последних пленочных композиций период их биоразложения будет короче. После полугодия выдержки в ИК спектре появляются пики поглощения в области $1000-1200\text{ см}^{-1}$ и $1500-1700\text{ см}^{-1}$, в области $3000-3600\text{ см}^{-1}$ происходят изменения интенсивности пика. Это позволяет сделать вывод об интенсивном протекании процессов биоразложения.

Заключение.

Вводимые в состав образцов новые модификаторы – моноглицериды дистиллированные, перспективны для создания биоразлагаемых композиционных упаковочных материалов.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ТЕРМОЗОЛЫ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Гасанова А.А., Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б.

*Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук
Азербайджана, г.Сумгайыт, Азербайджан. E-mail: najaf1946@rambler.ru*

Основной задачей модификации структуры и свойств полиолефинов является повышение прочностных и теплофизических показателей, триботехнических свойств, масло-бензостойкости и т.д. За последние годы еще большую актуальность стали приобретать исследования, связанные с использованием дешевых и наноразмерных наполнителей, способствующих не только снижению себестоимости полимерного композита, но и улучшению их основных физико-механических характеристик. При этом, наряду с улучшением каких-либо свойств композитов, необходимо принимать во внимание их способность к переработке всеми известными стандартными методами. Последнее достигается путем детального исследования реологических свойств композитов. Именно реологические исследования позволяют более грамотно подойти к правильному выбору температурного режима переработки композитных полимерных материалов в процессе экструзии или литья под давлением.

В процессе подбора оптимального технологического режима переработки полимерных композитных материалов первостепенное значение приобретают исследования, направленные на изучение реологических закономерностей течения расплава в широком диапазоне температур и напряжений сдвига. Исследованы кривые течения, зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига, температурная зависимость вязкости расплава нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и термозолы бытовых отходов (ТЗ). Установлено, что введение 10% масс. термозолы в состав ПЭНП не приводит к какому-либо снижению показателя текучести расплава (ПТР) нанокompозита. Наоборот, достигается некоторое возрастание текучести

расплава. Полученные данные свидетельствуют в пользу того, что в составе термозолы имеются компоненты, которые подобно агентам смазки способствуют улучшению или сохранению текучести расплава без изменения. Следует принять к сведению, что процесс термообработки бытовых отходов осуществляется при 1200°C , в результате которого образуются окислы кремния, окислы металлов, а также технический углерод и различные его модификации, включая графит. Полагаем, что при такой высокой температуре бытовых отходов, можно допустить образование в составе термозолы определенного количества графита, слоистая структура которого способствует улучшению ПТР нанокompозита даже при высокой ее концентрации. Следует принять к сведению и тот факт, что графит в составе термозолы плохо совмещается с неполярным ПЭНП, поэтому в данном случае можно утверждать только о том, что в композите он выполняет своеобразную роль «внешней» смазки между адсорбированными ассоциатами макроцепей и частицами наполнителя.

С целью обобщения и систематизации полученных экспериментальных данных важно было построить температурно-инвариантную характеристику течения композитов. Построение универсальной температурно-инвариантной кривой позволяет оценить динамическое состояние расплава полимера в том или ином режиме течения. Использование этого аналитического метода позволяет существенно упростить измерение вязкости в широком диапазоне напряжений, скоростей сдвига и температур, позволяя тем самым получать достаточную информацию о реологии полимеров на основании минимального количества экспериментальных данных. Прогнозируя в область высоких скоростей сдвига, представляется возможным получить приближенные значения реологических характеристик композитов близкие к реальным условиям их переработки.

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Богданова С.А., Гатауллин А.Р., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: zulfat.azari@yandex.ru*

Введение наноразмерных углеродных структур в полимерные композиционные материалы является эффективным средством модификации всего комплекса свойств. Обширный пласт исследований в последние годы посвящен созданию и изучению полимерных композитов, модифицированных углеродными нанотрубками. Для достижения значительного положительного эффекта в свойствах полимерного композита требуется равномерное ориентированное высокодисперсное распределение нанонаполнителя в объеме полимерной матрицы. Включение углеродных наноструктур в полимерный материал может быть осуществлено их непосредственным введением в объем полимерной матрицы, или, что наиболее целесообразно, диспергированием в жидких ингредиентах, применяемых в производстве полимерных композитов – пластификаторах, растворителях, разбавителях, олигомерах, аппретирующих и связующих составах. Вместе с тем, высокая степень агрегации УНТ в продуктах синтеза препятствует образованию стойких дисперсий в органических средах, их однородному распределению в объеме полимерной матрицы и проявлению в полной мере всего комплекса физико-механических и других свойств. Применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) может облегчить процесс дезинтеграции агрегатов наночастиц.

Целью данной работы являлось получение устойчивых дисперсий УНТ в неводных жидких средах в присутствии неионогенных ПАВ и включение их в полимерную матрицу на основе жидких реакционноспособных олигомерных систем – простых трехфункциональных олигоэфиров Лапролов и эпоксидной смолы ЭД-20.

В работе были использованы многостенные углеродные нанотрубки марки «Таунит» (99,3% мас.) производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов),

полученные методом газофазного химического осаждения (CVD) в процессе каталитического пиролиза углеводородов. Диспергирование УНТ в жидких средах осуществлялось в ультразвуковой ванне УХ2100в течение 10 минут при частоте 40 кГц и мощности 60 Вт. Исходная концентрация наномодификатора варьировалась в пределах 0,05-0,2%. В качестве дисперсионной среды исследовались пластификаторы дибутилфталат (ДБФ) и ДЭГ-1, а также простые трехфункциональные олигоэфир с различной молекулярной массой производства ПАО «Нижекамскнефтехим» (Лапролы, ТУ-2226-015-10488057-94). В качестве ПАВ применялся дипроксамин ДПА-157 производства ПАО «Казаньоргсинтез».

Свойства полученных дисперсий оценивались спектрофотометрическим методом в видимой области спектра на однолучевом спектрофотометре UNICO 1200 и методом конфокальной микроскопии на конфокальном инвертированном микроскопе LSM 510 META (Карл Цейс). Оптимальные дисперсии были введены как ингредиенты рецептур отвержденных композиций на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) и полужестких пенополиуретанов. Испытания физико-механических характеристик отвержденных эпоксидных композиций проводились на разрывной машине Inspekt mini. Получение полужестких пенополиуретанов и исследование комплекса их свойств осуществлялось в условиях предприятия «Эргон», г. Ижевск.

Анализ полученных данных показывает, что УНТ эффективно диспергируются в ДБФ и ДЭГ-1 в присутствии неионогенного высокомолекулярного ПАВ – блоксополимера оксидов алкиленов на основе этилендиамина (дипроксамин 157), о чем говорит увеличение оптической плотности системы. Дисперсии отличаются высокой стабильностью. Учитывая то, что ДБФ и ДЭГ-1 используются в качестве инертного разбавителя и пластификатора в производстве эпоксидных композиционных материалов, нами были получены отвержденные эпоксидные композиции (отвердитель ПЭПА) с включением дисперсий УНТ в пластификаторах. Сравнительный

анализ показывает, что введение УНТ в композит приводит к улучшению физико-механических характеристик – для отвержденных композиций с наномодифицированным дибутилфталатом существенно (в 2,9 раза) возрастает напряжение разрушения, характеризующее прочностные свойства полимерного композита, увеличивается напряжение при растяжении. Для систем с наномодифицированным пластификатором ДЭГ-1 напряжение разрушения возрастает в 3,2 раза, увеличивается модуль упругости, возрастают пределы текучести.

Основным компонентом получения полужестких пенополиуретанов являются простые олигоэфиры. Мы провели исследование ультразвукового диспергирования УНТ в олигоэфирах. Высокая вязкость системы снижает эффективность диспергирования, которая существенно зависит от молекулярной массы. Разработаны условия получения наномодифицированного Лапрола 5003 2Б-10, на основании которого были получены полужесткие пенополиуретаны автомобильного назначения. Определение технологических показателей вспенивания пенопластов, полученных в присутствии и в отсутствие УНТ показало, что введение наномодификаторов в ППУ приводит к уменьшению времени старта и времени подъема пены, снижению кажущейся плотности. Это экономически выгодно в плане уменьшения содержания дорогостоящего катализатора в рецептуре и снижения массы заливки производимой детали. Были определены показатели термической стабильности после выдержки образца при температуре 100°С в течение 6 часов. Установлено, что для образцов, содержащих УНТ, термостабильность возрастала в 1,7 раза.

Представленные результаты указывают на перспективность нашего подхода к созданию наномодифицированных полимерных композитов широкого спектра действия.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ОБРАБОТКОЙ В ПОЛЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА

Григорьев А.Ю, Ефремова А.А., Гарипов Р.М.

ФГБОУ «Казанский национальный исследовательский технологический университет» г. Казань, Россия. E-mail: grigoryev24.92@mail.ru

Полимерные пленки представляют собой химически инертные и не впитывающие поверхности с низкой поверхностной энергией, что не обеспечивает требуемого уровня адгезионного взаимодействия с различными адгезивами. Поэтому требуется модификация поверхности полимерных пленок, с целью повышения ее энергетических характеристик. Одним из методов активации поверхности полимерных пленочных материалов является непрерывная коронная обработка во время проведения основной технологической операции (экструзии, печати или ламинации), которые отличаются высокоскоростными режимами. При таких режимах время воздействия поля коронного разряда составляет менее 1 с. Поэтому представляет интерес изучение состояния высокоориентированных многослойных полимерных пленок после такой обработки.

Для определения влияния коронной обработки на свойства высокоориентированных многослойных полимерных пленок была выбрана девятислойная полимерная пленка с наружным слоем из полиэтилена (ОМП-ПЭ). Коронную обработку проводили на лабораторном коронаторе «КР1-200», который предназначен для электрофизической обработки поверхности полимерных пленок. Были определены оптимальные технологические параметры коронной обработки, которые обеспечивают повышение энергетических характеристик поверхности пленки для достижения требуемого уровня адгезии [1].

С целью оценки процессов, происходящих на поверхности высокоориентированной многослойной пленки в процессе коронной обработки, исследовали пленки ОМП-ПЭ до и после коронной обработки. Установлено, что кратковременное (0,5 с) воздействие разрядов не приводит к образованию

функциональных групп на поверхности исследуемых пленок. Спектры пленок до и после коронной обработки не имеют различий, что не подтверждает гипотезу об интенсивном окислении поверхности данных полимерных пленок в процессе коронной обработки.

Методом АСМ показано, что в результате коронной обработки увеличивается шероховатость поверхности пленки [2]. В работе установлено, что на поверхности пленки появляются разнозарядные электрические поля [3]. Все эти факторы, в совокупности, обеспечивают требуемые значения адгезионной прочности наносимых в дальнейшем лаков и красок.

Литература

1. Ефремова А.А., Гарипова Л.Р., Григорьев А.Ю., Храмов Д. Д. Влияние коронной обработки на поверхностные свойства многослойных термоусадочных пленок / Вестник Технологического университета, 2015. Т.18. №7– 162-165 с.
2. Ефремова А.А., Гарипова Л.Р., Григорьев А.Ю., Кузнецова О.П. Исследование поверхности многослойных термоусадочных пленок после коронной обработки, 2015. Т.18. №11– 148-150 с.
3. Григорьев А.Ю., Ефремова А.А., Гарипов Р.М. Электризация высокоориентированной многослойной полимерной пленки в процессе коронной обработки / Вестник Технологического университета, 2020. Т.23. №3 – 48-52 с.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ РАНДОМ ПОЛИПРОПИЛЕНА С БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫМ КАУЧУКОМ И ВУЛКАНИЗАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Гулиев А.Д., Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б.

*Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук
Азербайджана, г.Сумгайыт, Азербайджан. E-mail: najaf1946@rambler.ru*

Совершенно очевидно, что отсутствие систематических исследований по реологии полимерных смесей, в ряде случаев не позволяет теоретически обосновать те процессы, которые протекают в расплаве. Как минимум это трехкомпонентные смеси, состоящие из термопласта, эластомера и compatibilizatora. Использование в качестве compatibilizatora – низкомолекулярного привитого сополимера на основе полипропилена и малеинового ангидрида (ППМА) способствует увеличению адгезионного контакта между дисперсной фазой бутадиен-нитрильного каучука (СКН) и дисперсной средой рандом полипропиленом (РПП), что, в конечном счете, значительно улучшает технологическую совместимость смешиваемых компонентов смеси. В вязко-текучем состоянии, основная роль ППМА заключается в проявлении пластифицирующих свойств, улучшающих реологические свойства полимерных смесей. Связано это с тем, что ППМА является низкомолекулярным полимером с ПТР= 36г/10минут, что позволяет ему проявлять свойства агента внутренней смазки.

Есть основание полагать, что полярные звенья МА будут расположены в граничной фазе СКН, а полипропиленовые сегменты, не имеющие в своем составе привитые звенья, будут распределены в дисперсной среде РПП. В данном случае, роль compatibilizatora, как низкомолекулярного ППМА, сводится не только к увеличению адгезионного контакта в граничной области, но и к пластификации композиционного материала. В рассматриваемом случае смеси на основе РПП+40%масс. СКН-40 проявляют свойства термоэластопластов (ТЭП). Выполняя роль агента смазки, ППМА способствует сохранению текучести расплава полимерных смесей и ДВЭП на допустимом

для переработки уровне. Так, например, в результате экспериментальных исследований ПТР полимерных смесей было установлено, что ПТР компатибилизированной полимерной смеси РПП+40%масс. СКН-40 после серной вулканизации составляло 0.7-1.2 г/10минут, в то время, как у немодифицированной композиции величина этого показателя была очень низкой, т.е. в пределах 0.1-0.3 г/10минут.

Следует отметить, что в процессе серной вулканизации сшивка протекает по месту разрыва двойных связей, содержащихся в макромолекуле СКН. Происходит селективная сшивка по той простой причине, что в сравнении с СКН макроцепи РПП не располагают винильными группами. Кроме того, сера представляет собой 8-членный цикл, который под действием сдвиговых напряжений и температуры распадается с образованием радикалов, инициирующих разрыв и сшивку по двойным связям. С учетом селективного характера процесса сшивки в результате механо-химического синтеза был получен динамически вулканизованный термоэластопласт (ДВЭП) на основе РПП +СКН-40.

Для всестороннего анализа реологических свойств рассматриваемых полимерных смесей приводятся кривые течения полимерных смесей РПП+СКН-40 с различным содержанием эластомерного компонента. Из сопоставительного анализа кривых течения на этом рисунке видно, что при низких напряжениях сдвига наибольшей ньютоновской область течения не фиксируется. При этом, с увеличением концентрации СКН-40 в составе РПП наблюдается монотонное снижение скорости сдвига. Характерно, что кривые течения полимерных смесей расположены между кривыми течения исходного РПП и исходного СКН-40 полимеров. Такое равномерное изменение характера течения полимерных смесей в зависимости от напряжения сдвига и концентрации СКН-40 свидетельствует о хорошей совместимости компонентов смеси в присутствии ППМА.

Как и следовало ожидать, вулканизаты характеризуются более низкими скоростями сдвига. При этом, чем больше содержание эластомерного

компонента в вулканизате, тем существенно ниже становится значение скорости сдвига. Такая высокая чувствительность скорости сдвига вулканизованных образцов к концентрации эластомерного компонента и напряжению сдвига связано, прежде всего, с особым характером формирования в расплаве подвижных структурных единиц – ассоциатов. Отличие заключается в том, что механизм возникновения и распада ассоциатов в вулканизованных системах в корне отличается от механизма течения обычных гомополимеров. Это обусловлено тем, что в процессе серной вулканизации образуются сшитые эластомерные ассоциаты, которые, по-видимому, отличаются в отдельности устойчивостью к термофлуктуационному распаду и ведут себя как частицы наполнителя. Однако, мы допускаем, что сшитые эластомерные ассоциаты в расплаве благодаря полярным нитрильным группам и адгезионным силам могут объединяться в «макроассоциаты», которые также, как и ассоциаты, образованные за счет макроцепей РПП, могут подвергаться термофлуктуационному распаду и восстановлению.

Изучены кривые течения смеси РПП+40%масс.СКН-40+2%масс.ППМА в диапазоне температур 170-230°C. Установлена зависимость вязкости расплава от скорости сдвига и от обратной температуры. Показано, что в результате серной вулканизация смеси РПП+СКН-40+ППМА представляется получить динамически вулканизованные термоэластопласты (ДВЭП). Приводятся результаты теоретического анализа механизма течения полимерных смесей РПП+СКН и вулканизатов на их основе. Определена энергия активации вязкого течения исходного полимерных смесей РПП+СКН. Построена температурно-инвариантная характеристика, позволяющая прогнозировать вязкостные свойства нанокомпозитов применительно к реальным условиям их переработки методами литья под давлением и экструзии.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ШИРОКОГО СПЕКТРА НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖИДКОСТЕКЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Зиновьева Е.Г., Хакимова И.И., Алексеев Н.Э., Тарасов И.С.
*ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
г. Чебоксары, Россия. E-mail: zinelgen@mail.ru*

Жидкое стекло (водные растворы силикатов натрия, калия или лития) и композиции на его основе нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства благодаря хорошим клеящим свойствам, отсутствию токсичных растворителей, пожаробезопасности и низкой стоимости. Например, жидкое стекло успешно используется для изготовления кислото- и гидроупорного бетона, огнеупорных красок, электродов, пропитки тканей и т.д.

Применение жидкого стекла в чистом виде ограничено, поскольку после его высыхания образуются хрупкие, водонестойкие покрытия. Решением данной проблемы является модификация жидкостекляного связующего. Однако, жидкое стекло является очень «капризным» материалом в виду того, что его очень трудно с чем-либо совместить. Добавки модификаторов, как правило, вызывают коагуляцию, гелеобразование и/или расслоение, что приводит к потере ценных эксплуатационных свойств жидкого стекла [1-3]. В связи с этим актуальным является разработка стабильных составов на основе гибридных органо-минеральных связующих – жидкостекляного и олигомерно-полимерной природы. Предлагаемое нами решение позволит совместить в одной композиции все преимущества обоих видов связующих, т.е. получить недорогие составы с высоким уровнем эксплуатационных характеристик. Кроме того, при грамотно подобранных соотношении компонентов и условиях синтеза можно, на наш взгляд, добиться дополнительного повышения прочности клеевых покрытий за счет образования наноструктурированных кремнезоль в органической полимерной матрице.

Разрабатываемые модифицированные композиции могут применяться в строительстве, промышленности и в быту в качестве клея, краски, добавки к

цементам для повышения их прочностных характеристик, водо- и атмосферостойкости.

Литература

1. Зиновьева Е.Г., Плотников В.В. Каталитические реакции с участием металлокомплексных катализаторов и их систем. // Сб. научных трудов региональной конференции по фундаментальной и прикладной химии «Химия-XXI век», электронное научное издание. Ижевск: изд-во УдмГУ. 2019. С.55-56.

2. Алексеев Н.Э., Тарасов И.С., Хакимова И.И., Зиновьева Е.Г., Плотников В.В., Ибрагимов М.А. Экологически безопасные краски. // Сб. материалов VIII Всерос. конф. «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». Чебоксары: изд-во Чуваш. ун-та. 2020. С. 7.

3. Алексеев Н.Э., Тарасов И.С., Хакимова И.И., Зиновьева Е.Г., Плотников В.В. Перспективы применения жидкого стекла. // Сборник материалов XV межд. молодежной научной конф. по естественно-научным и техническим дисциплинам «Научному прогрессу – творчество молодых». Йошкар-Ола: Поволжский государст. технологич. университет, 2020. Ч. 1. С.146-148.

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИСИЛОКСАНОВ И FeCl₃

Игнатова Н.А., Дерябин К.В., Исламова Р.М.
*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия. E-mail: nina.ignatova22.02@mail.ru*

В ходе работы были получены металлополимерные комплексы (Fe-МПК) с помощью реакции комплексообразования между макролигандом (сополимер полидиметилсилоксана и 2,6-пиридиндикарбоксамида со среднечисленной молекулярной массой 32000 г/моль или 40000 г/моль) и безводным FeCl₃ согласно методике [1]. Исследованы механические, self-healing (самовосстановительные) и окислительно-восстановительные свойства плёнок Fe-МПК.

Согласно механическим испытаниям на растяжение относительное удлинение Fe-МПК составило 220 %, а предел прочности – 0.44 МПа.

Установлено, что Fe-МПК способен к самовосстановлению (самозаживлению) при комнатной температуре. Эффективность самовосстановления равна 96 % через 72 ч.

С помощью циклической вольтамперометрии показаны окислительно-восстановительные свойства Fe-МПК: значения минимального и максимального потенциалов равно (–300 ÷ 600) мВ (рис. 1).

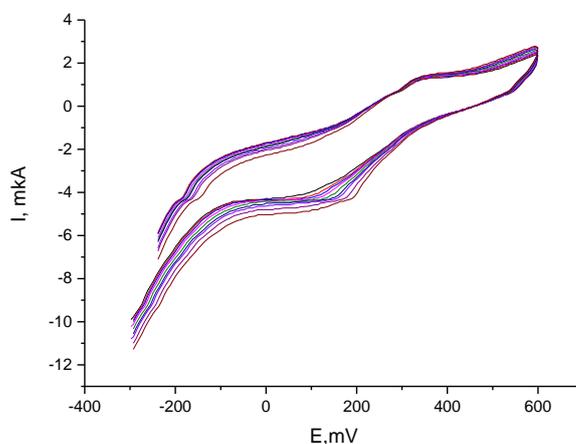


Рисунок 1. Вольтамперограмма

Электропроводность Fe-МПК была измерена с использованием высокочастотной широкополосной импедансометрии (проводимость 10^{-13} См/см при 1 Гц). С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установили содержание металла в Fe-МПК, которое составило 0.68 %.

Таким образом, полученные металлополимерные комплексы на основе полисилоксанов и FeCl_3 отличаются эластичностью, окислительно-восстановительными свойствами и способностью к самозаживлению.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00256). Испытания были проведены в ресурсных центрах Санкт-Петербургского государственного университета: «Инновационные технологии композитных материалов», «Магнитно-резонансные методы исследования».

Литература

1. С.Н. Li, С. Wang, С. Keplinger, J.L. Zuo, L. Jin, Y. Sun, P. Zheng, Y. Cao, F. Lissel, С. Linder, X.Z. You, Z. Bao, Nat. Chem. 8 (2016) 618–624.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ И НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Мустафаева Ф.А., Кахраманов Н.Т.

Институт Полимерных Материалов НАНА, г. Сумгайыт, Азербайджан

E-mail: mustafayevafatima@mail.ru

Одним из важнейших требований к полимерным материалам, применяемым в строительстве, транспорте, электронике, авиационной и космической технике, авто и судостроении является огнестойкость. Замечено, что огнезащитная обработка не только влияет на огнестойкость полимерных композитов, но также влияет на другие свойства. Есть основание полагать, что введение модификатора в состав гомополимеров или их смесей, с одной стороны, будет способствовать многократному улучшению показателя текучести расплава композитов, снижению энергозатрат в процессе их переработки в различные виды изделий, а, с другой, позволит повысить совместимость компонентов смеси. Целью данного исследования являлось изучение влияния модификатора на физико-механические свойства композитов на основе гидроксида алюминия и смеси полимеров полиэтилена высокой и низкой плотности.

В качестве объекта исследования использовали промышленные образцы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), гидроксид алюминия и модификатор–S-(карбаллилокси)метил-N,N-диэтилдитиокарбомат. Композитные материалы на основе смеси ПЭВП и ПЭНП в соотношении 50/50, с разной концентрацией гидроксида алюминия (10 и 50 % масс.) и модификатора (1, 3, 5 масс.) получали в процессе смешения компонентов на лабораторных вальцах в течение 8-10 минут при температуре 150-160°C. Далее, при температуре прессования, равной 170-180 °C формовали пластины, из которых вырубали образцы для проведения испытаний. Разрушающее напряжение и относительное удлинение полученных

композиций определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80. Показателя текучести расплава (ПТР) композитов определяли на капиллярном реометре марки CEASTMF50 (фирмы *INSTRON, Италия*) при температуре 190 °С и 5 кг нагрузке.

Как видно из таблицы 1 повышение концентрации гидроксида алюминия до 50 % масс. приводит к снижению разрушающего напряжения примерно на 64 %, а относительного удлинения на 33 %. Такое резкое снижение разрушающего напряжения и относительного удлинения в первую очередь связано с плохой совместимостью полимерной матрицы с $Al(OH)_3$.

Таблица 1. Физико-механические свойства композитов на основе ПЭВП/ПЭВП+ $Al(OH)_3$ и ПЭВП/ПЭВП+ $Al(OH)_3$ +модификатор

№	Состав композита, %масс	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение при разрыве,%	ПТР, г /10 мин
1	ПЭВП/ПЭВП	22.2	60	3.9
2	ПЭВП/ПЭВП+10 $Al(OH)_3$	18.7	30	2.7
3	ПЭВП/ПЭВП+10 $Al(OH)_3$ +1М	19.1	40	3.0
4	ПЭВП/ПЭВП+10 $Al(OH)_3$ +3М	17.7	50	3.4
5	ПЭВП/ПЭВП+50 $Al(OH)_3$	15.4	20	1.6
6	ПЭВП/ПЭВП+50 $Al(OH)_3$ +3М	16.4	20	2.2
7	ПЭВП/ПЭВП+50 $Al(OH)_3$ +5М	14.2	20	2.6

М-модификатор; Смесью ПЭВП/ПЭВП были взяты в соотношении 50/50

Введение модифицирующей добавки способствует некоторому улучшению величины этих показателей, что однозначно свидетельствует о пластифицирующей роли добавки с одновременным повышению совместимости реагирующих компонентов. По всей вероятности, при введении полярного модификатора в расплав, последний обволакивает частицы $Al(OH)_3$, в результате которого образуется тонкий слой модификатора на его поверхности. Макроцепи полимера взаимодействуют с монослоем модификатора, ориентируясь на поверхности частиц $Al(OH)_3$. В результате этой

ориентации адгезионная связь полимер-частица возрастает, что, в конечном итоге, сказывается на возрастании разрушающего напряжения и относительного удлинения. Однако, при дальнейшем увеличении концентрации модификатора (свыше 3 % масс.) наблюдается некоторое снижение разрушающего напряжения. Это обстоятельство еще раз подтверждает наше предположения о многофункциональности исследуемой модифицирующей добавки: пластифицирующее влияние и улучшение совместимости исследуемых компонентов. Будет правильно, если используемый модификатор рассматривать, как пластификатор и компатибилизатор композитных материалов на основе ПЭВП/ПЭНП, $Al(OH)_3$.

Сопоставительный анализ показателей текучести расплава исследуемых композитов показывает, что высокое наполнение смеси ПЭВП/ПЭНП гидроксидом алюминия снижает его текучесть за счет ограничения подвижности макромолекулярных цепей. Добавления модификатора в смесь ПЭВП/ПЭНП+ $Al(OH)_3$ увеличивает ПТР образцов и не только при низких концентрациях гидроксида алюминия (10%) ПТР, но и при 50% содержании $Al(OH)_3$. Причиной повышения ПТР и относительного удлинения образцов свидетельствует о том, что модификатор способствует внутри- и межпачечной пластификации полимеров. Это состояние полимеров, когда часть молекул S-(карбаллилокси)метил-N,N-диэтилдитиокарбомат в процессе роста кристаллов способны встраиваться в кристаллическую фазу надмолекулярной структуры полимеров, а другая, вытесняется и скапливается в межсферолитном аморфном пространстве. В этом пространстве модификатор играет роль агента внешней смазки, в результате чего при более низком значении приложенной силы протекает беспрепятственный процесс вытягивания пачек проходных макроцепей в условиях одноосного растяжения.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТОВ И ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА
МОЛИБДЕНА И БЛОК-СОПОЛИМЕРА ПРОПИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ

Намазлы У.В., Касумова Г.Ш., Кахраманов Н.Т.

Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук

Азербайджана, г. Сумгайыт, Азербайджан

E-mail: najaf1946@rambler.ru

Получение композитных материалов путем смешения различных типов полимеров, введение мелкодисперсных и нанодисперсных наполнителей в совокупности обеспечили возможность получения небольших партий полимерных композитных материалов с заранее заданными свойствами. Важно отметить, что такие композиты представляется возможным получать практически на всех предприятиях по переработке пластмасс. Использование специальных наполнителей открывают возможность получения композитных материалов, обладающих триботехническими свойствами. Использование наночастиц открывают еще более новые возможности изменения в довольно широком диапазоне основных эксплуатационных характеристик. Полиолефины всегда были наиболее часто используемыми объектами исследования в качестве матрицы композитных материалов. Из числа полиолефинов наибольший интерес в качестве полимерной основы представлял сравнительно малоизученный блок-сополимер этилена с пропиленом (БЭП).

В процессе исследования структуру и свойств полимерных композитов необходимо располагать данными по влиянию размера частиц наполнителя на их физико-механические свойства. В этом случае представляется возможность выявить существенные различия в характере изменения свойств и осуществить подбор оптимального состава композита с прогнозируемыми эксплуатационными характеристиками. Рассмотрены результаты исследования свойств композитов на основе БЭП в зависимости от размера и концентрации дисперсных частиц сульфида молибдена (MoS_2). Установлено, что сравнительно лучшими физико-механическими и триботехническими

характеристиками обладают нанокompозиты БЭП+ MoS₂. Следует отметить, что с увеличением размера частиц MoS₂ от наноразмерного до 2500 нм наблюдается закономерное ухудшение физико-механических свойств и износостойкости композитных материалов. Независимо от размера частиц наполнителя введение 1.0-5.0 % масс. MoS₂ сопровождается повышением физико-механических характеристик. Интерпретируется это тем, что БЭП представляет собой полукристаллический полимер со степенью кристалличности равной 61%. В расплаве полимерного композита при минимальной концентрации наночастиц наполнителя они ведут себя подобно структурообразователям, создавая, тем самым, центры зародышеобразования. Преимущество наночастиц заключается в том, что они соизмеримы с размерами первичных кристаллических образований, в результате чего сам процесс ориентации макроцепей на их поверхности протекает с большей эффективностью. Последнее обстоятельство нашло свое подтверждение в заметном повышении разрушающего напряжения образцов при концентрации наполнителя в пределах 1-5% масс. Таким образом, в полимерных материалах формируются не только гомогенные, но и гетерогенные центры зародышеобразования. Есть основание полагать, что в процессе охлаждения нанокompозита в начальный момент макроцепи кристаллизуются на гетерогенных, а затем уже на гомогенных центрах. При концентрации наполнителя свыше 10% масс. происходит некоторое резкое снижение разрушающего напряжения и относительного удлинения образцов. По всей видимости, в процессе охлаждения расплава нанокompозита на этих центрах происходит формирование сферолитных кристаллических образований, которые в процессе роста вытесняют наночастицы в межсферолитное аморфное пространство. И, чем больше частиц наполнителя вытесняются в межсферолитное пространство, тем больше стерических затруднений возникает для «проходных» цепей, предопределяющих деформационные характеристики нанокompозитов. И действительно при концентрации наполнителя свыше 10% масс. наблюдается резкое снижение относительного удлинения и

разрушающего напряжения. При введении 1.0%масс. MoS_2 , последний, подобно структурообразователю, способствует получению мелкосферолитных структурных образований, которые, как известно, способствуют улучшению деформационно-прочностных свойств композитных материалов. Показано, что независимо от размера частиц наполнителя с введением до 30%масс. MoS_2 в состав полимерной матрицы наблюдается повышение ПТР образцов по отношению к исходному БЭП.

Таким образом, на основании выше изложенного можно прийти к выводу о том, что в отличие от обычных мелкодисперсных наполнителей наночастицы вносят свой ощутимый вклад в характер изменения физико-механических и термомеханических свойств композитных материалов. Становится очевидным, что размер частиц наполнителя стал определяющим фактором, который необходимо принимать во внимание при проведении комплексных исследований свойств композитных материалов. Влияние частиц наполнителя начинается с процесса возникновения в расплаве матрицы гетерогенных центров кристаллизации с последующим формированием на их основе мелкосферолитных кристаллических образований. Использование сшивающих агентов по сути дела показало насколько чувствительна полимерная основа к изменению структуры, а соответственно свойств нанокompозитов. Установлено, что при минимальных концентрациях ПД (до 0.5%масс.) становится возможным существенным образом повлиять на улучшение основных физико-механических характеристик нанокompозитов, сохраняя на допустимом уровне ПТР.

СИНТЕЗ ОЛИГООРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ С АМИНОМЕТИЛЕНФОСФОРИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Нгуен Туан Ван, Бредов Н. С., Киреев В.В.

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,*

Миусская площадь, д. 9, 125047, Москва, Россия

E-mail: nguentuan181185@gmail.com

Олигоорганосилсесквиоксаны с аминотимленфосфорильными группами представляют большой научный и практический интерес благодаря возможности их использования в качестве модификаторов свойств полимерных материалов, в частности адгезивных стоматологических систем, хелатирующих агентов, биологически активных веществ и др. [1-2]. Несмотря на значительные успехи в химии кремнийорганических олигомеров различной функциональности в научной литературе аминотимленфосфорилсодержащим силсесквиоксанам посвящено лишь ограниченное число работ. Сложность их синтеза заключается в высокой активности используемых реагентов при проведении синтеза по отношению к силоксановой связи, что требует подбора особых условий протекания процесса. Можно выделить две основных стратегии синтеза аминотимленфосфорилсодержащих олигосилсесквиоксанов: в первом случае проводят модификацию аминосодержащего силана, например, промышленно получаемого 3-аминопропилтриэтоксисилана по реакции Кабачника–Филдса с образованием целевых групп, а затем осуществляют гидrolитическую поликонденсацию полученного аминотимленфосфорильного силана; во втором случае действуют в обратной последовательности, синтезируя аминосодержащий олигосилсесквиоксан, функциональные группы которого модифицируют до аминотимленфосфорильных.

В данной работе авторы предлагают проводить синтез олигоорганосилсесквиоксанов с аминотимленфосфорильными фрагментами, модификацией аминосодержащего олигосилсесквиоксана по реакции Модритцера–Ирани (Moedritzer–Irani reaction) одностадийным способом

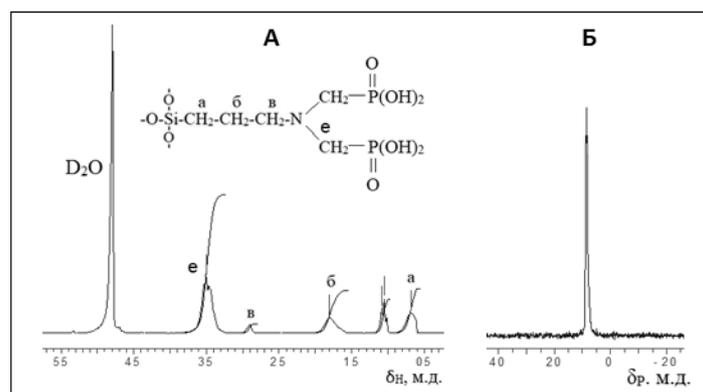


Рисунок 1. ЯМР ^1H (А) и ЯМР ^{31}P (Б) - спектр
аминометиленфосфорилсодержащего олигосилсесквиоксана

ИК-спектр продуктов имеет несколько характерных полос поглощения: в области $2925\div 2850\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным С–Н колебаниям $-\text{CH}_2-$ (аминопропильная группа); полоса 1467 см^{-1} соответствует деформационным Н–С–Н колебаниям в пропильной группе; полоса 1131 см^{-1} относится к Si–O–Si деформационным колебаниям. Полосы поглощения, отнесенные к колебаниям в P=O и P–O группах ($1010\div 1200\text{ см}^{-1}$) перекрываются с интенсивными полосами поглощения связи Si–O.

Таким образом, аминометиленфосфорилсодержащие олигосилсесквиоксаны могут быть получены взаимодействием аминосодержащих силсесквиоксанов с фосфористой кислотой и формальдегидом по реакции Модритцера–Ирани с выходом до 92%.

Литература

1. Khairova R. R., Yakimova L. S., Evtugyn V. G., Rizvanov I. K., Stoikov I. I. The synthesis of phosphorylated silsesquioxanes and the investigation of the ability to aggregation and interaction with aromatic dicarboxylic acids// Journal of Organometallic Chemistry. 2014. V. 772–773. P. 84–92
2. Milenin S. A., Khairova R. R., Myakushev V. D., Alexander I. Buzin A. I., Vasiliev V. G., Stoikov I. I, Muzafarov A. M. Synthesis of new organoelement copolymers based on polydimethylsiloxanes and aminophosphonates// Journal of Organometallic Chemistry. 2018. V. 870. P. 110–115.

К ВОПРОСУ ПРИМЕНЕНИЯ КОНОПЛИ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Парсанов А.С., Красина И.В., Антонова М.В.
ФГБОУ ВО КНИТУ, г.Казань, Россия
E-mail: parsanov1982@yandex.ru

На сегодняшний день применение композиционных материалов является неотъемлемой частью нашей жизни. Однако повсеместное использование данных продуктов приводит к существенному загрязнению планеты. Поэтому основной задачей современного производства изделий общего назначения, является снижение экологического ущерба выпускаемой продукции. Одним из основных путей решения данной проблемы является использование продуктов растительного происхождения.

В связи с тем, что перспективным развитием получения высококачественных продуктов общего назначения является производство композитных материалов, то целесообразно использовать в качестве наполнителя полимерных композиций, продукты растительного происхождения (волокна и костра), что позволит получить биоразлагаемый композитный материал широкой области использования.

Исходя из критериев неприхотливости к уходу за посевными видами и следовательно, к низкой себестоимости получаемой сырьевой базы, целесообразным является использование продукции от посева ненаркотической конопли, которая является полностью самостоятельным растением.

Таким образом, актуальной задачей является поиск экономически выгодных способов получения полимерного композиционного материала (ПКМ), отвечающим современным требованиям экологической целесообразности.

Для синтеза полимерного композиционного материала использовались следующие компоненты:

- Полимер СКУ-ПФЛ 100 – это одна из самых распространённых

разновидностей полимеров. Он универсален, хорошо переносит любые нагрузки, приемлем для контакта с продуктами питания. Кроме того, материал настолько прочный, что хрупкость проявляется только при температуре от -60 °С [1].

- Монолитный полиуретан необходим для увеличения срока службы различных деталей для производства. Также материал легко заменит каучук. Детали из полимера прослужит в 5 раз дольше, она устойчива к истиранию. Химически активные вещества, любые масла и кислоты также не представляют для полимера особой угрозы.

- Отверждающим агентом являлся 4,4'-метилен-бис-(о-хлоранилин) (МОКА), диамет Х, ТУ 6-14-9-80.

Выбор в качестве наполнителя ненаркотической конопли, обусловлен ее способностью повышать прочностные характеристики ПКМ, как и любого растительного наполнителя [2, 3].

Дальнейшим этапом работы явилась разработка композиций на основе полиуретана с разным содержанием костры ненаркотической конопли и исследование физико-механических характеристик полученных материалов.

В работе представлены физико-механические показатели образцов ПУ, наполненных кострой ненаркотической конопли в количестве 0 ÷ 0,5 % масс. Анализируя полученные в ходе работы результаты экспериментов, можно сделать вывод о том, что при наполнении кострой ненаркотической конопли прочностные показатели ПКМ увеличиваются до 10%, что свидетельствует об отсутствии негативного влияния наполнителя на прочностные свойства готового композитного материала.

Так же в работе представлены результаты исследований деструкции полученного композитного материала в условиях, приближенных к естественным. Результаты исследований показали снижение массы исследуемых образцов на 25 % в течение 180 дней.

Таким образом, использование костры ненаркотической конопли возможно во многих современных технологиях. Однако для этого требуется

дальнейшее изучение его свойств, создание и апробация технологий на опытно-промышленных партиях.

Литература:

1. Крыжановский В.К. Технология полимерных материалов / А.Ф.Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов (и др.)// СПб.: Профессия.- 2008. 534с.

2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: [учеб.пособие] / [М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкини др.] ; под.ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. 560 с

3. Данильченко А.В. Полимерный композиционный материал, наполненный органическими волокнами / А.В. Данильченко, Е.А. Кияненко. Казань, КНИТУ-КХТИ, 2019. 81с

ПОДБОР КОМПОНЕНТНОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА
ОСНОВЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ПОДХОДА

Перельгина Р.А., Вертепа А.В., Старостина И.А., Стоянов О.В.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический
университет», г. Казань, Россия
E-mail: raperelygina@mail.ru

Исследованы композиции на основе СЭВА-113 в присутствии глинопорошков и нефтеполимерных смол. Было использовано две марки нефтеполимерных смол (НПС): С9 Ангарск и НПС2353 (Эстония). НПС, как было установлено ранее, оказывают положительное влияние на физико-механические, термостабилизационные и адгезионные свойства полимерно-глинистых композиций. В качестве наполнителя был использован глинопорошок сепиолит - гидратированный магниевый филлосиликат.

В работе исследовались поверхностные свойства всех компонентов, входящих в состав композиций. Так, параметры кислотности для НПС С9 Ангарск и НПС 2353 составили 1,91 и 4,8 (мДж/м²)^{1/2} соответственно.

Для сепиолита было обнаружено значительное преобладание кислотного параметра свободной поверхностной энергии над основным, что позволяет считать поверхность данного наполнителя монополярной.

Параметр кислотности поверхности немодифицированного СЭВА составляет $D=-2,3(\text{мДж/м}^2)^{1/2}$, однако присутствие смол (в 5-ти процентном соотношении) меняет природу поверхности композиционных материалов во всех случаях в сторону повышения кислотности, причем наиболее сильное влияние в данном плане оказывает НПС 2353. Параметр кислотности для композиции СЭВА+НПС 2353 составил $4,3(\text{мДж/м}^2)^{1/2}$, в то время как для композиции СЭВА + НПС С9 Ангарск он имел близкое к нулю значение, равное $-0,9(\text{мДж/м}^2)^{1/2}$.

Знание поверхностно-энергетических и кислотно-основных свойств смол и глинопорошков приобретает большой практический интерес, так как

предоставляет информацию о способности вступать в межфазное взаимодействие с тем или другим материалом.

При совместном добавлении в композиции глин и смол (в количестве 2%) было обнаружено неодновременное возрастание различных физико-механических характеристик. Так, для композиции с глиной наблюдалось увеличение разрушающего напряжения при растяжении, относительного удлинения и небольшое повышение модуля Юнга. Добавление НПС к полимерно-глинистым композициям приводит к улучшению относительного удлинения и модуля упругости, однако разрушающее напряжение при растяжении понижается (см.таблицу 1).

Таблица 1. Физико-механические характеристики композиций

Название композиции	$\sigma_{\text{разр}}, \text{кгс/см}^2$	$\epsilon, \%$	Модуль упругости, МПа
СЭВА 113	149	751.9	0.78
СЭВА 113 + 4% СЕПИОЛИТ	154.9	849	0.82
СЭВА 113+ 4% СЕПИОЛИТ+ 2% НПС С9 АНГАРСК	135.2	781	0.94
СЭВА 113+ 4% СЕПИОЛИТ + 2% НПС 2353	139.9	786.7	0.82

Возможно, присутствие смолы, обладающей кислотными свойствами, снижает межфазное взаимодействие с наполнителем, также имеющим кислотный характер, в то время, как НПС С9 Ангарск благодаря своему слабоосновному характеру, данному взаимодействию способствует и оказывает значительное влияние на модуль упругости.

Таким образом, добавление НПС в полимерно-глинистые композиции может приводить к улучшению как упругих, так и прочностных характеристик, а подбор компонентов с применением кислотно-основного подхода позволит получать композиции с целым рядом улучшенных свойств.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕЛА НА СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА

Раянова Д.Д., Закирова Л.Ю.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

E-mail: rayanova.diana@mail.ru

Ввод такого ингредиента в рецептуру резиновой смеси как наполнитель оказывает непосредственное влияние на свойства вулканизата [1-2]. Мел – относится к инертным наполнителям. Известно, что модификация мела дополнительно позволяет добиться более высоких физико-механических показателей [3]. С целью повышения свойств резиновых смесей на основе бутилкаучука был проведен эксперимент по модификации мела.

Исследование проводилось на основе стандартной рецептуры бутилкаучука. Содержание модифицированного мела варьировали в диапазоне 20-70 масс.ч. на 100 масс. ч. каучука. Смешение ингредиентов производилось в пластикорде «Brabender» в течение 9 минут при 60 об/мин и температуре смешения 60 °С. Непосредственно вулканизация образцов осуществлялась в вулканизационном прессе в течение 30 минут при температуре 151 °С. Определение физико-механических свойств осуществляли по ГОСТ 270-75, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства бутилкаучука с добавлением модифицированного мела

Показатели	Образцы			
	1	2	3	4
1	2	3	4	5
Содержание мела, масс.ч.	0	20	50	70
Твердость по Шору А, усл.ед.	58	55	60	61
Условная прочность при растяжении, МПа	7,0	9,2	7,8	8,3

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Относительное удлинение при разрыве, %	150	285	330	385
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	4	15	15	16
Эластичность по отскоку, %	12	10	9	10
Сопротивление раздиру. кН/м	2,14	1,17	0,93	1,13

Из результатов таблицы 1 заметно увеличение практически всех показателей. Значение прочности при добавлении модифицированного мела повысилось на 11-32 % (в зависимости от массового соотношения). Значения остальных показателей так же изменились в большую сторону. Вместе с тем, следует отметить, что модифицированный мел не оказал положительного эффекта в испытаниях по определению сопротивления раздиру. В данном случае он сыграл отрицательно, проявив себя как удешевляющий наполнитель.

Литература

1. Курбангалеева, А.Р. Влияние мела на эксплуатационные свойства герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира / Курбангалеева А.Р., Петлин И.А., Суханов П.П., Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н. //Вестник Казанского технологического университета. 2011.№ 15. С. 124-128.

2. Черезова, Е.Н. Изучение влияния модифицированных лигноцеллюзных порошков на физико-механические свойства резин на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15 / Черезова Е.Н., Карасева Ю.С., Кувшинова Л.А., Удоратина А.В., Яруллин Р.С. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 24. С. 113-115.

3. Чайкун, А. М. Резины на основе бутилкаучука / А. М. Чайкун, Е. В. Алифанов, И. С. Наумов // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2016. - № 6. – С. 49-59.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ С N-ФЕНИЛМАЛЕНИМИДНОЙ ГРУППОЙ

Романов В.В., Данилов В.А.

*ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,
г. Чебоксары, Россия. E-mail: dva1976@yandex.ru*

Фенолформальдегидные смолы являются основой при получении композиционных материалов. Они подходят в тех областях, где их термоустойчивость и стабильность размеров в сочетании с их превосходными термомеханическими свойствами обеспечивают большое преимущество. Смолы на основе как резола, так и новолака отверждаются при высокой температуре с помощью механизма конденсации, но этот метод требует высокого давления при формовании. Поэтому, актуальным является разработка новолачных смол с хорошими термическими свойствами, которые отверждаются с помощью различных добавок. В литературе имеются данные об отверждаемых фенольных смолах, в составе которых содержатся аллильные и винильные группы, но получаемые на их основе полимеры имеют низкую термостойкость.

В связи с этим, целью данной работы является разработка отверждаемых фенолформальдегидных смол, содержащих малеимидные группы. Из литературных данных известно, что малеинимиды вводят в структуру полимеров для увеличения их термостойкости. Поэтому в данной работе проводился синтез новолачных полимерных смол, полученных путем поликонденсации гидроксифенилмалеинимида (ГФМИ) с фенолом и формальдегидом (ФГФМФ). ГФМИ получали двухстадийным способом, по методу, приведенному в работе [Данилов, В.А. Особенности синтеза и свойства некоторых малеинимидов / В.А.Данилов, О.А.Колямшин, Н.И.Кольцов // Бутлеровские сообщения. - 2012. - Т.32. - №12. - С. 26-30.].

ФГФМФ сополимер получали поликонденсацией фенола, формалина и ГФМИ в присутствии кислотного катализатора. Полученный образец

переосаждали в ацетоне и в воде. Конечный продукт представляет собой пластичную смолу светло желтого цвета.

В работе исследованы химические свойства ФГФМФ сополимера по отношению к различным растворителям. Установлено, что полимеры хорошо растворяются в ацетоне, ДМФА и этаноле, не растворяются в воде и толуоле. Полученную модифицированную фенолформальдегидную смолу с малеинимидной группой можно применять в качестве полимерного связующего и полимерных композициях.

СИНТЕЗ N-ФЕНИЛМАЛЕИНИМИДОВ С АЛКИЛОКСИГРУППАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

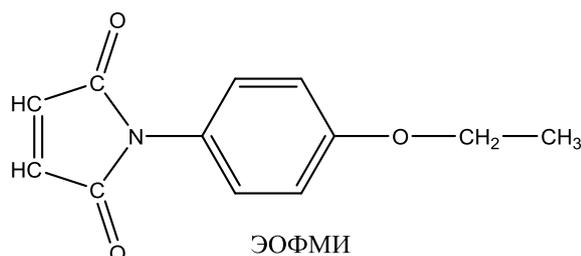
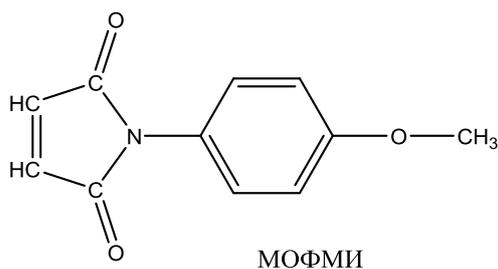
Романова А.В., Данилов В.А.

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», г. Чебоксары, Россия. E-mail: dva1976@yandex.ru

Известно, полимеры на основе малеинимидов (МИ) обладают высокой механической прочностью, термо- и химической стойкостью. В настоящее время известны различные методы введения малеинимидных групп в структуры макромолекул полимеров. Один из широко применяемых методов модификации является сополимеризация на основе свободнорадикальных процессов. Однако этот метод имеет свои недостатки, потому что большая часть МИ имеют высокие температуры плавления и, следовательно, небольшую растворимость в акриловых и метакриловых мономерах.

Представляет интерес получение МИ, имеющих низкие температуры плавления. Один из путей решения данного вопроса является введение в структуру МИ алкилокси групп, которые могут снижать температуры плавления и улучшать совместимость в мономерах и олигомерах.

В работе по методикам, приведенным в работе [Данилов, В.А. Особенности синтеза и свойства некоторых малеинимидов / В.А.Данилов, О.А.Колямшин, Н.И.Кольцов // Бутлеровские сообщения. - 2012. - Т.32. - №12. - С. 26-30.], двухстадийным методом были получены N-фенилмалеинимиды с метокси- (МОФМИ) и этокси группами (ЭОФМИ) в пара-положении у бензольного кольца. Синтезированные МИ имеют температуру плавления соответственно 150-151°C (МОФМИ) и 135-136°C ЭОФМИ.



В работе были исследованы полимерные композиции на основе полученных МИ и бутилметакрилата (БМА) – широко применяемого мономера в химической промышленности полимеров для создания лаковых композиций. Для этого в БМА добавляли соответствующие МИ и нагревали до 80°C. Максимальное содержание МИ в БМА составляет 5-7%. Установлено, что лучше растворяется в БМА ЭОФМИ. Далее проводили радикальную сополимеризацию полученных МИ с БМА в присутствии пероксида бензоила (0,5 масс.%). Время отверждения составляло от 3 до 5 часов.

БМА и его сополимеры применяют в промышленности как основу для лаков и покрытий. Поэтому исследовалась химическая стойкость полученных образцов. Из полученных данных следует, что по сравнению с полибутилметакрилатом образцы на основе МИ более химически устойчивые в воде, водных растворах кислот и щелочей. В ацетоне и ИПС набухают, в бензоле растворяются. Данные МИ можно использовать для модификации полимеров и полимерных композиций.

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,
РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ИЗ ПИРОКСИЛИНОВЫХ ПОРОХОВ

Романова С.М., Мадякина А.М.

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия E-mail: almi_almi@mail.ru

Практически все индустриально развитые страны несут экономические затраты в связи с необходимостью утилизации боеприпасов, которые на сегодняшний день морально устарели. Методы их утилизации в большинстве своем сводятся к расснаряжению снаряда на составные части, взрывчатое вещество выпрессовывается и сжигается в специальных бронепечах. Такой метод является небезопасным и экономически невыгодным. В связи с этим в последние годы большое внимание уделяется утилизации нитратцеллюлозных порохов путем физико-химической переработки с целью получения продуктов народно-хозяйственного назначения.

Целью нашей работы является изучение возможности химической утилизации устаревших нитратов целлюлозы (НЦ) с получением соединений с новыми эксплуатационными свойствами. Задача исследований заключалась в разработке способа получения смешанных эфиров целлюлозы реакцией переэтерификации нитратных групп азотнокислых эфиров целлюлозы пропиловым и изопропиловым спиртами, в выявлении преимущественных направлений протекания процессов.

Спирты, являясь слабыми нуклеофилами (слабые основания Льюиса), в реакциях нуклеофильного замещения нуждаются в акцепторе протонов. Именно поэтому химическое превращение НЦ осуществлялось в гомогенной среде пиридина, который хорошо растворяет оба исходных компонента и выступает как катализатор процесса. В качестве исходного полимера, подлежащего химической модификации, в работе использовали нитрат целлюлозы с формулой элементарного звена $C_6H_7O_2(OH)_{0,87}(ONO_2)_{2,13}$.

Для установления наиболее вероятных направлений взаимодействия НЦ со спиртами рассмотрено распределение зарядов на атомах 2,6 - динитрата целлюлозы. Расчеты зарядов по Маликену выполнены с применением полуэмпирического метода квантовой химии AM1 в программе Gaussian 09.

Согласно квантово-химическим расчетам в результате взаимодействия НЦ с веществами нуклеофильного характера наиболее вероятна атака нуклеофилом углеродов в положениях C(1) и C(4), приводящая к деполимеризации макромолекул $[C_6H_7O_2(OH)_{0,87}(ONO_2)_{2,13}]_n$. Далее атаке нуклеофилом должны подвергаться углеродные атомы C(3) и C(5), приводящие к замещению гидроксильных групп и раскрытию глюкопиранозного цикла соответственно. Затем происходит замещение нитратных групп у C(2). Расчеты распределения электронной плотности на атомах молекулы спирта были произведены, как с учетом влиянием на них пиридина, так и без учета такового.

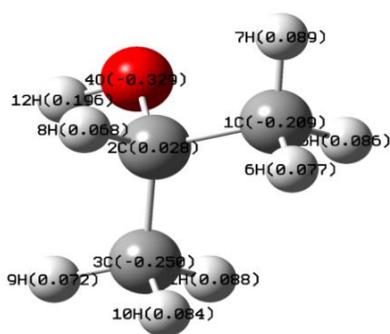


Рисунок 2. Конформер изопропанола

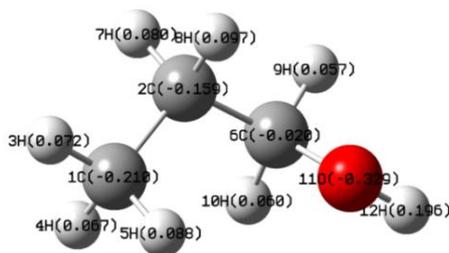


Рисунок 3. Конформер пропанола

Наибольшим отрицательным зарядом в молекулах спиртов обладает атом кислорода гидроксильной группы, следовательно, можно предположить, что

атака вторичных атомов углерода в молекуле нитрата целлюлозы будет осуществляться им.

Анализ результатов выполненных исследований показывает, что при взаимодействии $[C_6H_7O_2(OH)_{0,87}(ONO_2)_{2,13}]_n$ с пропанолом и изопропанолом одновременно протекает пять преимущественных процессов: нуклеофильное замещение нитратных групп на алкоксирадикал, гидролиз нитратных групп, разрыв β - гликозидной связи, раскрытие глюкопиранозного цикла и деполимеризация цепи макромолекулы модификата нитрата целлюлозы. Получены высокомолекулярные соединения с формулой элементарного звена $C_6H_7O_2(OH)_{1,65}(ONO_2)_{0,6}(C_3H_7O)_{0,75}$, при взаимодействии НЦ с изопропанолом в аналогичных условиях - $C_6H_7O_2(OH)_{1,7}(ONO_2)_{0,5}(i-C_3H_7O)_{0,8}$.

Литература

1. С.М. Романова, А.М. Мадякина, Д.И. Сабирова, В.А. Фетисова. Исследование механизма реакции нитратов целлюлозы с тиомочевинной. Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23. № 7. С. 44-48.
2. С.М. Романова, А.М. Мадякина, Д.И. Сабирова, М.В. Хузеев. Химическая модификация регенерированных из устаревших порохов нитратов целлюлозы хлоридом фосфора(III). Экологическая химия. 2019. Т. 28. № 3. С. 132-139.
3. Патент на изобретение 2659283 РФ, МПК C08B15/06. Способ получения азидонитрата целлюлозы / С.М. Романова, Д.И. Сабирова; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».
4. Патент на изобретение 2555903 РФ, МПК C08B15/06. Смешанные азотнокислые эфиры целлюлозы, содержащие сульфаниламидные группами, в качестве компонента состава лакокрасочных покрытий и способ их получения / С.М. Романова, В.И. Трескова; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИОЛЬНОГО КОМПОНЕНТА ЖЕСТКОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩЕЙ ФРАКЦИЕЙ ПИРОЛИЗНОЙ ЖИДКОСТИ

Сабирзянова А.И., Валеева А.Р., Бикбулатова Г.М.,

Хазиахмедова Р.М., Башкиров В.Н.

*Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет,
г.Казань, Россия. E-mail: almi.sabirzyanova@yandex.ru*

Пенополиуретан (ППУ) является одним из наиболее широко используемых полимерных материалов в мире. Благодаря своим свойствам он широко применяется при тепло- и звукоизоляции. Однако, для получения ППУ стандартным методом нужно два важнейших сырья, полиол и изоцианат, главным образом зависящие от нефти.

Непрерывный рост цен на традиционные энергоносители (нефть, природный газ, уголь) способствовал интенсификации работ в использовании альтернативных источников энергии и вовлечение в энергобаланс нетрадиционных возобновляемых источников энергии, являющиеся одним из важнейших задач в области энергосбережения. В этом случае не только удовлетворяется часть потребности в энергоресурсах, но и уменьшается экологическая нагрузка на окружающую среду. Самым распространенным возобновляемым сырьем для получения альтернативного топлива является биомасса древесины. Среди современных методов термохимических технологий биомассы *пиролиз* является наиболее универсальной, которая позволяет получать качественное, экологически безопасное твердое, жидкое и газообразное топливо практически из любого органического сырья.

Жидкий продукт пиролиза, по своему химическому составу, является отличной альтернативой синтетическому полиольному компоненту в производстве пенополиуретана.

В лаборатории по собственному разработанному рецепту были получены образцы пенополиуретанов с использованием пиролизной жидкости в гидроксилсодержащем компоненте. Пиролизная жидкость, была получена из

различного растительного сырья. С помощью инфракрасной спектроскопии была определена химическая структура полученных образцов ППУ на инфракрасном Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08».

На рисунке 1 представлены ИК спектры пяти лабораторных образцов пенополиуретана. Образец 1 представляет стандартный ППУ из полиэфирного полиола, и четыре образца, гидроксилсодержащий компонент которых содержит 60% пиролизной жидкости из различного сырья: образец 6 из древесины березы (Германия), образец 7 из древесины березы (Россия), образец 8 из древесины бука, образец 9 из соломы.

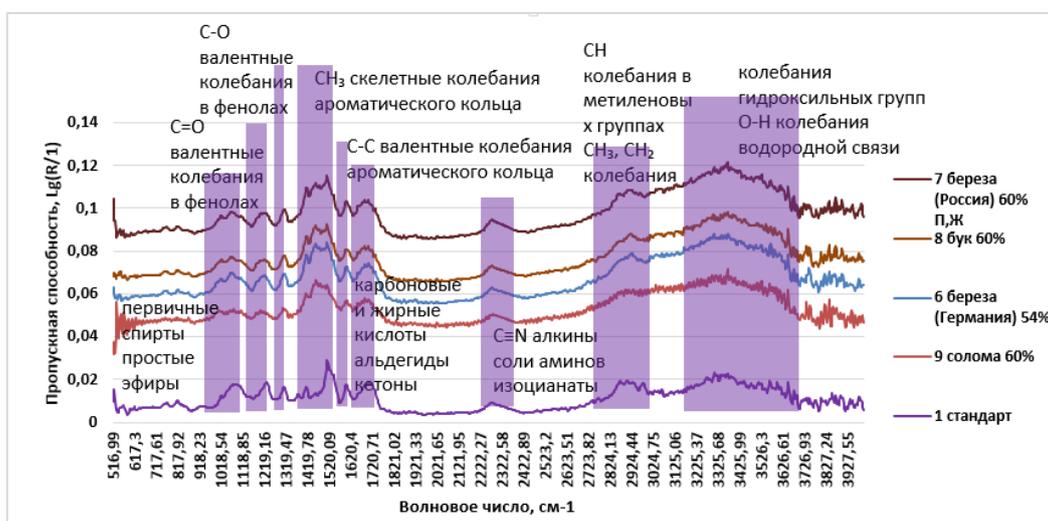


Рисунок 1. ИК-спектр контрольного образца ППУ и образцов ППУ с содержанием 60% пиролизной жидкости в полиольном компоненте

Выраженные пики всех пяти образцов в интервале волновых чисел 1400-1596 говорят о наличии в образцах деформационных колебаний связей C-H в алкенах (1413 см^{-1}), алканах (1456 см^{-1}), колебаний C=C ароматического кольца (1508 см^{-1}), первичных и вторичных аминов (1597 см^{-1}). Наличие ароматических и сложноэфирных групп способствует возникновению между макромолекулами достаточно сильных физических связей. Если сравнивать пики у образцов из пиролизной жидкости, можно отметить, что интенсивность пика образцов практически одинакова. Все пять образцов содержат альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты – об этом говорит пик с волновым числом 1700 см^{-1} . Область частот $1650 - 1700 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям C=O

групп (в том числе и мочевиновых), которые участвуют в образовании различного типа водородных связей. Все образцы из жидких продуктов пиролиза имеют полосы поглощения в области 1066 см^{-1} , характерный колебаниям первичных и вторичных спиртов и фенолов, и в области 1219 см^{-1} , отвечающей колебаниям азидов. Наличие аналогичных связей в стандартном образце говорят колебания в интервале волновых чисел $1075 - 1374\text{ см}^{-1}$. В области 2275 см^{-1} , соответствующая колебаниям изоцианатов, и солям аминов наименьшей интенсивностью обладает образец из полиэфирного полиола, а образцы, полученные из пиролизной жидкости имеют одинаковую интенсивность. Наблюдаются полосы поглощения при 2902 см^{-1} и при 2976 см^{-1} у стандартного образца, характерные для колебаний связей СН в метиленовых группах. О наличии метиленовых групп в образцах из пиролизной жидкости говорят колебания в области $2869-2924\text{ см}^{-1}$. Выражен пик 3307 см^{-1} , соответствующий внутри- и межмолекулярным Н- связям в димерах и полимерах у всех образцов. У всех пяти образцов имеется период с $3649\text{ см}^{-1} - 3747\text{ см}^{-1}$, определяющий колебания свободных групп ОН.

Проведённый сравнительный анализ химической структуры лабораторных образцов пенополиуретана, содержащих в полиольном компоненте 60% пиролизной жидкости, с контрольным образцом из полиэфирного полиола, позволяет сделать вывод, что модификация полиольного компонента пенополиуретана пиролизной жидкостью не вносит существенных изменений в химическую структуру получаемого продукта, кроме увеличения содержания функциональных групп у образцов из бioneфти, в отличие от стандартного образца.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИАНГИДРИДНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ГИДРОКСИАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫМИ МОЧЕВИНАМИ

Сидоров Е.Н., Игнатьев В.А.

*ФГБОУ ВО Чувашский государственный университет, 428015, г.
Чебоксары, Московский пр., 15, Россия. E-mail: ignatjev1@rambler.ru*

Полимерные материалы на основе эпоксидных олигомеров находят самое широкое применение в самых различных областях промышленности и техники. Так, система на основе эпоксидиановой смолы ЭД-22 и изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (изо-МТГФА), используется для изоляции высоковольтного электрооборудования, для изготовления пропиточных, заливочных и герметизирующих компаундов в радиотехнической, электротехнической отраслях. Это связано с возможностью регулирования конечных свойств эпоксидных полимеров, как путем подбора системы олигомер-отвердитель, так и посредством модификации. Регулирование свойств полимеров путем подбора системы олигомер-отвердитель требует больших капиталовложений, поэтому важное значение приобретает управление качеством композиций посредством их модификации [1]. В данной работе исследовано влияние малых добавок гидроксиалкилзамещенных мочевины (ГАМ) на эксплуатационные характеристики композиций на основе ЭД-22 и изо-МТГФА, полученных методом «горячего отверждения».

ГАМ получали взаимодействием 2,4-толуилен- и 1,6-гексаметилендиизоцианатов с диэтанол-, этанол- и пропаноламинами при мольном соотношении 1:2 по методике [2]. Было исследовано влияние ГАМ на кинетику процесса отверждения методами ротационной вискозиметрии и динамического механического анализа. Для отвержденных эпоксидных композиций также исследовали их основные физико-механические показатели: адгезию клеевого слоя к стали - предел прочности при равномерном отрыве

($\sigma_{отр.}$), разрушающее напряжение при сжатии ($\sigma_{сж.}$), предел прочности при разрыве ($\sigma_{разр.}$), ударную вязкость (A) и содержание гель-фракции (P).

Результаты кинетических исследований показали, что введение в композицию ГАМ разной структуры и функциональности несколько понижает температуру отверждения. При этом, при относительно низких температурах отверждения, несмотря на введение ГАМ, основные кинетические закономерности процесса отверждения не изменяются.

Таким образом, нами синтезированы и исследованы эпоксиангидридные композиции, модифицированные гидроксиалкилзамещенными мочевинами. Исследованы свойства композиций в зависимости от природы модификаторов и структурных особенностей модифицированных полимеров. Установлено, что ГАМ являются достаточно эффективными регуляторами свойств эпоксидных полимеров, выступая при этом как в качестве ускорителей, так и структурных модификаторов. Результаты исследований также показали, что максимальный эффект в области малых добавок обеспечивают ГАМ с наибольшей функциональностью (содержанием гидроксильных групп). Синтезированные эпоксиангидридные композиции могут применяться при производстве изделий с применением различных автоматических линий, а также повысить технологичность и производительность процесса склеивания.

Литература

1. Рогожина Л.Г., Кузьмин М.В., Игнатъев В.А., Колямшин О.А., Кольцов Н.И. / Исследование влияния алканоламинов на свойства эпоксиангидридных композиций // Журнал прикладной химии, 2016, Т. 89. Вып. 11, с. 1481-1487.
2. Игнатъев В.А., Колямшин О.А., Кузьмин М.В., Рогожина Л.Г., Кольцов Н.И. / Синтез алифатических гидроксиэтилзамещенных мочевинов // Журнал органической химии, 2015, т. 51 вып. 1, с. 123-124.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО НАНОВОЛОКНА ДЛЯ КОСМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Татрокова П.В., Исаева Э.Б., Ибатуллина А.Р.
*Казанский национальный исследовательский университет, г. Казань,
Российская Федерация. E-mail: ptatrokova@mail.ru*

В последние годы значительно вырос интерес к аллотропии углерода. Большое внимание уделяется разработке принципов получения нанокомпозитов и их внедрению. После открытия фуллерена, модификации углерода стали актуальным объектом изучения, в связи с перспективой их практического применения, в том числе в космической технике.

Механические свойства композитов зависят от структуры и свойств межфазной границы. Сильное межфазное взаимодействие между матрицей и волокном-наполнителем обеспечивает высокую прочность материала. В обычных композитах фазы имеют микронные и субмикронные размеры. Наблюдаемая тенденция к улучшению свойств наполнителя, при уменьшении его размеров, объясняется снижением его макроскопической дефектности [1].

Нанокомпозит представляет собой многокомпонентный твердый материал, состоящий из матрицы и наполнителя, первичные частицы которого находятся в диапазоне наноразмеров. Некоторые нанокомпозитные материалы в 1000 раз прочнее, чем материалы объемных компонентов. Такое повышение показателей позволяет применять эти материалы при строительстве космических аппаратов (КА): создать прочный герметичный каркас, который армируется углеродными волокнами.

Нанокомпозиты разделяют на два вида: к первым относят композиты, в которых используются наноразмерные включения, но матрица не является наноструктурированной, а ко вторым - композиты, имеющие помимо нановключений, наноструктурированную матрицу. В зависимости от типа основной матрицы, занимающей большую часть объема нанокомпозитного материала, нанокомпозиты принято подразделять на три категории:

керамические (с улучшенными оптическими и электрическими свойствами), металлические (с включением углеродных нанотрубок, повышающих прочность и электрическую проводимость), полимерные [2].

Благодаря новым свойствам нанокompозитов, их можно применять для создания покрытий в космической промышленности, которые будут выполнять различные функции. А именно: механическую и радиационную защиту, тепловую защиту при входе в атмосферу космического корабля, функцию по обеспечению требуемого теплового режима космического аппарата в полете, способность придать поверхности космического аппарата необходимые оптические и электрические характеристики.

В последние годы в ракетно-космической технике(РКТ) наблюдается тенденция по применению керамических композитов в узлах, подвергающихся воздействию высоких температур и агрессивных сред. В частности применяются нанокompозиты на основе полимеров и керамик. Это может значительно улучшить такие свойства техники, как прочность, модуль упругости и стабильность размеров, электрическая проводимость, пониженная проницаемость для газа, воды и углеводородов, огнестойкость, термическая стабильность, химическая устойчивость, внешний вид поверхности, оптическая четкость. Применения нанокompозитов включают тонкопленочные конденсаторы для компьютерных микросхем, твердые полимерные электролиты для аккумуляторов, детали автомобильных двигателей и топливные баки, рабочие колеса и лопасти, кислородные и газовые барьеры [1].

В космической отрасли найдут применение практически все основные виды наноматериалов, создаваемых для различных областей науки и техники. Но многие материалы разрабатываются специально для решения тех или иных задач, возникающих при конструировании КА. К примеру, последние несколько лет специалистами НАСА разрабатывается композитная оболочка на основе углеродного нановолокна. Эта композитная оболочка представляет собой ультратонкое покрытие, демонстрирующее превосходную прочность, оставаясь чрезвычайно легким. В лётном комплексе НАСА в Вирджинии

используют сосуд высокого давления с композитной оболочкой как часть системы подруливающего устройства на холодном газе. Отмечается, что такая модификация системы включает в себя перемещение полезной нагрузки ракеты во время полета, а также раскручивание полезной нагрузки для улучшения аэродинамики ракеты во время спуска[3].

Экспериментальные данные 2018 года после проведения суборбитальных полетов ракет с композитным покрытием показали, что изделия из нановолокна являются одним из самых современных конструкционных материалов для космической промышленности. По словам инженера исследовательского центра Майкла Мидора, инвестиции в нанотехнологии приносят большую выгоду на снижении веса и энергопотреблении конструкций, а также увеличении общей производительности [4], а следовательно имеют огромный потенциал для изучения и дальнейших разработок.

Литература

1. Полимерные нанокомпозиты [Электронный ресурс]. URL: http://csr.spbu.ru/pub/RFBR_publications/articles/chemistry/2000/polimerny%27e_nanokompozity%27_00_chem.pdf (дата обращения: 13.03.2021).
2. Полимерные композиционные наноматериалы: [Электронный ресурс]. URL: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/3568/13/1358540_presentation_ch_1.pdf (дата обращения: 11.03.2021).
3. Carbon nanotube application. [Electronic resource]. – Electronic journal. – 2018. – May 10. – Mode access: <https://www.nasa.gov/feature/goddard/2018/nasa-eyes-highly-versatile-carbon-nanotube-technology-for-different-spaceflight-applications>
4. Nanotechnology Flight Test. [Electronic resource]. – Electronic journal. – 2017. – May 16.– Mode access: <https://www.nasa.gov/feature/nanotechnology-flight-test-material-impact-on-the-future>

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ НЕДРЕВЕСНОГО
ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ
МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Накып А., Черезова Е.Н.

*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, ул. К. Маркса, д.68
E-mail: abdurahim114@inbox.ru*

Химическому модифицированию целлюлозосодержащего сырья без предварительного разделения на отдельные компоненты в последние годы уделяется большое внимание. Одним из направлений модифицирования целлюлозосодержащего сырья является получение карбоксиметиловых эфиров. Карбоксиметилированные продукты могут использоваться в качестве сорбентов тяжелых металлов, химических добавок для регулирования свойств промывочных жидкостей при бурении, для стабилизации растворов в строительной индустрии и др. [1]. С этой целью используют суспензионный и твердофазный методы. Однако эти способы достаточно продолжительны и энергозатратны [2]. Кроме того, в описываемых условиях целлюлозосодержащее сырье подвергается значительной деструкции, что ограничивает области применения модифицированного продукта.

В ходе данной работы для интенсификации процесса карбоксиметилирования биомассы однолетних растений без предварительного разделения на компоненты изучена возможность использования микроволнового излучения. Реакцию проводили в две стадии. На первой стадии целлюлозосодержащее порошковое сырье (из порошка хлопка, овса, люцерны) подвергали обработке гидроксидом калия при воздействии микроволнового излучения различной мощности (от 210 Вт) в течение 30 с. После чего в реакционную массу вводили монохлоруксусную кислоту и продолжали процесс в тех же условиях 30-50 сек. В предварительно очищенном модифицированном продукте методом титриметрического анализа определяли количество карбоксильных групп [3].

Установлено влияние мощности МВИ и продолжительности МВИ-активации на полноту реакции карбоксиметилирования.

Литература

1. Колосов, П.В. Сорбционные свойства продуктов карбоксиметилирования / П.В. Колосов [и др.] // Современные проблемы экологии и безопасности: Сб. материалов третьей всерос. науч.-тех. интернет-конф. – Тула, 2007. – С. 202–204.

2. Маркин, В.И. Исследование реакции карбоксиметилирования древесины осины методом полного факторного эксперимента / В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова, А.И. Галочкин, В.В. Захарова // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1998. – №5. – С. 108–112.

3. Борисова, Т.Ф. Определение карбоксильных групп в отбеленной целлюлозе / Т.Ф. Борисова, Ю.Ф. Миляев // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2014. – Вып. 1. – Ч.2. – С. 58-65.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦИТРУСОВОГО ПЕКТИНА ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Романова Д.П., Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», Казань. Россия
E-mail: romanova050297@mail.ru*

Произведен квантово-химический расчет молекулярного строения и ИК-спектров модифицированного акриламидом цитрусового пектина линейной и циклической формы. В результате сравнения полученных расчетных данных с экспериментальными была определена структура мономерного звена полимера. Было установлено, что модифицированный акриламидом цитрусовый пектин имеет циклическую форму. Расчеты с использованием ряда квантово-химических методов, различных базисных наборов и нескольких функционалов плотности позволили подобрать оптимальный квантово-химический подход - метод теории функционала плотности с функционалом PBE, позволяющий добиться достаточной точности при воспроизведении экспериментальных данных при оптимальных затратах времени и вычислительных ресурсов. Масштабирующий множитель при расчетах с использованием различных методов во всех случаях составлял 0.97. Было установлено, что с использованием подхода DFT(PBE) наблюдается наименьшее отклонение (относительная погрешность < 1 %) рассчитанных частот колебаний ИК-спектра полимера от экспериментальных. При этом было выявлено, что сочетание подхода HF/6-31G(d,p) для моделирования низких частот колебаний и DFT(PBE)/6-31G(d,p) для расчета высоких частот позволяет получить более точное представление о поведении вещества.

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН» и вычислительных ресурсов системы «Ломоносов» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-13-00112.

Литература

1. Воеводин Вл., Жуматий С., Соболев С., Антонов А., Брызгалов П., Никитенко Д., Стефанов К., Воеводин Вад. Практика суперкомпьютера «Ломоносов» // Открытые системы. – 2012. – Т. 7. – С. 36–39.

Секция 6

Полимеры медицинского назначения

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН В МЕДИЦИНЕ

Ибрагимов Р.Г., Ажбакова Г.В.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
г. Казань, Россия. E-mail: modif@inbox.ru*

Полимерные мембраны медицинского назначения широко используются в искусственных системах, имитирующих функции клеточных мембран человека, для разделения и диффузии: кислорода и углекислого газа, водяных паров, питательных веществ, метаболитов и других веществ. При хирургических операциях на сердце и легком кровообращение и газообмен осуществляется в аппаратах “искусственное легкое” – оксигенаторах, основу которых составляют наиболее физиологичные мембранные устройства. С созданием оксигенаторов мембранного типа расширились и области их применения. Опыт применения таких мембран показал, что они должны удовлетворять основным требованиям: иметь высокую газопроницаемость по кислороду и углекислому газу; обладать биологической и химической совместимостью с кровью; отличаться достаточно высокой механической прочностью и стойкостью к химическим и физическим факторам, действующим на мембрану при ее стерилизации и эксплуатации[1].

Максимально повысить процессы газообмена при оксигенации крови возможно за счет эффективности мембраны, которая зависит от природы полимера и ее толщины. Высокая эффективность мембраны не столько позволяет варьировать проницаемость кислорода (гемоглобин крови усваивает строго определенный его объем), сколько важна для быстрого выделения углекислого газа из крови. Скорость выделения двуокиси углерода всецело зависит от эффективности и селективности самой мембраны. Применение изотропных мембран из полиэтилена, производных целлюлозы [2] не дало желаемых результатов по эффективной оксигенации крови вследствие их малой проницаемости.

Отечественные исследователи разработали несколько вариантов пленочных асимметричных мембран на основе винилтриметилсилана (мембрана ПВТМС), полиарилат-полисилоксана (мембрана Силар) и ПК-ПДМС (мембрана-Карбосил-АС). Последние были использованы в плоскостных моделях оксигенаторов [3].

Высокая эффективность мембран для оксигенаторов была в дальнейшем достигнута за счет использования пористых плоских и волоконных систем из гидрофобных политетрафторэтилена, полипропилена (GELGARD) и других полимеров [3].

Однако, как показали последние исследования, такие мембраны имеют и ряд недостатков, связанных с их пористой структурой: 1) возможность попадания пузырьков газа в кровь, что может вызвать эффект послеоперационного невротического расстройства; 2) гидрофилизация липидами крови поверхности пор волокна и проникновение крови в поры, что приводит к ухудшению газопереноса и 3) отрицательное влияние газовых менисков в устьях пор мембраны, создающих высокое поверхностное натяжение крови [4].

Функциональные свойства полимерных мембран нового поколения определяются их химической природой, надмолекулярной структурой и свойствами поверхности, находящейся в контакте с биологической средой или живым организмом. Таким образом, эти свойства тесно связаны с характеристиками полимерной поверхности и определяют методы целенаправленного изменения этих свойств. Большинство методов модификации мембран имеет ряд недостатков. По сравнению с другими методами модификации полимерных мембран, плазменная технология имеет такие преимущества, как экологичность, воспроизводимость результатов, интегрируемость в технологические линии и малая температурная нагрузка.

В результате модификации низкотемпературной плазмой мембраны приобретают оптимальную пористую структуру, повышаются эксплуатационные свойства (селективность и производительность)

Регулирование физико-химических свойств мембранного элемента низко-температурной плазмой позволяет управлять медикобиологическими функциями аппаратов, следовательно их лечебными свойствами, повышая качество и эффективность воздействия на пациента [5].

Литература

1. L.Kravets,V.Elinson,R.Ibragimov Effect of plasma treatment on poly(ethylene terephthalate) track membranes.Proc. of the VIII International Conference "Plasma Physics and Plasma Technology." Minsk, Belarus. September 14-18, 2016. Vol. 2. P. 442- 445.

2. L.I.Kravets, V.Elinson, B.Mitu,G.Dinescu, R.Ibragimov Plasma surface modification of polypropylene track membrane to improve its performance properties. Abstr. of the 7th Inter. Workshop & Summer School on Plasma Physics. Kiten, Bulgaria, June 26 - July 2, 2016. P.62-64.

3.V.V.Volkov,I.S.Abdullin,R.G.Ibragimov,R.T.Gallyamov,A.A.Ovcharova,A.V.Bildyukevich Modification of polysulfone porous hollow fiber membranes by air plasma treatment, International Workshop on Physical and Chemical Processes in Atomic Systems IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 751 (2016)P.82-86. 012028.

4. I.Borisov, A.Ovcharova,D.Bakhtin, R.Ibragimov,A.Volkov, Development of Polysulfone Hollow Fiber Porous Supports for High Flux Composite Membranes: Air Plasma and Piranha Etching, Academic Editors: Alberto Figoli and Tao He Received: 30 December 2016; Accepted: 4 February 2017; Published: 13 February 2017, Fibers 2017, 5, 6. P.105-122.

5. L.I.Kravets, V.Elinson,B.Mitu,G.Dinescu, R.Ibragimov, Plasma surface modification of polypropylene track membrane to improve its performance properties, Journal of Physics: Conference Series. 2018.Vol. 982. № 012011.6p.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ БИОПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИКСЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ

Ахатова Ф.С., Науменко Е.А., Закирова Е.Ю., Гурьянов И.Д., Фахруллин Р.Ф.
*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, ИФМиБ, г. Казань,
Россия. E-mail: akhatovaf@gmail.com*

Современные достижения в области биологии стволовых клеток открывают возможности для создания новых подходов к лечению ряда заболеваний, включая заболевания опорно-двигательного аппарата как вызванных нарушениями функционирования метаболических систем организма, так и являющихся результатом травм. Эти направления, предполагающие персонализированный подход к терапии и хирургии, могут включать клеточную заместительную терапию, лечение лекарственными средствами, либо их комбинацию. Основной идеей является стимуляция собственных регенеративных способностей организма, путем содействия выживанию, правильной миграции, пролиферации и дифференциации эндогенных стволовых клеток-предшественников. Создание клеточных трансплантатов для замещения дефектов костной ткани и их эффективное приживание у пациентов является актуальной проблемой регенеративной медицины.

Основным компонентом костного органического матрикса является коллаген, который отвечает за прочность на растяжение, тогда как минеральный компонент (фосфат кальция) придает прочность на сжатие костной ткани. Несмотря на свою относительную прочность, костная ткань подвержена разрушению в результате травмы, генетически обусловленной патологической хрупкости из-за дефицита органического вещества и резорбции.

Успешная репарация кости возможна только при наличии высоких титров мезенхимальных стволовых клеток (МСК), которые дифференцируются в хрящевую массу в области сосудов повреждённых тканей с последующей

оссификацией. Для создания достаточного пула стволовых клеток в области дефекта костной ткани перспективным является их внесение на трёхмерных биополимерных носителях, состав и механические свойства которых могут модулироваться использованием различных типов полимеров, допантов, включая наноматериалы, и методами формирования матриц.

В настоящее время разработаны матрицы на основе различных полимеров, как искусственных, так и натурального происхождения, пригодные для трансплантации. Многообещающим подходом в формировании матриц является применение наноматериалов. Получаемые таким образом нанокомпозитные матрицы, сохраняя все преимущества биополимерных материалов, приобретают новые свойства, повышающие их биосовместимость, функциональность и, таким образом, расширяющие сферу их применения. Однако работы в данном направлении не утрачивают своей актуальности. Для успешного решения проблем регенеративной хирургии матрицы для трансплантации должны соответствовать ряду требований, в частности, обладать низкой иммуногенностью, высокой степенью биосовместимости и биоразлагаемости, а также способствовать пролиферации как собственных эндогенных стволовых клеток, так и привнесённых извне.

Нами были получены и охарактеризованы тканеинженерные скаффолды на основе биополимеров (желатин, агароза, хитозан), допированные нанотрубками минерала галлуазита. Наномодификация позволила добиться значительного увеличения механической прочности материала при добавлении всего 6% (по весу) нанотрубок при формировании пористого гидрогеля, полученного методом лиофилизации. Пористые матрицы, полученные таким способом, обладали способностью поддерживать рост и пролиферацию различных типов клеток человека и животных, как раковых линий (A549 - клетки карциномы лёгкого человека, Hep3B - клетки гепатомы человека, PC3 - клетки карциномы простаты человека), так и нормальных клеток (фибробласты кожи, мезенхимальные стволовые клетки). Наномодифицированные матрицы были успешно применены для репарации костного дефекта в ветеринарной

практике, что доказало их безопасность и потенциал для использования в клинической практике.

В многочисленных исследованиях доказана биобезопасность нанотрубок галлуазита для различных организмов. Кроме того, данный материал обладает уникальными свойствами – просвет нанотрубок может быть загружен различными соединениями, в том числе лекарствами, а также факторами роста. Модификация нанотрубок форсколином, соединением, относящимся к группе так называемых малых молекул, позволила получить остеокондуктивный материал, который способствовал остеодифференцировке мезенхимальных стволовых клеток. Образцы клеток, дифференцированных на биополимерном наноструктурированном матриксе, были изучены с привлечением атомно-силовой микроскопии. Установлено, что внесение нанотрубок галлуазита, содержащих форсколин, в биополимерный гидрогель, существенно влияет на процесс остеодифференцировки МСК. На матриксах, не содержащих модифицированные нанотрубки, клетки проявляли характерную морфологию МСК, тогда как на скаффолдах, допированных нанотрубками с форсколином, наблюдались явные изменения морфологии клеток. Клетки, культивированные на матриксах, допированных нанотрубками с форсколином, проявляли большую жёсткость, чем клетки, выращенные на каркасах без нанотрубок.

Высокая жесткость этих клеток обусловлена сферическими структурами из солей кальция на поверхности клеток и в межклеточном пространстве, которые были обнаружены с помощью окрашивания по фон Косса, что подтверждает процесс остеодифференцировки под действием наномодификации биополимерного гидрогеля нанотрубками с форсколином. Трансформированные клетки показали более низкую неспецифическую адгезию по сравнению с МСК, выращенными на матрицах без нанотрубок.

Таким образом, полученный нами наноструктурированный биополимерный материал является перспективным с точки зрения исследования процессов регенерации костной ткани и создания остеокондуктивных имплантов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Кабинет
Министров Республики Татарстан (проект № 18-415-160010).*

РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИЛАКТИДЫ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОСТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Бардакова К.Н.^{*,**}, Костюк С.В.^{**,***}, Тимашев П.С.^{*,**}

^{*} *Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и фотоника"
РАН, г. Троицк, г. Москва, Россия*

^{**} *Институт регенеративной медицины Первого МГМУ им. И.М. Сеченова, г.
Москва, Россия*

^{***} *Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, г. Минск, Беларусь
E-mail: arie5@yandex.ru*

Биоматериалы на основе полилактидов привлекают внимание исследователей в области биомедицинского материаловедения благодаря возможности их получения с воспроизводимыми качеством и чистотой, их модификации для регулирования механических свойств и кинетики деградации.

В представленном работе был синтезирован ряд звездообразных гомополимеров лактида с контролируемой M_n до 12000 г/моль, узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.16-1.32$), которые в дальнейшем использовали для формирования трехмерных матриц методом лазерной микростереолитографии.

Показана биосовместимость трехмерных матриц в условиях *in vitro* и *in vivo*. Для матриц с ципрофлоксацином в качестве антимикробного компонента исследованы кинетика высвобождения, построена математическая модель выхода ципрофлоксацина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-52-04020.

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ПОЛИ(2-ОКСАЗОЛИНЫ) НА ОСНОВЕ СУЛЬФОХЛОРИРОВАННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ

Блохин А.Н., Разина А.Б., Бурсиан А.Э., Теньковцев А.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail.: 44stuff44@gmail.com

Поли(2-алкил-2-оказолин)ы – биосовместимые термочувствительные полимеры, которые могут быть получены катионной полимеризацией 2-алкил-2-оксазолинов с раскрытием цикла. Живой характер полимеризации 2-оксазолинов позволяет легко получать блок-сополимеры и полимеры сложной архитектуры. В настоящей работе методом “прививка от” (“grafting from”) синтезированы звездообразные поли(2-оксазолин)ы нового типа с макроциклическим каликсареновым ядром, способным к образованию комплексов с гидрофобными органическими соединениями. В качестве инициаторов катионной полимеризации 2-оксазолинов использовались каликс[4]- и каликс[8]ареновые производные с сульфонилхлоридными группами, введёнными в нижний обод макроциклов в соответствии с неописанной ранее методикой. Возможность использования сульфонилхлоридов для инициирования катионной полимеризации 2-оксазолинов была установлена в предварительном исследовании [1].

Исследована кинетика полимеризации 2-этил-2-оказолина на полученных каликсареновых инициаторах. Показано, что рост цепей соответствует кинетике первого порядка, реакции обрыва и передачи цепей отсутствуют, однако наблюдается замедленное инициирование полимеризации. Константы скорости роста цепей составили: $k_p=1,20 \times 10^{-3}$ л/моль·с для инициатора на основе каликс[8]арена и $k_p=1,47 \times 10^{-3}$ л/моль·с для инициатора на основе каликс[4]арена.

Синтезированы образцы четырёх- и восьмилучевых звездообразных поли(2-оксазолин)ов с каликс[4]- и каликс[8]ареновым центром ветвления соответственно, на основе 2-метил-, 2-этил- и 2-изопропил-2-оказолинов.

Структура полимеров подтверждена методами ^1H ЯМР и УФ-спектроскопии. Для определения молекулярно-массовых характеристик полимерных лучей образцы звездообразных полимеров были подвергнуты селективной деструкции с сохранением структуры полиоксазолиновых лучей. Полученные образцы линейных поли(2-оксазолин)ов были исследованы методом гелепроникающей хроматографии.

Методом турбидиметрии исследована термочувствительность синтезированных звездообразных полимеров в водных растворах массовой концентрацией 0,5%. Установлено, что водные растворы полимеров претерпевают фазовые переходы в широком диапазоне температур 38–80°C, в том числе в области физиологических температур, что является привлекательным в плане медицинского применения подобных объектов.

С использованием модельных соединений установлено, что синтезированные звездообразные полимеры образуют водорастворимые комплексы с гидрофобными органическими соединениями. С применением УФ-спектроскопии исследованы процессы ассоциации синтезированных полимеров в водных растворах методом солубилизации гидрофобного красителя куркумина. Определены значения критических концентраций мицеллообразования (ККМ). Определена солубилизирующая способность звездообразного поли(2-изопропил-2-оксазолин)а по отношению к куркумину в водной среде.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90002.

Литература

1. Блохин А.Н., Разина А.Б., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия, 2016, №2, С.39–46

ОСТЕОНЕЙТРАЛЬНЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

Вафина А.Р., Фазылова Д.И., Зенитова Л.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Казань, Россия

E-mail: dina-fazylova@yandex.ru

В стоматологии и челюстно-лицевой хирургии возникает необходимость возмещения костных дефектов челюстей, появляющиеся в результате травм, удаления кист, при костной пластике и т.д. [1].

Костная пластика - одна из наиболее часто используемых процедур в травматологии, стоматологии, челюстно-лицевой хирургии, направленная на формирование новой костной ткани в целевой области (например, скелетный дефект, участок атрофии, пространство между срастиваемыми костями).

Существует различные группы остеопластических материалов, стимулирующих остеогенез: аутогенные, аллогенные, ксеногенные и синтетические. Важным является подбор остеопластического материала с оптимальными параметрами для конкретного пациента. При этом необходимо учитывать не только состав, дисперсность и качественные характеристики, но и состояние принимающего ложа (характер повреждения, размер образования, плотность окружающей дефект костной ткани), то есть учитывать особенности конкретного пациента и проводить индивидуальный подбор стимулятора остеорегенерации в соответствии с каждым клиническим случаем [2].

Методы восстановления костной ткани основаны на использовании тканевых трансплантатов и искусственных каркасов. Первый подход имеет хорошо известные ограничения, такие как ограниченная доступность трансплантата и осложнения со стороны донорского участка, тогда как последний обычно приводит к плохой интеграции трансплантата и его фиксации в кости.

В период с 2010 по 2020 годы научные усилия были сосредоточены на разработке инновационных костных материалов, которые не только

обеспечивают немедленную механическую поддержку, но и надлежащую фиксацию [3].

Большинство средств для костной регенерации подразделяют на группы: остео-индуктивные (материалы, индуцирующие дифференцировку костных клеток), остеокондуктивные (материалы, создающие каркас для фиксации и роста костных клеток и их предшественников), остеонейтральные (инертные материалы, используемые для заполнения пространства) для обеспечения направленной тканевой регенерации [4].

Полимерные композиционные материалы на основе полисилоксанов находят широкое применение в медицине. Они обладают рядом преимуществ: механической прочностью; отсутствием усадки; возможностью сохранения формы в течение длительного времени; физиологической инертностью, т.е. не взаимодействуют с клетками и реагентами в теле человека; выдерживают высокие температуры, что обеспечивает простоту стерилизации; небiorазлагаемы; устойчивостью к окислению, в том числе под действием УФ-излучения; устойчивостью к старению.

В этой связи целью работы является разработка остеопластических (остеонейтральных) полимерных композиционных материалов на основе отечественного силоксанового каучука с использованием в качестве наполнителей кремнийорганических веществ.

Объектами исследования являются полимерные композиционные материалы на основе синтетического низкомолекулярного силоксанового каучука марки СКТН-Г (ОАО «Казанский завод СК»). Каучук СКТН-Г представляет собой синтетический низкомолекулярный диметилсилоксановый полимер с ОН концевыми группами.

В качестве наполнителей для остеопластических материалов были выбраны кремнийсодержащие вещества: кварц (SEBELITE M3000), аэросил А-175, растительный аэросил. Данные наполнители были выбраны в связи с тем, что они являются совместимыми с силоксановым каучуком.

Научная работа связана с подбором оптимального соотношения структурирующих агентов для силоксанового каучука, а также с установлением подходящего кремнийсодержащего наполнителя и его оптимального содержания, так как остеопластические материалы должны быть гомогенными композициями с высокой вязкостью и обладать хорошим комплексом физико-механических свойств. А также ведутся работы по определению токсикологических характеристик разрабатываемых полимерных композиций и их биосовместимости.

Литература

1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/primenenie-osteoplasticheskogo-materiala-novogo-pokoleniya-pri-ustranении-defektov-chelyustn>, свободный – (3.03.2021).
2. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://a-medik.su>, свободный – (23.11.2020).
3. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://bioimplantat.ru>, свободный – (20.11.2020).
4. Азарова О.Л., Азарова Е.А., Харитонов Д.Ю., Подопригора А.В., Шевченко Л.В. Современные аспекты применения остеопластических материалов в хирургической стоматологии // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. - 2019. – Т42.

О ВЛИЯНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА

Галина А.Р., Кулиш Е.И.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

E-mail: alfiya.galina.chem@gmail.com

На сегодняшний день одним из наиболее важных путей работы в сфере создания полимерных материалов медицинского назначения является разработка различных покрытий, каркасов и прочих изделий для тканевой инженерии и других целей. Эти материалы должны обладать рядом биологических свойств, таких как био- и гемосовместимость с тканями и жидкостями человеческого организма, способность к биологическому разложению, бактериостатичность и др. Одним из подходящих для этих целей полимеров является аминополисахарид хитозан и его производные, в частности сукцинамид хитозана (СХТЗ) в виде натриевой соли. Но надмолекулярная структура, как известно, оказывает влияние на физико-химические свойства раствора полимера и формируемых из него изделий, в частности, на сорбционные и транспортные свойства в виде диффузии различных низкомолекулярных соединений в полимерную матрицу. Для создания полимерных материалов биомедицинского назначения очень важно изучение процесса диффузии, т.к. контролируемый выход лекарственного препарата из матрицы возможен лишь при проникновении воды в плёнку или иной матрикс и дальнейшее его набухание в воде.

Изменения в надмолекулярной структуре полимерной матрицы могут происходить под влиянием разных факторов. Так, ранее были обнаружены конформационные и надмолекулярные изменения в растворах хитозана и его производных при изменении рН раствора, добавлении осадителя к раствору полимера, введении низкомолекулярных электролитов, в том числе и лекарственных веществ, которые фактически модифицируют полимерную матрицу, что находит закономерные изменения в процессах диффузии.

При исследовании физико-химических свойств плёнок СХТЗ, полученных поливом водного раствора полимера на поверхность чашки Петри, было обнаружено, что диффузия протекает в аномальном режиме. Отмечается, что коэффициент диффузии зависит от толщины плёнки и концентрации полимера в исходном растворе, что делает плёнки неравнозначными со структурно-физической точки зрения. Строение плёнок, полученных с помощью удаления растворителя из раствора полимера, шероховатость поверхности и др. во многом определяется условиями получения: температурой, скоростью испарения растворителя, скоростью формирования кристаллических областей, препятствующих диффузии растворителя в полимере и т.д. Рентгеноструктурный анализ пленочных образцов СХТЗ с разной толщиной, сформированных из растворов с различной исходной концентрацией полимера, показывает, что они действительно несколько отличаются.

Когда плёнка СХТЗ содержит лекарственное вещество, есть взаимосвязь между процессом сорбции воды пленкой и транспортом лекарственного вещества из неё (так как навстречу диффузионному потоку воды, движущемуся в объём полимера, из плёнки в воду движется диффузионный поток лекарственного вещества). В связи с этим представляется логичным, что найденные особенности процесса сорбции воды найдут свое отражение в особенностях диффузии лекарственного препарата из полимерной матрицы. С целью придания пленкам нерастворимости в воде был использован один из приемов структурной модификации полимеров, а именно изотермический отжиг. Он сопровождается релаксацией сформированных в ходе получения пленки неравновесных надмолекулярных структур, и, как следствие, релаксацией свободного объема. Результатом этих процессов является увеличение плотности упаковки макромолекул и, очевидно, повышение степени структурирования системы. При сравнении кинетических кривых выхода лекарственного вещества из полимерной плёнки, в случае растворимых и не растворимых в воде пленок они существенно различаются.

Таким образом, в закономерностях выхода лекарственного вещества из полимерной матрицы также проявляется влияние надмолекулярной организации полимерной матрицы на процессы диффузии. Оно заключается в зависимости коэффициентов диффузии от толщины пленочных образцов и концентрации полимера в исходном растворе. Следовательно, изменяя концентрацию полимера в исходном растворе и толщину пленочного покрытия, можно регулировать как процессы сорбции паров воды плёнками натриевой соли сукцинамида хитозана, так и процессы выделения лекарственного вещества из этих пленок.

ИЗУЧЕНИЕ БИОСТОЙКОСТИ ПВХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВИРОВАННЫМ ВОЛЛАСТОНИТОМ

Готлиб Е.М., Садыкова Д.Ф., Перушкина Е.В., Ямалеева Е.С.,
Гаязова И.Р., Фахрутдинова Э.В.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия
E-mail: egotlib@yandex.ru*

Для ПВХ материалов, применяемых, в частности, в медицине, важными являются антибактериальные свойства, вследствие повышенных санитарно-гигиенических требований [1].

Одним из способов придания наполненным волластонитом ПВХ композициям антибактериальных свойств, является активация четвертичными аммониевыми соединениями (ЧАС) поверхности волластонита, поскольку эти поверхностно-активные вещества обладают антимикробными свойствами [2].

Катионные ПАВ активны по отношению, как к грамположительным, так и к грамотрицательным микроорганизмам. Эти вещества могут противостоять развитию бактериальной среды на поверхности ПВХ материалов, выполняя функции биостатиков, тормозящих рост микроорганизмов, и бактерицидов, убивающих микроорганизмы [3].

Очень перспективны в этом аспекте катионные бактерицидные ПАВ, представляющие собой соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАС) с углеводородными радикалами C_{12} - C_{18} , получаемые на основе синтетических жирных кислот [4].

ЧАС, содержащие короткоцепочечные углеводородные радикалы ($C < 8$) у атома четвертичного азота, проявляют умеренные противомикробные свойства. Увеличение количества атомов углерода в радикале приводит к появлению поверхностной активности и вместе с ней противомикробных свойств [3].

Результаты оценки устойчивости ПВХ наполненных материалов для медицинских учреждений к воздействию микроорганизмов представлены в

таблице 1. Представленные результаты являются средними значениями трех экспериментов.

Таблица 1. Оценка бактерицидной активности ПВХ материалов, модифицированных активированным ЧАС волластонитом в отношении *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* и *Bacillus subtilis*, *Streptococcus pyogenes*

ЧАС	Диаметр зоны задержки роста микроорганизмов, мм			
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Salmonella typhimurium</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Streptococcus pyogenes</i>
Базовая рецептура	12	0	14	33
Волластонит (Миволл 10-97)	16	-	16	-
АЛКАПАВ 1214 С.50	12	10	14	42
АЛКАПАВ 16С.50	24	8	16	16
АЛКАПАВ 1618С.50	22	0	18	20

Эффективную группу биоцидов составляют катионные соли четвертичных аммониевых оснований. Максимальную бактерицидную активность, как правило, проявляют ЧАС, которые содержат 12–16 атомов углерода в радикале. Полученные результаты свидетельствуют о том, что базовый состав композиции несколько более устойчив к грамположительным, чем к грамотрицательным бактериям. Введение в рецептуру ПВХ материала волластонита повышает устойчивость к исследованным группам микроорганизмов *Bacillus subtilis* (+) и *Escherichia coli* (-). ПВХ композиции с волластонитом, активированным АЛКАПАВ, характеризуются высокой бактерицидной активностью в отношении *Escherichia coli*. Они проявляют также высокую активность в отношении *Streptococcus pyogenes* и *Salmonella typhimurium*. Таким образом, можно сделать заключение, что обработка поверхности Миволла 10-97 алкилтриметиламмоний хлоридами улучшает бактерицидные свойства модифицированных им материалов на основе ПВХ. Причем, в отношении *Escherichia coli* бактериостатическое действие более выражено при применении АЛКАПАВ 16С50, а *Bacillus subtilis* - АЛКАПАВ 1618С50. Бактерицидное действие ЧАС обусловлено тем, что они обладают

способностью прикрепляться к бактериальной стенке, благодаря положительному заряду, который несут их молекулы, за счет него они притягиваются к наружной поверхности бактериальной мембраны, заряженной отрицательно.

Таким образом, можно сделать заключение, что линолеум на основе ПВХ композиций, наполненных волластонитом, особенно поверхностно-активированным алкилтриметиламоний хлоридами, обладает достаточно высокой устойчивостью к бактериям.

Литература

1. Готлиб Е.М., Садыкова Д.Ф., Ямалеева Е.С., Кожевников Р.В. ПВХ-линолеум для медицинских учреждений // Вестник технологического университета. 2016, Т.19, № 23. С. 35-37.
2. В.А. Волков. Элек. учебник. Поверхностно-активные вещества. Синтез и свойства. 2005
3. Сахно Н., Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю. Биологическая устойчивость полимерных материалов / под общ. ред. проф. Т.А. Трифионовой; Владим.гос. ун-т. им. А.Г. и Н.Г. Столетовых ,Владимир, 2014. – 64 с.
4. Готлиб Е.М., Кожевников Р.В., Садыкова Д.Ф., Ямалеева Е.С. Модифицирующие добавки для ПВХ-линолеума // Вестник технологического университета. 2016, Т.19, № 6. С. 64-66.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ НИТЬ

Зализняк М.О., Газалеева Л.Р., Хусаинов Э.Р., Спиридонова Р.Р.
ФГБОУ «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
E-mail: mircccp@mail.ru

В качестве шовного материала широкое распространение получила монофиламентная полипропиленовая нить. Данная нить характеризуется высокой прочностью, эластичностью, атравматичностью, высокой фибриллирующей способностью, а также данная нить обладает низким коэффициентом трения, что соответствует требованиям, предъявляемым к шовному материалу. Монофиламентные нити на основе полипропилена благодаря своим уникальным свойствам могут применяться даже на инфицированных тканях.

На сегодняшний день в мире актуальным является использование различных бактерицидных и фунгицидных добавок в полимерах. Это связано с содержанием большого количества потенциально опасных для человека бактерий и вирусов. При введении в живую ткань инородного тела происходит реакция организма, в результате которой начинается воспалительная реакция. Данную проблему удастся решить с помощью создания нити с антибактериальными свойствами. Это возможно путем разработки нити нового поколения, которая будет содержать два слоя: окрашенное ядро и оболочку с антибактериальными компонентами.

К настоящему времени было разработано большое множество антибактериальных добавок для широкого спектра полимеров – полиолефинов, полиамидов, полистирола и его сополимеров. Особый интерес в качестве антибактериальных добавок представляют: бутил-бензтиазолинон, *n*-октил-изотиазолинон, соединения серебра, меди и цинка [1], неорганические фосфатные соли. Одним из требований для возможности ввода добавки в расплав является ее высокая термостойкость. Было исследовано влияние меди на антибактериальные свойства и установлено, что в ультрадисперсной форме

частицы металлов способны приобретать уникальные антибактериальные свойства [2]. Наночастицы металлов способны равномерно распределяться в полимерной матрице за счет своей электронейтральности. Авторами [3] был получен материал на основе полипропилена, наполненный наноразмерным медьсодержащим порошком. Сопоставления изображений поверхностей композиционного полимерного материала в режимах топографии (рис. а) и фазового контраста (рис. б) позволяет выявить наличие зон, имеющих различный химический состав. Их появление объясняется наличием наноразмерного медьсодержащего порошка вблизи поверхности композиционного полимерного материала. Были выявлены антибактериальные свойства у полученного композиционного материала.

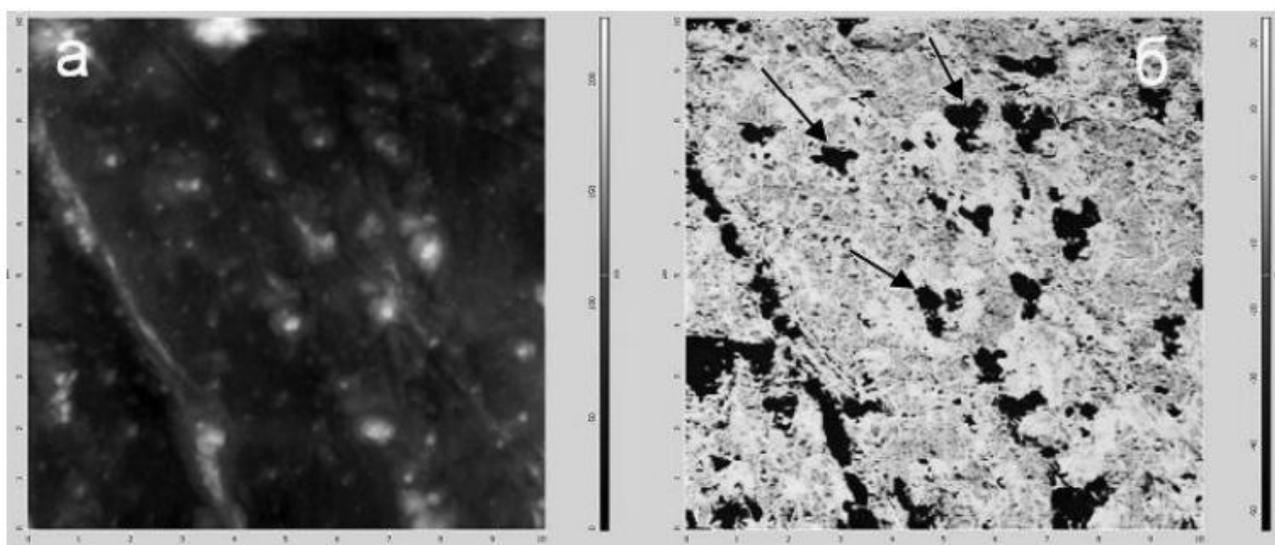


Рисунок. Сопоставление топографии поверхности (а) и картины фазового контраста (б) композиционного полимерного материала [3].

В качестве альтернативного антибактериального наполнителя авторами [3] были использованы фосфаты с различными катионами металлов. Результаты экспериментов свидетельствуют о влиянии фосфатов меди и/или цинка на антибактериальные свойства полимерного материала. Антибактериальное действие индивидуальных фосфатов меди и цинка ниже действия используемого для сравнения фосфата серебра уже при его применении в гораздо меньшей концентрации. В результате проведения

эксперимента было обнаружено, что при совместном вводе фосфата цинка и меди возникает синергетический эффект, который вызывает более выраженные антибактериальные свойства по сравнению с действием каждого из отдельных этих фосфатов.

Получена нить, удовлетворяющая требуемым физико-механическим характеристикам, и при этом она обладает антибактериальным действием. Результаты проведенных исследований можно рассматривать как путь, для создания материалов медицинского или иного назначения, обладающих антибактериальными свойствами.

Литература

1. Антимикробные добавки к полимерам // plastinfo.ru URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/115/> (дата обращения: 02.02.2021).
2. Денисов, Н.М., Баглов, А.В., Борисенко, В.Е., Дроздова, Е.В. , Формирование и антибактериальные свойства композиционных наноструктур из оксидов титана и меди, Неорганические материалы, 2016, том 52, № 5, С. 570–575
3. А. Л. Чуловская, Е. В. Гарасько, Т. П. Кравченко, Композиционный материал на основе полипропилена с биоцидными свойствами // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – . – № 3. – С. 115-118
4. Виссемборски. Р. Снабженные противомикробной защитой материалы / Р. Шнее, Д. Кюммет, Х. Вермтер, Т. Футтерер // № 2530418
Опубл.: 10.10.2014 Бюл. №28

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Лаздин Р.Ю.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

E-mail: lazdin@ro.ru

Область, связанная с применением материалов медико-биологического назначения на основе полимеров активно развивается. Наиболее часто полимеры используются для создания медицинских имплантатов и для получения разнообразных лекарственных форм. При этом важную роль при создании биоматериалов играют природные и искусственные полимеры, проявляющие собственную физиологическую активность. Среди них полисахарид хитозан и его производные, а также производные целлюлозы. Большое разнообразие материалов, которые могут быть получены из физиологически активных полисахаридов предопределяет необходимость варьирования в достаточно широком диапазоне как физико-механических, так и физико-химических свойств этих полимеров.

Одним из доступных и наиболее удобных способов регулирования свойств материалов, перерабатываемых через раствор, является направленное структурообразование полимера, осуществляемое, например, за счет использования модифицирующих добавок – нерастворителей, пластификаторов и др., обладающих тем или иным сродством к полимеру и регулирующих спектр взаимодействий полимер-растворитель. Данная работа посвящена исследованию физико-механических свойств пленочных материалов, получаемых из растворов хитозана, натриевой соли сукцинила хитозана и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы исходно различной концентрации как в отсутствие, так и в присутствии модифицирующих добавок одно, двух и трехатомных спиртов.

Морфология и надмолекулярная структура пленок, получаемых в процессе удаления растворителя, определяются условиями получения пленок.

Например, разное время высыхания пленок, имеющее место вследствие различной концентрации исходного раствора или различной толщины пленок предопределяет различную степень кристалличности формируемых пленочных образцов или различие в надмолекулярной организации аморфной фазы полимеров.

Как показали проведенные исследования, для всех исследуемых полимеров наблюдается одинаково сложный характер изменения физико-механических характеристик при изменении концентрации полимера в растворе: повышение содержание полимера в растворе в определенном концентрационном диапазоне сопровождается увеличением значения разрывного напряжения. Значения разрывного удлинения при этом практически не изменяются. Дальнейшее увеличение концентрации полимера не только приводит к существенному уменьшению значений разрывного удлинения, но и сопровождается уменьшением значений разрывного напряжения.

Пленки, полученные из раствора, содержащего в качестве добавки этанол, характеризуются большим значением разрывного напряжения и несколько меньшими значениями разрывного удлинения, нежели пленки, сформированные в отсутствие добавки. В тоже время, наличие многоатомных спиртов в исходном растворе приводит к формированию пленок, характеризующихся меньшими значениями разрывного напряжения и, существенно, большими значениями разрывного удлинения, по сравнению с пленками, полученными из индивидуального растворителя. Влияние добавок принципиально отличается друг от друга, очевидно, вследствие их различного поведения в процессе формирования пленочных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90093 «Использование реологического метода для направленного формирования комплекса физико-механических свойств материалов биомедицинского назначения на основе некоторых полисахаридов»

ВЛИЯНИЕ ПОЛИКАРБОНАТА НА РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Лисаневич М.С., Рахматуллина Э.Р., Галимзянова Р.Ю.,
Хакимуллин Ю.Н., Мукменева Н.А., Васильев М.А.
*ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский университет,
Казань, Россия. E-mail: lisanevichm@gmail.com*

Известно, что деструкция полипропилена (ПП), после радиационной стерилизации, проявляется в значительном увеличении показателя текучести расплава, уменьшении предела текучести и относительного удлинения при разрыве, что связано с уменьшением молекулярной массы макромолекул в результате разрыва основной цепи по третичному атому углерода.

Основным способом повышения радиационной стойкости ПП является использование стабилизаторов. Проведенными исследованиями [1-4] показано, что введенных на стадии получения в ПП стабилизаторов недостаточно, для предотвращения его деструкции при радиационном облучении в области стерилизующих доз. В связи с этим, были проведены исследования по поиску стабилизаторов для повышения радиационной стойкости ПП в интервале доз стерилизации до 60 кГр.

Исследования проводились на полипропилене PP1562R экструзионной марки, используемой для получения нетканых материалов.

Известны добавки полимерной природы, эффективные в условиях радиационной деструкции полипропилена.

Было исследовано влияние содержания поликарбоната (ПК) марки РС-007UR1 на радиационную стойкость композиции на основе полипропилена.

Поликарбонат относится к радиационно-стойким полимерам (внешний антирад). Определяющим является диссипация избыточной энергии, в связи с этим – стойкость к радиационной деструкции. Особые свойства поликарбоната обусловлены уникальной структурой его макромолекулы. Она похожа на длинную цепочку с повторяющимися звеньями, скрепленными между собой карбонатными группами (-O-(C=O)-O-).

Степень деструкции ПП после радиационного облучения оценивалась по показателю текучести расплава (ПТР), одному из наиболее простых и достаточно точных и информативных методов. Учитывая, что ПК является полярным полимером и совмещение с неполярным ПП вызывает определенные сложности и приводит к ухудшению свойств композиции исследовалось его использование в области небольших дозировок (до 6%).

В результате проведенных исследований было установлено, что с введением ПК в ПП после радиационного облучения, по сравнению с ПП без ПК, уменьшается ПТР, увеличивается время окислительной деструкции и повышается (по данным ТГА) термостабильность. Наиболее эффективно в этом случае проявляет себя композиция с 4% поликарбоната, в том числе и при высоких поглощенных дозах облучения (73 кГр).

Литература

1. Влияние условий переработки на свойства полипропилена Рахматуллина Э.Р., Лисаневич М.С., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н., Мукменева Н.А. Деформация и разрушение материалов. 2017. № 12. С. 35-39.

2. Исследования радиационной стойкости блоксополимера пропилена и этилена и возможности её повышения Лисаневич М.С., Галимзянова Р.Ю., Мукменева Н.А., Хакимуллин Ю.Н., Рахматуллина Э.Р., Хуснутдинова Э.В., Сиразетдинов Д.С., Гарипов И.И. Вестник Технологического университета. 2018. Т. 21. № 10. С. 100-103.

3. Использование фенольного и смесового фенол-фосфитного антиоксидантов для антирадиационной защиты полипропилена медицинского назначения Лисаневич М.С., Галимзянова Р.Ю., Мукменева Н.А., Хакимуллин Ю.Н., Рахматуллина Э.Р., Кузнецова Е.С., Рамазанова А.Н. Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18. № 2. С. 181-182.

4. Влияние стабилизаторов на свойства композиций медицинского назначения на основе полипропилена Рахматуллина Э.Р., Галимзянова Р.Ю., Лисаневич М.С., Кузнецова Е.С., Хакимуллин Ю.Н., Мукменева Н.А. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 22. С. 181-183.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ХИТОЗАНА В ПРИСУТСТВИИ УКСУСНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Мухамедьяров Т.Н.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: tharll@mail.ru

Полимер хитозан является очень перспективным полимером для медицины. Этот факт обусловлен комплексом его уникальных свойств – биосовместимостью с тканями организма, биорезорбируемостью, бактериостатичностью, высокой сорбционной способностью и т.д. Пленочные покрытия на основе хитозана способствуют ускоренному заживлению ран различной этиологии. Однако, существенным недостатком пленочных хитозановых материалов является их хорошая растворимость в воде и то, что под действием ферментов, выделяемых раневой поверхностью, они через два-три дня теряют целостность и фактически перестают выполнять роль защитных покрытий. Этот факт диктует необходимость дополнительной модификации хитозана. Так, при добавлении к раствору хитозана некоторых ионов неорганических кислот, например сульфат ионов, растворимость хитозана значительно понижается, чему, очевидно, предшествует изменение конформации полимера в растворе.

В данной работе исследованы особенности взаимодействия полимера хитозана с сульфат ионами и их влиянием на конформационные особенности хитозана.

Объектом исследования являлся хитозан, представленный в виде пентамера. Для симуляции взаимодействия хитозана с серной кислотой, каждая молекула была построена и оптимизирована в программном обеспечении HyperChem, с использованием полуэмпирического приближения RM1. Энергетически оптимизированный пентамер хитозана представлен на рисунке 1.

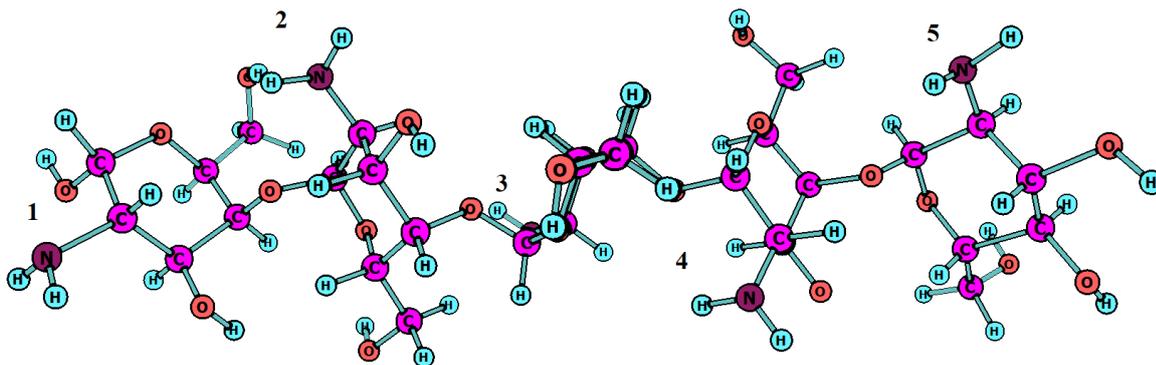


Рисунок 1. Пентамер хитозана

В работе оценивалось расстояние s между 1 и 5 атомами азота, которое для пентамера, представленного на рисунке 1, составило $s=1,711$ нм.

Поскольку самым распространенным растворителем хитозана служит уксусная кислота, следующим этапом работы стало протонирование пентамера хитозана уксусной кислотой. Как показали проведенные расчеты, расстояние между 1 и 5 атомами азота в протонированном пентамере хитозана увеличилось с $s=1,711$ нм. до $s=1,824$ нм. Данный факт вполне понятен, учитывая отталкивание одноименно заряженных групп NH_3^+ . Графическое изображение пентамера хитозана, протонированного уксусной кислотой, представлено на рис. 2.

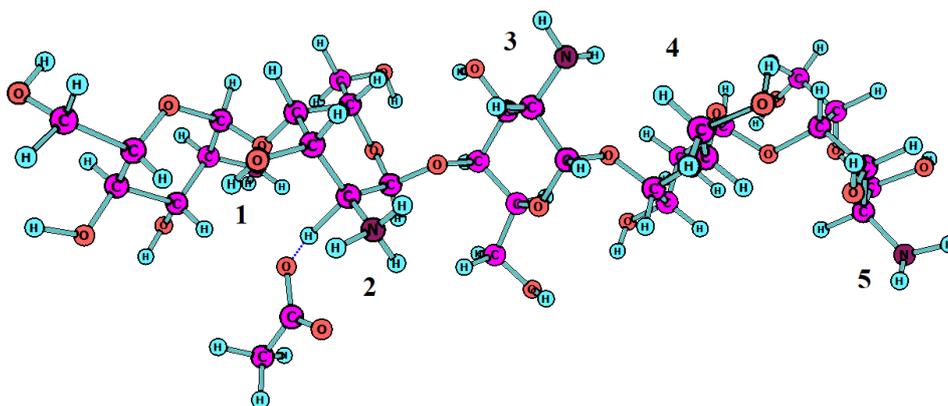


Рисунок 2. Пентамер хитозана в присутствии уксусной кислоты.

Напротив, при добавлении сульфат ионов серной кислоты расстояние между 1 и 5 аминогруппами хитозана уменьшается и становится равным $s=0,638$ нм. Графическое изображение полученного соединения представлено на рисунке 3.

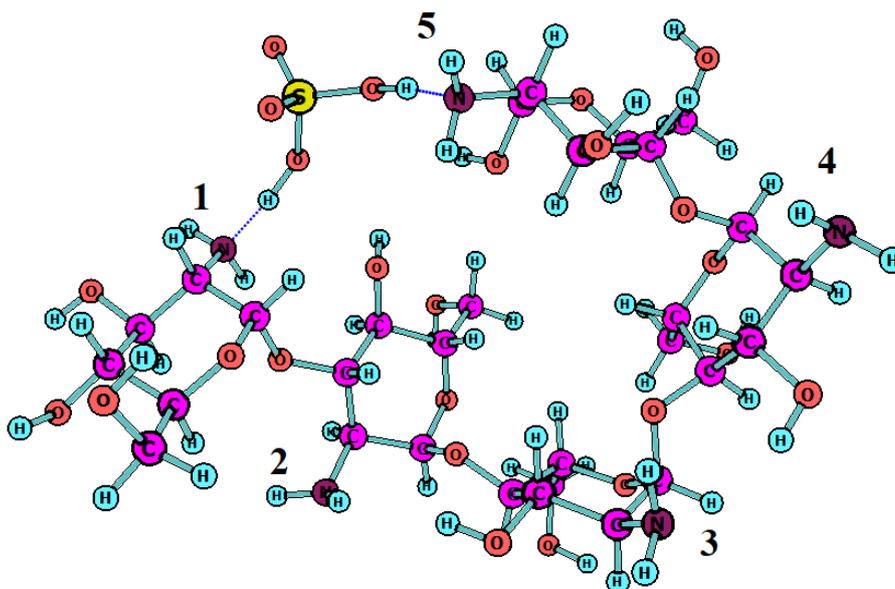


Рисунок 3. Пентамер хитозана в присутствии серной кислоты.

Было обнаружено, что сульфат ион способен связывать между собой две аминогруппы хитозана, что способствует сворачиванию макромолекулярного клубка и, соответственно, уменьшению расстояния между крайними (1-5) аминогруппами.

Таким образом, как показали проведенные расчеты, конформационное состояние хитозана в присутствии уксусной и серной кислот принципиально различное. В растворе уксусной кислоты макромолекула представляет собой развернутую цепь, а в присутствии серной кислоты – свернутый клубок. Изменения, имеющие место в конформационном состоянии хитозана в присутствие сульфат ионов, позволяют рассматривать серную кислоту и ее производные в качестве модификаторов данного полимера, приводящие к уменьшению его растворимости.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ РАКОВЫХ
КЛЕТОК МЕТОДОМ ПЛАЗМОННОЙ ФОТОТЕРМИЧЕСКОЙ
ТЕРАПИИ

Нурахметова* Ж.А., Тулеева** Р.Н., Гизатуллина*** Н.Н.

**Институт полимерных материалов и технологий, г.Алматы, Республика
Казахстан*

***Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, г.Алматы,
Республика Казахстан*

****НАО «Казахский Национальный медицинский Университет имени
С.Д.Асфендиярова», г.Алматы, Республика Казахстан
E-mail: nurakhmetova86@mail.ru*

В настоящее время рак является одной из ведущих причин смерти в современном мире, каждый год регистрируется более 10 миллионов новых случаев. Фототермическое повреждение клеток является одним из наиболее перспективных направлений исследований в лечении рака и инфекционных заболеваний. Для применения в плазмонной фототермической терапии, полученные наночастицы должны отвечать некоторым требованиям: возможность регулирования пика плазмонного резонанса, высокая эффективность фототермического превращения, простота функционализации и инкапсуляции. Наночастицы, которые селективно распознают и уничтожают раковые клетки в организме, остаются ключевой концепцией в наномедицине.

Восстановление золота проведено в одну стадию, нагреванием смеси 0,33 мл (100 мг/л) HAuCl_4 , 4 мл 0,5 М КОН и 0,5 и 4 % растворов полимеров при 100 °С в микроволновом реакторе (Monowave 50 Anton Paar, Австрия). Это приводило к изменению цвета от желтого до винно-красного или фиолетового, обусловленного образованием наночастицы золота (НЧЗ). В качестве полимеров, играющих роль как стабилизаторов, так и восстановителей были использованы гидрофильные полимеры – геллан и поливинилпирролидон (ПВП) с различными молекулярными массами.

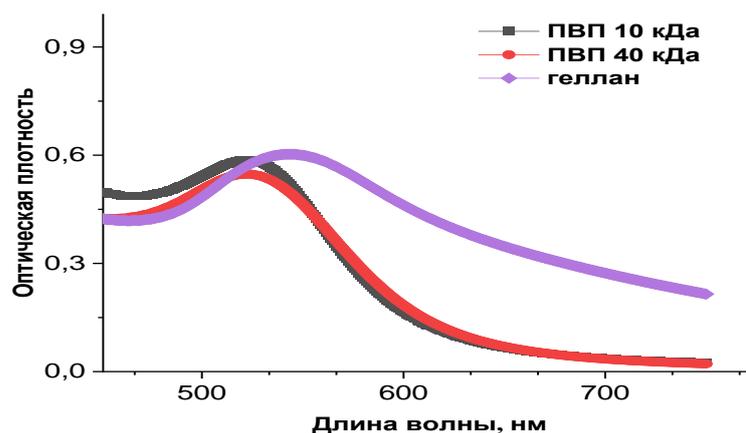


Рисунок 1. УФ-видимые спектры НЧЗ стабилизированных синтетическими и природными полимерами

По распределению размеров большинство НЧЗ являются полидисперсными. Средний диаметр НЧЗ в присутствии 4 % раствора ПВП лежит в пределах 4-9 нм. Монодисперсные НЧЗ размером 16 нм образуются в присутствии 0,5 % раствора геллана. Отсюда следует, что монодисперсные НЧЗ, стабилизированные гелланом могут быть наиболее подходящими объектами для осуществления ПФТТ, поскольку геллан, состоящий из повторяющихся единиц тетрасахаридов, может служить «резервуаром» моносахаридов для ускоренного роста и деления злокачественных раковых клеток. Следовательно, использование стабилизированных гелланом НЧЗ улучшает доставку активных агентов в опухолевые клетки. Обработка опухолевых клеток, вокруг которых иммобилизованы геллан-НЧЗ методом ПФТТ, может привести к их повреждению и разрушению в ходе облучения лазером.

Поверхностный заряд НЧЗ играет решающую роль в процессе создания наносистем с потенциальным применением в биомедицине. Значения ζ -потенциала, стабилизированных полимерами НЧЗ, показывают, что их поверхность заряжена отрицательно. Таблица 1.

Одностадийным химическим методом синтезированы наносферы золота, стабилизированные ПВП и гелланом. Обнаружено, что максимум полосы

Таблица 1. Изменение размеров и ζ -потенциала НЧЗ в зависимости от природы полимеров

Полимеры	С, %	Среднее значение размера, nm	ζ -потенциал, mV
PVP 10 kDa	4.0	3.7-8.4	-33.0
PVP 40 kDa	4.0	6.6-8.6	-28.1
Gellan	0.5	16.0-16.2	-28.5

поглощения сферических НЧЗ, стабилизированных полимерами, расположен в видимой части спектра и лежит в пределах 520-530 нм, тогда как максимум полосы поглощения полимер-стабилизированных НПЗ появляется в ближней ИК области 770 нм. Показано, что среднегидродинамические размеры НЧЗ, синтезированных при оптимально выбранных концентрациях синтетических и природных полимеров, лежат в пределах от 4 до 29 нм. Значения ζ -потенциала, стабилизированных полимерами НЧЗ, показывают, что их поверхность заряжена отрицательно. Полимер-стабилизированные НЧЗ и НСЗ представляют интерес в области биомедицины и наномедицины в качестве фототермических агентов для диагностики и лечения опухолевых заболеваний. Предполагается, что полученные результаты будут полезны для подбора правильного метода синтеза НЧЗ при лечении опухоли, а также для определения цитотоксичности и влияния ПФТТ на клеточном уровне.

ПОЛИГЛИКОЛИДНАЯ МЕДИЦИНСКАЯ НИТЬ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Садырина А.А., Городилова К.Д., Исхаков А.Ф., Спиридонова Р.Р.

*ФГБОУ ВО "Казанский национальный исследовательский технологический университет" Казань, Россия
E-mail: sandra00672@gmail.com*

Хирургическая нить – шовный материал, предназначенный для соединения тканей. От её качества зависит скорость заживления раны и состояние пациента. Существует множество типов шовных материалов, предназначенных для различных хирургических операций. Хирургические полигликолидные нити относятся к категории – рассасывающихся. Их применяют во многих областях. В общей хирургии, гинекологии, ортопедии, урологии, пластической хирургии, офтальмологии и многих других областях.

Полигликолид – мультифиламентная нить, состоящая из нескольких нитей (филаментов), переплетенных между собой или скрученных по оси. Это искусственный материал, который обладает характерными свойствами, главные из которых это прочность и надежность при малом весе. Принадлежность к полимерам позволяет придавать нити всевозможные свойства путем введения различных наполнителей. Термин «мультифиламентная» в названии означает, что нить делится в продольном направлении в отличие от свойств монофиламентной.

Нити, выполненные из полигликолида, имеют ряд недостатков. Один из них – пилящий эффект, возникающий при наложении швов, что связано с шероховатостью плетеной нити. Также к недостаткам данных нитей можно отнести необходимость применения узла сложной конфигурации и потерю прочности в узле, а также часто встречающиеся разволокнение нити и разрывы отдельных волокон.

Для нейтрализации всех этих недостатков на нити наносят покрытие. Оно позволяет снять "пилящий" эффект и улучшить биосовместимость нити в тканях организма. А также усиливает прочность в узлах нити.

В мировой практике в качестве покрытия используется смесь поликапролактона и стеарата кальция. Но поликапролактон не производится в России, поэтому мы предлагаем заменить его на коллаген. Данное покрытие должно обладать лучшей биосовместимостью, распадаясь в тканях человека на фибриллярную структуру, усиливать локальную прочность, а также позволять снизить пилящий эффект. Не маловажным является то, что коллаген – доступный в России материал.

Коллаген – материал, используемый в различных сферах жизни. Например, он входит в состав косметических средств для:

- образования воздухопроницаемого, влагоудерживающего слоя на поверхности кожи, обладающего разглаживающими свойствами;
- продления действия экстрактов, масел и др. в составе косметических композиций;
- придания блеска, гладкости, создания защитного слоя на поверхности волос или кожи.

В медицине коллаген применяется в качестве временной замены кожной и костной ткани. Также его используют для создания искусственных кровеносных сосудов и в качестве покрытия для имплантов в хирургии.

Исходя из свойств коллагена было сделано предложение использовать его в качестве покрытия для высокопрочных хирургических швов. Сердечник нити должен формироваться из полигликолидной сверхвысокой молекулярной массы, а покрытие состоять из нативного или денатурированного коллагена. Благодаря коллагену такой материал будет обладать лучшей биосовместимостью с тканями человека, а полигликолид обеспечит необходимую прочность, в результате чего такая нить может быть использована в хирургии.

Повышение антибактериальной стойкости нити возможно с применением дополнительной обработки – антибактериальных веществ из групп фторхинолов и аминогликозидов. Например, можно применять гентамицин – антибиотик группы аминогликозидов обширного поля действия. Он оказывает бактерицидное действие. Активно проникая через клеточную мембрану бактерий, необратимо связывается с 30S субъединицей бактериальных рибосом и тем самым угнетает синтез белка возбудителя.

Результаты исследования могут быть использованы для импортозамещения и заполнения российского рынка качественным, отечественным продуктом. Всё это позволит вначале частично отказаться от медицинских нитей, приобретенных за границей, а после и вовсе не закупать их. Скорость перехода на отечественный продукт зависит от ряда факторов (отработка технологии производства, прохождение обязательных медицинских тестов), но в силу уже имеющейся позитивной тенденции, можно сделать вывод о заполнении рынка российскими медицинскими нитями в течение будущих 2 – 3 лет.

Планируется дальнейшее исследование методики производства покрытия для полигликолидной медицинской нити. Также необходимо проверить биосовместимость материала и покрытия, и подобрать способ нанесения покрытия на нить.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЦЕЛОСТНОСТЬ ЯДРА ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ НИТИ

Хусаинов Э.Р. Спиридонова Р.Р.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия. E-mail: Erixon1796@gmail.com*

Полипропиленовые (ПП) нити являются самыми распространёнными среди нерассасывающихся шовных материалов и рекомендуется к широкому применению в клиниках. Особенность химической структуры ПП – линейность макромолекулы. За счет этого ПП нить обладает высокой прочностью, биологической инертностью и высокой стабильностью в тканях организма. Благодаря монолитной структуре, полностью исключая адсорбцию, ПП не рассасывается и не подвергается биодegradации и ослаблению под действием тканевых ферментов. Поэтому особое применение полипропиленовое волокно нашло в области медицины в качестве шовного материала [1].

В настоящее время в России нет ни одного производителя полипропиленовых шовных нитей, из-за чего медицинские компании вынуждены закупать нити из других стран, что увеличивает конечную себестоимость продукта. Крупнейшими производителями, которые диктуют стандарты качества в этой индустрии, являются американская компания J&J и немецкая компания В/Braun.

В работе предлагается получать бикомпонентные нити, оболочка которых будет сделана только из ПП, а ядро будет иметь ярко-синюю окраску. Получение таких нитей поможет снизить влияние красителя, который входит в состав МБ, на организм человека, так как окрашенная часть будет находиться внутри нити и не будет контактировать с организмом человека. Для того, чтобы нити соответствовали ГОСТу как по размеру, так и по физическим свойствам, такими как относительное удлинение и прочность на разрыв, необходимо подобрать технологические режимы экструзионной линии

Получить нить, состоящую из ядра и оболочки, по технологическим режимам для монокомпонентной нити не удалось [2]. Нить не содержала круглого ядра и визуально делилась на две части – окрашенную и неокрашенную. Избежать подобного явления удалось путем изменения разности температур в зоне дозирования экструдеров. При изменении температуры изменяется плотность расплава, следовательно, при достижении определенной разности температур расплавов нить будет формироваться правильно, т.е. ядро нити будет находиться внутри оболочки. В ходе экспериментов оптимальные температуры экструдеров в зоне дозирования были выбраны 220 °С и 235°С. Результаты экспериментов, выполненных нами в ходе данного этапа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Отработка температурного режима экструдера в зоне дозирования для получения бикомпонентной полипропиленовой нити

Температура в зоне дозирования экструдера Э-1, °С	Температура в зоне дозирования экструдера Э-2, °С	Результат
225	225	Образец расслаивался
225	220	Образец расслаивался
220	225	Образец не расслаивался, но ядро смещенное
220	230	Образец не расслаивался, но ядро смещенное
220	235	Образец не расслаивался, ядро находится в центре оболочки

Для улучшения физических свойств нити, и соответствия их международным стандартам качества, мы экспериментировали с ориентацией и релаксацией нити, путем изменения вытяжки нити на роликовых устройствах и регулировкой температуры ИК-печей. В таблице 2 представлены результаты экспериментов, в ходе которых была получена нить, с оптимальными свойствами, соответствующими стандартам. В таблице 3 приведены сравнительные характеристики зарубежных аналогов нитей с полученными монокомпонентной и бикомпонентной нитью.

Таблица 2. Основные технологические параметры получения нитей условного номера 4/0 (диаметр 0,190 мм)

Условия получения нити		Свойства нити	
Температура вытягивания, °С	Кратность вытяжки	Разрывная нагрузка в узле, Н	Относительное удлинение, %
160	3,4	8,9	9
	4,5	9,4	9
	4,8	10,6	8
180	3,4	9,6	15
	4,5	10	14
	4,8	10,5	14
200	4,8	10,9	21

Таблица 3. Характеристики нитей условного размера 4/0

Наименование	Разрывная нагрузка в простом узле стерильной нити, Н	Удлинение при разрыве нити в простом узле, %	Прочность крепления нити в игле, Н
Пролен (Ethicon, США)	11,2	21,3	11
Премилен (B/BRAUN, Германия)	10,6	18	10,3
Монокомпонент	10,9	23	10,6
Бикомпонент	10,8	21	10,5

Литература

1. Полипропилен: основные свойства, область применения. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://plastinfo.ru/information/articles/52>

2. Влияние технологических параметров получения полипропиленовых нитей на физико-механические свойства / А. В. Лисин, А. И. Ахмедова, А. Н. Федорчук, Р. Р. Спиридонова, Л. А. Зенитова // Вестник технологического университета. – 2016. Т.19. № 18. с. 43-46.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЕКТИНА

Афанасьева М.А., Кулиш Е.И.

**Химический факультет, Башкирский государственный университет, Уфа, Россия. E-mail:: onlyalena@mail.ru*

Исследование реологических характеристик растворов полимеров имеет огромный теоретический и практический интерес. Они позволяют сделать выводы о его структурно-физическом состоянии и условиях переработки.

Реологическое поведение полиэлектролитов изучено гораздо меньше, чем реология растворов неионогенных полимеров. Наличие электростатического отталкивания между полимерными ионами может повлиять как на значение точки кроссовера, так и на формирование сетки зацеплений. В связи с этим, целью данной работы стало исследование реологического поведения водных растворов пектина, представляющего собой полиэлектролит.

Реологические измерения водных растворов пектина проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в осцилляционном режиме. Для растворов пектина в интервале концентраций от 0,05 до 20% мас. в диапазоне амплитуд от 0,1 до 10 Па и частот осцилляции от 0,1 до 10 Гц раствор соответствовал области линейной вязкоупругости. Энергию активации вязкого течения исследовали в диапазоне температур от 15 до 80°C .

Известно, что полимеры в растворе могут существовать в различных концентрационных режимах. В режиме разбавленных растворов при концентрации C меньшей, чем концентрация кроссовера C^* макромолекулы неионогенных полимеров изолированы друг от друга. При концентрации C большей, чем C^* макромолекулы начинают взаимодействовать друг с другом. При этом, при переходе в область полуразбавленных растворов, характер зависимости вязкости от скорости сдвига изменяется – растворы неионогенных полимеров начинают вести себя подавляющем большинстве случаев как псевдопластичная жидкость.

Повышение концентрации сопровождается образованием сетки зацеплений при концентрации C_e , определить которую легко по началу резкого прироста вязкости. В растворах неионогенных полимеров значения C^* совпадает со значением C_e . Однако в растворах полиэлектролитов переход из одного концентрационного режима в другой происходит не при концентрации кроссовера C^* , а несколько позже.

В интервале температур 15-80 °С концентрация формирования сетки зацеплений C_e , определяемая по началу резкого прироста вязкости, соответствует раствору с концентрацией 2,5-3,0 г/дл. Точка кроссовера C^* для полимеров этих температур соответствует концентрации 0,2 и 0,21 г/дл, соответственно. Достижение точки кроссовера никак не сказывается на механизме течения полимеров. В связи с этим, можно говорить о наличие переходной области от разбавленной области к полуразбавленной, в которой макромолекулы уже соприкасаются друг с другом, но сетки зацеплений еще не образуют.

Растворы пектина с концентраций порядка 2 г/дл в диапазоне температур от 15 до 80 °С ведут себя как ньютоновские жидкости. Растворы с концентрацией 5 г/дл в диапазоне температур 40-80 °С также ведут себя как ньютоновские жидкости, но понижение температуры ниже 30 °С приводит к типичному для псевдопластичных жидкостей падению вязкости с частотой осцилляции. Только при превышении концентрации полимера в растворе выше значения C_e , кривые вязкости приобретают вид, которые должны иметь место для псевдопластичных жидкостей.

Формирование флуктуационной сетки зацеплений отражается также и на концентрационной зависимости энергии активации вязкого течения. Значения энергии активации вязкого течения пектина невысоки, и в случае разбавленных растворов по порядку величины совпадают с энергией активацией вязкого течения растворителя.

Рассмотрение зависимостей модуля накоплений и потерь от концентрации ПК в растворе также показало, что резкий рост значений модулей накоплений и потерь начинается в области концентраций порядка C_e .

Можно отметить, что при температурах 15-30 °С определяется концентрация, равная 10 г/дл, при которой модуль накоплений становится больше модуля потерь, т.е. вязкоупругая жидкость становится упруговязким телом, а при температурах 40-80 °С во всем исследуемом интервале концентраций раствор пектина ведет себя как вязкоупругая жидкость.

Таким образом, проведенное исследование растворов пектина показало, что полиэлектролитная природа полимера вносит существенные особенности в его реологическое поведение. Эти особенности проявляются в виде низких значений энергии активации вязкого течения, в отсутствии аномалии вязкого течения растворов выше точки кроссовера, а также существованием концентрационной области, в которой макромолекулы уже соприкасаются друг с другом, но флуктуационной сетки зацеплений не образуют.

ЛИОТРОПНЫЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ к-КАРРАГИНАНА КАК СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ БИОСУБСТАНЦИЙ

Галеева А.И., Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», Казань, Россия
E-mail: galeeva-alija@mail.ru

Актуальным направлением биомедицины является разработкам наноносителей для доставки лекарственных препаратов. Использование наноносителей для биоактивных субстратов позволяет улучшить их стабильность, биодоступность, а также уменьшить количество побочных эффектов. Эффективными системами транспорта и хранения биоактивных субстанций представляются лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК), обладающие широкими концентрационными пределами инкапсулирования и способные к переносу как гидрофобных, так и гидрофильных субстанций [1-3].

В данной работе представлен подход к созданию эффективных ЛЖК транспортных систем биомедицинского назначения на основе биополимера к-каррагинана (Carr). Методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) исследованы ЖК свойства лиомезофаз. Проведена оценка высвобождения рибофлавина – витамина В2. Изучены реологические характеристики лиомезофаз, являющиеся важными при релизинге биосубстанций из наноносителей.

Вязкость является одной из основных характеристик транспортных систем доставки лекарственных препаратов. При наложении сдвиговых нагрузок вследствие микроструктурной реорганизации ЖК фазы имеют сложные реологические отклики. Реологические свойства ЛЖК исследовались на программируемом вискозиметре Брукфильд DV-II+PRO с измерительной системой конус/плита. Для бинарных систем Carr/H₂O при увеличении концентрации к-каррагинана в мезофазе от 2,5 до 3,75 мас.% наблюдалось понижение значений вязкости (Рис. 1).

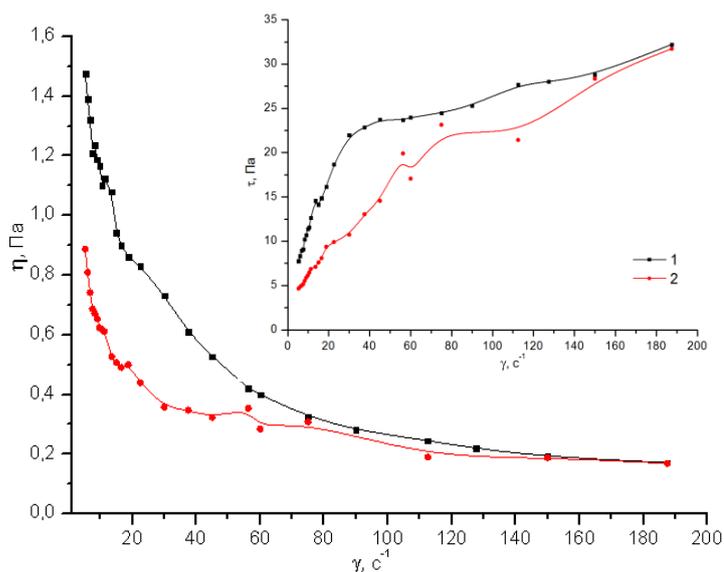


Рисунок 1. Кривые вязкости и кривые течения для систем Carr/H₂O 2,5/97,5 % мас.(1) и Carr/H₂O 3,75/96,25 % мас.(2)

С целью установления характера и моделей течения ЛЖК систем, были построены зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига (Рис. 1). Анализ кривых течения показал, что для ЛЖК характерно неньютоновское течение нелинейного пластичного тела. Оценка реологического поведения лиомезофаз проводилось в рамках моделей Гершеля-Балкли и Кэссона. Высокий коэффициент корреляции экспериментальных данных и рассчитанных параметров систем Carr /H₂O получен для модели Кэссона ($R^2=0,96$). Данная модель имеет достаточно хорошее микрореологическое обоснование, описывает поведение цепочечных, стержнеобразных агрегатов в широком интервале скоростей сдвига. В диапазоне малых и больших скоростей сдвига имеется хорошее соответствие между теорией и экспериментальными данными. Установлено, что реологические характеристики ЛЖК систем описываются уравнения Кэссона с различными значениями реологических коэффициентов при малых и больших скоростях сдвига, что говорит о сложном реологическом поведении лиомезофаз.

Для полученных систем изучен процесс массопереноса витамина В2, используя модель пассивной диффузии. Кинетика массопереноса оценивалась спектрофотометрически. Для систем Carr/H₂O, в зависимости от концентрации

биополимера, время полного высвобождения составляло от 130 до 320 минут. С увеличением содержания Carr вязкость данных бинарных систем увеличивается, при этом время релизинга витамина В2 повышается в 2,13 раза. На основании анализа кинетических кривых и данных ПОМ выявлены основные закономерности влияния надмолекулярной организации ЛЖК систем на высвобождение лекарственного препарата рибофлавина.

Таким образом, показано, что ЛЖК системы Carr/H₂O обладают замедленным релизингом, с возможностью его контроля путем варьирования состава лиомезофаз. Результаты релизинга хорошо коррелируют с реологическими данными. Предложенные среды имеют большой потенциал как эффективные системы транспорта лекарственных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00173.

Литература

1. Negrini R., Mezzenga R. pH -Responsive Lyotropic Liquid Crystals for Controlled Drug Delivery // *Langmuir*, 2011, **27**(9), 5296-5303.
2. Astolfi P., Giorgini E., Gambini V., Rossi B., Vaccari L., Vita F., Francescangeli O., Marchini C., Pisani M. Lyotropic Liquid-Crystalline Nanosystems as Drug Delivery Agents for 5-Fluorouracil: Structure and Cytotoxicity // *Langmuir*, 2017, **33** (43), 12369-12378.
3. Selivanova N. M., Gubaidullin A.T., Padnya P., Stoikov I. I., Galyametdinov Yu. G. Phase behaviour, structural properties and intermolecular interactions of systems based on substituted thiacalix[4]arene and nonionic surfactants // *Liquid Crystals*, 2018, **46** (3), 415-421.

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ГЕРМЕТИКИ С АНТИСЕПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Жукова И.В., Табачков А.А., Зенитова Л.А.
ФГБОУ ВО КНИТУ, г. Казань, Россия, E-mail: zhukovka116@mail.ru

В данной работе были получены и исследованы на бактерицидные свойства однокомпонентные полиуретановые герметики, отверждаемые основаниями Шиффа в присутствии влаги воздуха. В результате происходит гидролиз изометинов с выделением глутарового альдегида, обладающим высокими антибактериальными свойствами и широко применяемым в антисептических системах.

Ранее были синтезированы однокомпонентные герметики с использованием оснований Шиффа, (ОШ) в качестве сшивающих агентов, где при синтезе ОШ применялись различные диамины с ацетальальдегидом. [1,2]

В работе использовали изофорондиизоцианат (Desmodur I), простые полиэфиры марки Лапрол-5003, 4003, 3003; мел (МХО1), паста молекулярных сит Finma-Sorb 430PR. Амин: Jeffamine T-5000 фирмы Huntsman, щавелевая кислота, глутаровый альдегид. Основания Шиффа получали взаимодействием альдегида и диамина в молекулярном соотношении 3:1 [3] Полученное ОШ представляет собой прозрачное вещество белого цвета с вязкостью по Брукфельду-1100 мПа·с. Были изучены физико-механические свойства полученных герметиков от молекулярной массы полиэфиров, количества наполнителя, а также время отверждения герметиков, в зависимости от температуры.

Проведены исследования герметиков на антибактериальные свойства по методу определения активности антимикробных препаратов способом диффузии веществ в агар-агар. Оценка активности антимикробных препаратов данным методом проводится по диаметру зоны подавления роста микроорганизмов (*Escherichia Colli* и *Bacillus subtilis*) на поверхности субстрата.

Определены оптимальные составы однокомпонентных полиуретановых герметиков. Физико-механические и антибактериальные свойства приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические и антибактериальные свойства однокомпонентных полиуретановых герметиков

Характеристика	Лапрол - 3003	Лапрол - 4003	Лапрол - 5003
Прочность на разрыв, Н/мм ²	2,4	1,9	1,5
Прочность при 100% удлинение, Мпа	0,62	0,5	0,45
Твердость по Шору А, усл.ед.	35	30	28
Относительное удлинение при разрыве, %	710	750	880
Динамическая вязкость, сПз·103	78	68	60
Радиус зоны подавления роста микроорганизмов, мм <i>Escherichia coli</i>	8,5	7,3	7,0
Радиус зоны подавления роста микроорганизмов, мм <i>Bacillus subtilis</i>	8,2	7,3	7,0

Литература

1. Elchueva A.D., Aristova N.V., Bortnikov I.V., Tabachkov A.A. Synthesis of one-component urethane sealants. Journal of Applied Chemistry. 2001.V. 74. Issue.5. P. 833-837. Journal of Applied Chemistry. 2001.V. 74. Issue. 5. P. 833–837.

2. Zhukova I.V, Tabachkov A.A, Ivanova S.N, Valeev I.A. One-component urethane sealants synthesis. / New Polymer Composite Materials II Selected peer-reviewed full text papers from XVI International Scientific and Practical Conference "New Polymer Composite Materials" Selected, peer-reviewed papers from the XVI

International Scientific and Practical Conference «New Polymer Composite Materials» (NPCM 2020), October 7-11, 2020, Nalchik, Russian Federation, p. 152-158

3. Жукова И.В., Табачков А.А., Иванова С.Н., Валеев И.А. Синтез однокомпонентных уретановых герметиков / "Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения" Материалы XVI Международной научно-практической конференции Нальчик 2020., с. 154-158

4. General Organic Chemistry / under ed. N.K. Kochetkova and L.V. Bakinovskiy / Tr. from English T. 3. Chemistry, 1982. 734 p.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КОМПЛЕКТУЮЩИХ ДЛЯ АППАРАТА ИЛИЗАРОВА

Иванова С.Н., Жукова И.В.
ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань

E-mail: SN.Ivanova.knitu@yandex.ru, zhukovka116@mail.ru

Уже более 60 лет аппарат Илизарова применяется в клинической практике. Тем не менее, материалы, используемые в их изготовлении, по-прежнему является конструкционная сталь. Аппарат и методы Илизарова имеют почти неограниченные потенциальные возможности к совершенствованию

Современные методики терапии и лечения переломов, а также реконструкции конечностей требуют существенного снижения веса, стойкости к химическим реагентам и рентгенопрозрачности аппарата при сохранении его основных функций и в зарубежной практике теперь все больше применяются новые легкие и рентгенопрозрачные материалы для колец и других деталей

Последние научные разработки в области композиционных материалов позволяют помочь в решении этих вопросов.

Обладают рядом уникальных свойств композиционные материалы, армированные специальными волокнами: стеклянными, углеродными и органическими делает их пригодными для успешного применения на практике в изделиях медицинского назначения уже длительное время. Появление таких волокнистых синтетических материалов, как высокопрочные углеродные волокна, монокристалльные волокна и, особенно, сверхпрочные органические волокна позволило создавать поистине универсальные композиты, позволяющие эксплуатировать их в любых экстремальных условиях.

И на данный момент только композиционные материалы могут соответствовать современным требованиям к качеству аппаратов проф. Г. А. Илизарова. Замена металлов в компонентах аппаратов внешней фиксации костных фрагментов кольцевого типа на полимерные материалы

представляет наибольшую трудность. Кольца и полукольца аппарата Илизарова являются основными компонентами, которым необходимо придать свойство рентгенопрозрачности, что невозможно при использовании металлов. Также эти части нуждаются в значительном снижении массы

Кольцевые компоненты аппарата эксплуатируют в условиях постоянной, весьма значительной нагрузки. Спицы аппарата, фиксирующие костные фрагменты, крепят на полукольцах (или кольцах) аппарата (рисунок. 1) [1].

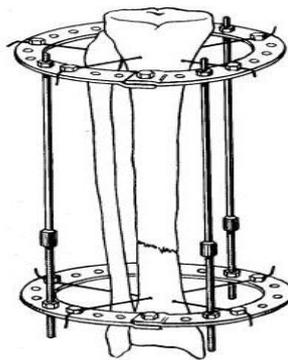


Рисунок 1. Аппарат Илизарова

Таких спиц на одно полукольцо приходится не менее двух.

Сохранение прочности волокон при нагружении – Основным условием для получения качественных композиционных материалов это сохранение прочностных свойств армирующих волокон, потому что они являются основным, несущим нагрузку элементом материала [2].

Таким образом прочность и жёсткость самого композита определяется, свойствами армирующего наполнителя – волокнами.

Матрица также играет немаловажную роль свойства композиционного материала. Так, например, механические свойства композита зависят не только от прочности волокон, но и от взаимодействия их свойств со свойствами матрицы.

Когда волокна находятся в матрице, то разрыв отдельных волокон не приводит к тому, что они перестанут нести какую-либо нагрузку, т.к. упругая деформация матрицы вызывает перераспределение напряжения на разорванные волокна, которые, также вносят свой вклад в сопротивление композита нагрузке.

Наиболее распространёнными в технике являются композиционные материалы на основе высокопрочных высокомодульных стеклянных, органических и углеродных волокон.

В нашей стране сегодня самый большой промышленный выпуск волокна СВМ и ткани из этих нитей [3].

Устойчивость арамидных волокон к действию химических веществ различной природы позволило широко применять их в различных областях техники. Исследования показали, что за исключением сильных кислот и щелочей агрессивные среды оказывают незначительное влияние на эти волокна.

Для углепластиков характерны высокая удельная прочность и жёсткость; низкие коэффициенты термического расширения и трения; высокая износостойкость и устойчивость к воздействию агрессивных сред, к термическому и радиационному ударам.

После сравнения свойств арамидных, углеродных и стеклопластиков приоритет был отдан углепластикам по следующим соображениям: арамидные композиты обладают лучшими эксплуатационными показателями, однако они слишком дороги; несмотря на высокую прочность конструкций из стеклопластиков, их несущая способность ограничена потерей устойчивости из-за относительно низкой жёсткости [4].

Литература

1. Шевцов, В.И. Аппарат Илизарова. Биомеханика /В.И. Шевцов, В.А. Немков, Л.В. Скляр. – Курган: Периодика, 1995. –165 с.
2. ГОСТ 28007-88 Нить и жгут СВМ высокомодульные технические. Технические условия
3. Армирующие химические волокна для композиционных материалов / Под ред. акад. Г.И. Кудрявцева. – М.: ХИМИЯ, 1992. - С. 7.
4. Азарова, М.Т. Высокопрочные высокомодульные углеродные волокна / М.Т. Азарова // Хим. волокна. - 1991. - № 3. — С. 6.

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ФИТОПЛЕНОК

Кузнецова О.Ю.

Казанский национальный исследовательский технологический университет (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Казань, Россия

E-mail: Kuznetsovaolga@mail.ru

Разработка научно-обоснованного состава и технологии лекарственных биополимерных пленок с фитокомплексами является перспективным направлением в фармации при создании новых лекарственных препаратов. Определяющим фактором, обуславливающим эффективное действие лекарственных веществ в пленках, является выбор оптимальной пленочной основы и взаимодействия ее с биологически активными веществами фитокомплекса. В качестве фитокомплекса использовался запатентованный нами экстракт чаги, основным активным веществом которого считается полифенольный комплекс или меланины. Многими научными работами показано, что меланины чаги обладают высокой антиоксидантной активностью.

В данной работе было разработано около 30 составов фитопленок с активным лекарственным компонентом – меланином чаги. Из них на основании оценки структурно-механических свойств, полученных образцов было выбрано 8 наиболее удачных составов, которые подвергли дальнейшим исследованиям.

Цель работы – изучить степень высвобождения меланинов из разработанных фитопленок.

Высвобождение лекарственных веществ из трансдермальных лекарственных форм, в частности, из фитопленок, определяется способностью биополимерной основы высвобождать лекарственные компоненты. Известно два основных подхода к определению высвобождения лекарственных веществ – это инструментальный (*in vitro*) и биологический (*in vivo*).

Опыты *in vitro* базируются на физико-химических и микробиологических методах и используются преимущественно для сравнительных исследований.

Наиболее известными широко применяемыми методами являются метод агаровых пластинок и метод диффузии в желатиновый гель. Степень диффузии лекарственного вещества оценивают линейными замерах окрашенной зоны. Если действующие вещества обладают антисептическими или бактерицидными свойствами, применяют микробиологический тест. Также применимы для исследования качества разрабатываемых фитопленок с меланинами чаги являются методы прямой диффузии, диффузии через мембрану и современные хроматографические методы.

В данном исследовании для изучения механизма высвобождения меланина чаги из фитопленок использовался метод диффузии в желатиновый гель. Динамика высвобождения пигментного комплекса биологически активных веществ приведена на рис. 1.

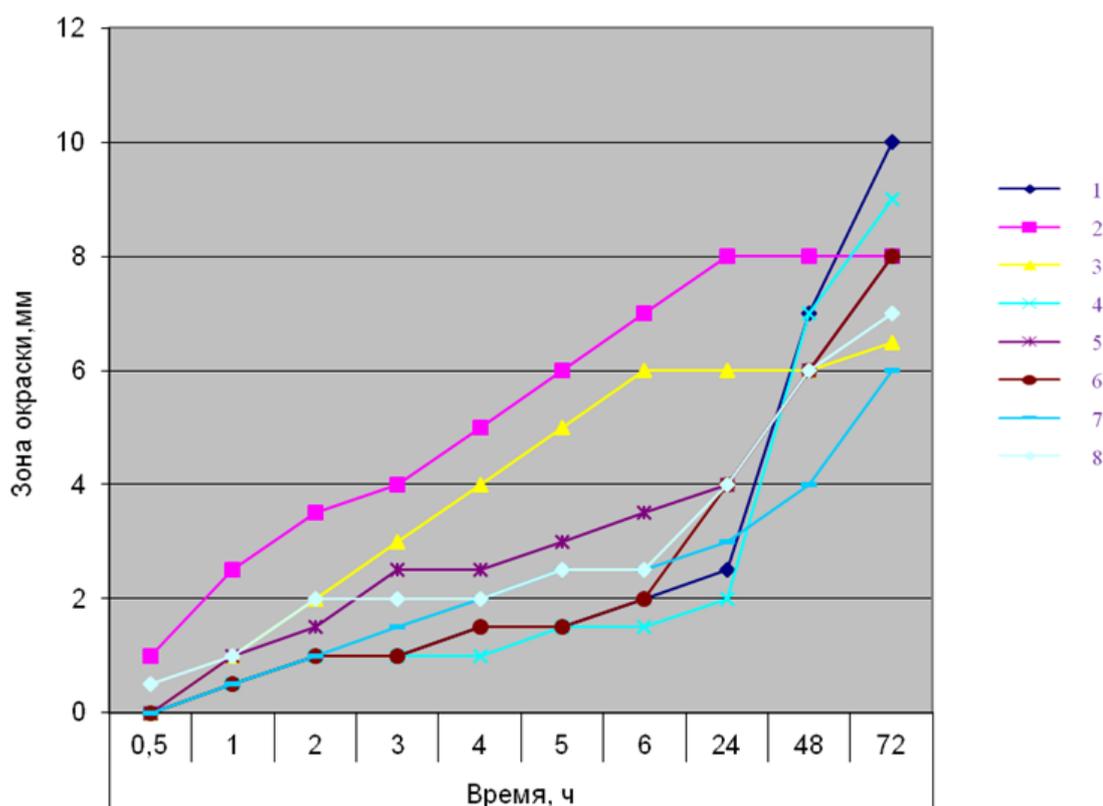


Рисунок. 1. Степень высвобождения меланинов из фитопленки в желатиновый гель

Результаты этого эксперимента свидетельствуют о том, что образцы 2 и 3 обеспечивают более длительное и равномерное высвобождение меланинов

из пленки в желатиновый гель, при этом данные фитопленки характеризуются высокой степенью высвобождения лекарственного вещества. Максимальный эффект высвобождения меланинов наблюдается у образцов 1 и 8, причем наибольший выход наблюдается в последние двое суток. Данные образцы фитопленок можно рекомендовать в качестве лекарственных форм пролонгированного действия.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФИТОПЛЕНОК С ЭКСТРАКТОМ ЧАГИ

Кузнецова О.Ю.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Казань, Россия*

E-mail: Kuznetsovaolga@mail.ru

В современной медицине при поражениях мягких тканей (термических ожогах, ушибах, растяжениях, ссадинах, ранах различной этиологии и т.д.) все чаще применяют использование трандермальных терапевтических систем, в частности лекарственных фитопленок (ФП). ФП разрабатываются на основе новейших модернизированных биоразстворимых полимеров медицинского назначения. В качестве активного лекарственного компонента в базовую полимерную матрицу вводят субстанции природного происхождения или биологически активные вещества. Лекарственные компоненты проникают через кожу и слизистые (трансдермально) и приводят к снижению болевых ощущений, ускорению процессов заживления и препятствованию воспалительных процессов в местах поражения.

При лечении подобных заболеваний, наибольший терапевтический эффект наблюдается при местном применении лекарственного препарата. Однако, применяемые в настоящее время различные растворы, мази, пасты, гели и т.д., недостаточно эффективны. В связи с чем, разработка состава и технологии приготовления фитопленок с природными натуральными ингредиентами в лекарственной терапии является актуальной задачей.

В пользу использования лекарственных фитопленок свидетельствуют многочисленные публикации. Анализ литературных источников показал эффективность применения фитопленок для местного лечения злокачественных новообразований слизистых оболочек, при лечении стоматологических, гинекологических и ЛОР-заболеваний лекарственными средствами с пролонгированным воздействием лекарственных веществ на патологический очаг [1].

Цель работы – разработка состава и технологии приготовления лекарственных фитопленок с экстрактом чаги.

В данной работе в качестве биологически активного компонента выбран экстракт чаги (*Inonotus obliquus* (Pers.) Pil.), разработанный по оригинальной авторской методике. Экстракты чаги – это сложные полидисперсные системы, основным действующим веществом, которых является меланин, обладающий высокой антиоксидантной активностью. Особенностью данного образца является быстрое проникновение биологически активных компонентов чаги (меланинов-антиоксидантов) через клеточные мембраны.

Определяющим фактором, обуславливающим эффективное действие лекарственных веществ в пленках, является выбор оптимальной пленочной основы и взаимодействия ее с биологически активными компонентами лекарственного экстракта. Изучение взаимодействия пленочной основы с экстрактом чаги при разработке фитопленки является одной из главных задач.

С целью выбора оптимального состава было разработано свыше 30 композиций пленкообразующих составов из биodeградируемых полимеров и пластификаторов природного и синтетического происхождения. Полимерной основой разрабатываемых ФП служили такие вещества как карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), желатин, поливиниловый спирт (ПВС), агар, а также их смеси в различных соотношениях. Введение экстракта чаги осуществлялось пропорционально вносимой воде (не более 30 масс.%).

На основании результатов оценки структурно-механических свойств ФП (блеск, однородность, отсутствие микротрещин, шероховатость поверхности, эластичность и хорошее отставание от подложки) были отобраны 8 составов для дальнейшего изучения.

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРОГЕЛЕЙ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ, ДЛЯ СОЗДАНИЯ
ПРОЛОНГИРОВАННОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ АНТИБИОТИКА
ЦЕФОТАКСИМА

Миргалеев Г.М., Волкова М.В., Шилова С.В., Третьякова А.Я., Барабанов В.П.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: kombat9713@mail.ru

Среди современных антибиотиков одну из самых важных групп составляют цефалоспорины III поколения. В эту группу входит высокоэффективный лекарственный препарат – цефотаксим, обладающий широким спектром действия и действующий бактерицидно на устойчивые к другим противомикробным средствам грамположительные и грамотрицательные микроорганизмы. Актуальным направлением современной фармакологии является разработка новых лекарственных форм, способных усиливать эффективность действия и биодоступность известных лекарственных веществ. Значительный интерес в данной области проявляется к природным полисахаридам, которые могут выполнять функции биосовместимых полимерных носителей, обеспечивая адресную доставку, защиту, контролируемое высвобождение и пролонгированное действие лекарственных и биологически активных соединений.

Цель работы заключалась в получении пролонгированной лекарственной формы антибиотика цефотаксима путем его иммобилизации в сферогели альгината кальция с хитозановым покрытием. В работе использовались образцы альгината натрия с $M = 1.08 \times 10^5$ («Molecularmeal») и хитозана с $M = 3.8 \times 10^4$, степенью деацетилирования 80% (ЗАО «Биопрогресс»). В качестве объекта исследования использовали натриевую соль цефотаксима ([6R-[6 α ,7 β (Z)]] - 3 - [(Ацетилокси)метил] - 7 - [[(2-амино - 4 - тиазолил) (метоксиимино) ацетил] амина] - 8 - оксо - 5 - тиа - 1 - азабицикло[4.2.0]окт2-ен - 2 - карбоновой кислоты), торговое название «Лифоран» (АО «Фармасинтез»). Для получения сферогелей альгината кальция, модифицированных хитозаном,

2% водный раствор альгината натрия, содержащий цефотаксим, добавляли капельно с помощью шприцевого насоса со скоростью 0,2 мл/мин в раствор хлорида кальция ($C = 0,1 \text{ M}$), содержащий 2% хитозана. Полученные при заданных условиях сферические частицы имели средний диаметр $2,0 \pm 0,05 \text{ мм}$ и обладали плотной однородной структурой. Для проведения исследований применяли комплекс оптических методов: ИК-, УФ-спектроскопии и поляризационную микроскопию.

Исследование кинетики высвобождения цефотаксима из сферогелей проводили в физиологический раствор в условиях *in vitro*. Показано, что выход лекарственного средства из частиц альгината кальция происходит за сравнительно небольшой промежуток времени, который составил 2-2,5 часа. Для достижения эффекта пролонгации использовали метод модификации поверхности частиц альгината кальция аминополисахаридом хитозаном. Наличие поверхностного слоя хитозана увеличивает толщину слоя, через который диффундируют молекулы лекарственного препарата. Из альгинатных частиц с хитозановым покрытием цефотаксим высвобождается на 95-100 % за 10-12 часов, что подтверждает существенное снижение скорости выхода антибиотика.

Дополнительной стабилизации сферогелей способствует образование полиэлектролитного комплекса альгината кальция и хитозана. Комплексообразование полиэлектролитов подтверждали методом ИК-спектроскопии. Об образовании комплекса свидетельствует появление полосы при 1086 см^{-1} , отнесенной к ионным взаимодействиям между COO^- и NH_3^+ -группами полиэлектролитов у поверхности гидрогеля.

Таким образом, проведенное исследование показало перспективность использования сферогелей альгината кальция, модифицированных хитозаном для получения пролонгированных форм антибиотика цефотаксима.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ БИОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ КСЕНОГЕННЫХ ТКАНЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ СУБСТАНЦИИ ЛОКАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

Серегина^{*,**} Т.С, Кушнерев^{*} К.С, Чумакова^{*} А.С, Межуев^{*} Я.О., Власкина^{*}
Е.Р., Зайцев^{**} В.В., Дятлов^{*} В.А., Штильман^{*} М.И., Лусс^{*} А.Л.

^{*}Российский химико-технологический университет имени Д.И.

Менделеева, институт проблем и устойчивого развития Москва, Россия

^{**}Национальный медицинский исследовательский центр травматологии и
ортопедии имени Н.Н. Приорова Москва, Россия

E-mail: tatiana.seregina.2016@yandex.ru

Для обеспечения, контролируемого бактериями высвобождения активного препарата предложено использовать то обстоятельство, что кровь не содержит ферментов, способных к гидролизу цепи декстрана [1]. При этом бактерии продуцируют ферменты гидролизующие декстран – декстраназы. Поэтому достаточно связать антибиотик с молекулой декстрана функциональной группой не способной к гидролизу, что бы его высвобождение происходило в результате гидролиза основной цепи декстрана, только при наличии ферментов, продуцируемых бактериями. В качестве исходного полимера для получения носителей был выбран биосовместимый полимер – декстран, который подвергали модификации эпихлоргидрином [2]. Синтезированные носители содержали эпоксидные группы, способные не только к иммобилизации физиологически активных веществ, но и к ковалентному связыванию с коллагеновыми волокнами биопротеза (схема 1) [3].

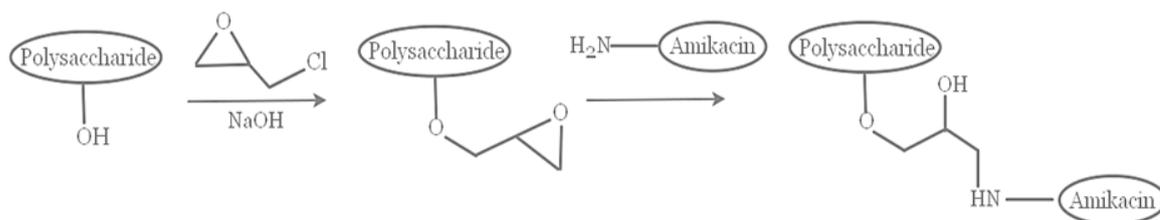


Схема 1. Взаимодействие продуктов модификации декстрана с
амикацином

В ангидроглюкозных звеньях декстарана имеется три гидроксильных группы с сопоставимой реакционной способностью активных в реакции с эпихлоргидрином [4]. Сравнение ЯМР ^{13}C спектров исходного декстарана и продукта его взаимодействия с эпихлоргидрином указывает на введение в результате реакции 3-хлор-2-гидроксипропильных групп, глицидильных остатков, а также продуктов их последующего щелочного гидролиза и взаимодействия с гидроксильными группами декстарана (рисунок 1).

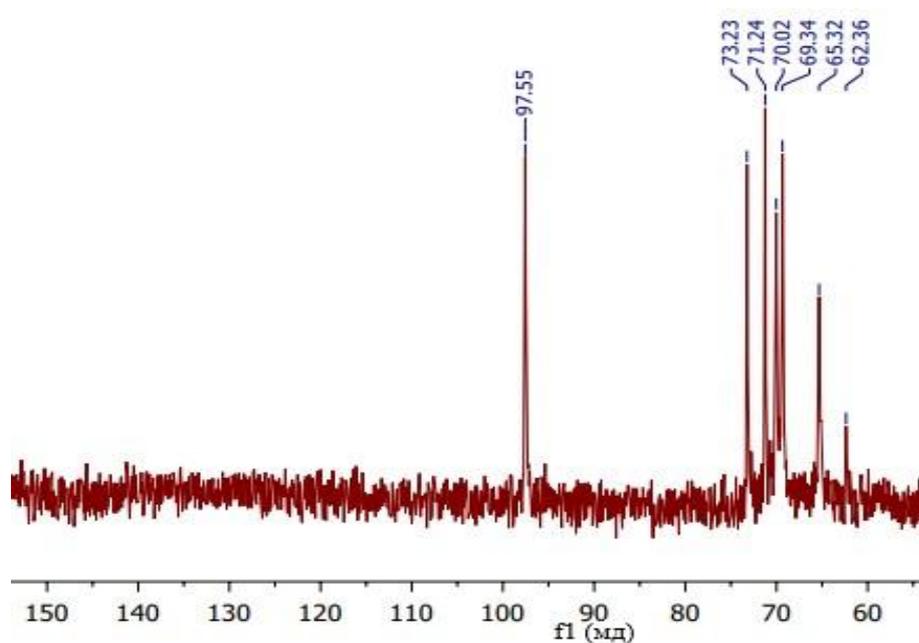


Рисунок 1. ЯМР ^{13}C спектр продукта взаимодействия декстарана с эпихлоргидрином в щелочной среде

Амикацин содержит три первичные аминогруппы, связанные с гликозидным циклом и одну первичную аминогруппу, не связанную с ним. Сравнение ЯМР ^{13}C спектров амикацина и продукта его иммобилизации, показывает, что преимущественно активной, в рассматриваемых условиях, является только одна аминогруппа, которая не связана с гликозидными циклами. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности сигнала α -углеродного атома при первичной аминогруппе в области 41.6 м.д. и появление

сигнала вторичной аминогруппы в области 39 м.д. (рис. 2).

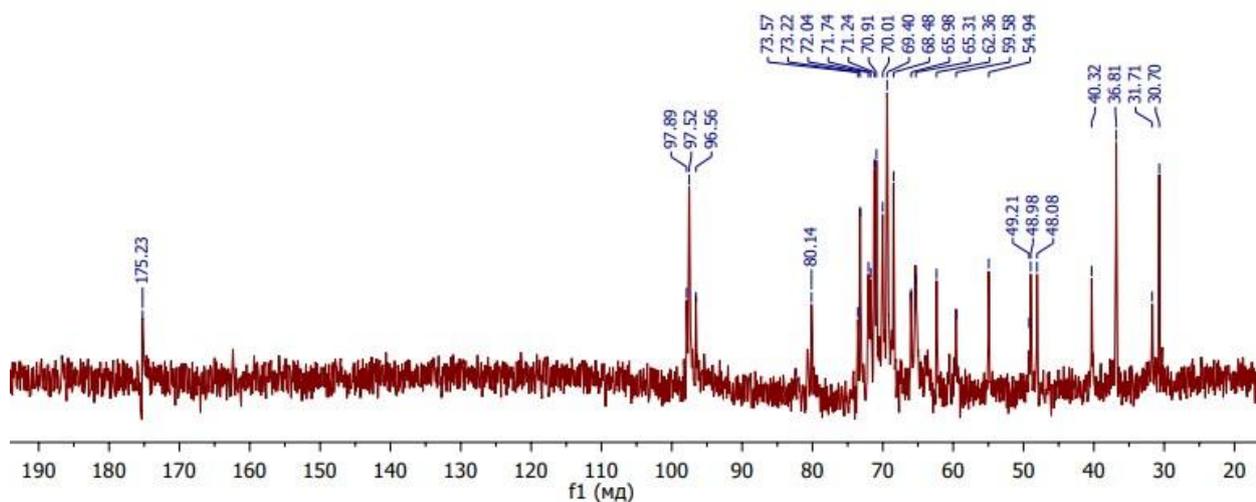


Рисунок 2. ЯМР ^{13}C спектр продукта взаимодействия декстрана с эпихлоргидрином в щелочной среде, с иммобилизованным амикацином.

Таким образом, в данной работе было определено каким образом происходит присоединение амикацина к эпоксипропил декстрану в ходе синтеза полимерных биокomпозиционных материалов, обладающих способностью локально выделять физиологически активные вещества под действием внешнего сигнала.

Литература

1. Dextran hydrogels by crosslinking with amino acid diamines and their viscoelastic properties. / O'Connor N. A. [et al.] International Journal of Biological Macromolecules. 2018. V. 111. P. 370–378.
2. Emami Meybodi, Z., Imani, M., & Atai, M. (2013). Kinetics of dextran crosslinking by epichlorohydrin: A rheometry and equilibrium swelling study. Carbohydrate Polymers, 92(2), 1792–1798.
3. Moreillon, P., & Que, Y.-A. (2004). Infective endocarditis. The Lancet, 363(9403), 139–149.
4. Chu, M., Dong, C., Zhu, H., Cai, X., Dong, H., Ren, T., Su, J., Li, Y. (2013). Biocompatible polyethylenimine-graft-dextran cationic copolymer for highly efficient gene delivery assisted by a nuclear targeting ligand. Polymer Chemistry, 4(8), 2528.

ПРОБЛЕМЫ КАЧЕСТВА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ УКУПОРЧНЫХ ПРОБОК НА ОСНОВЕ ГАЛОБУТИЛКАУЧУКОВ

Симонова* Н.Н., Гадельшина* С.В., Хусаинов* А.Д., Хасанова* А.Д.,
Егорова** С.Н.

** Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, РФ, E-mail: SvetlanaGuzhova@yandex.ru*

***Казанский государственный медицинский университет, Казань, РФ*

Создание биологически инертных эластомерных композиционных материалов медицинского назначения для производства пробок, используемых для укупорки лекарственных препаратов и входящих в состав вакуумных пробирок для сбора крови для *in vitro* диагностики является актуальной проблемой настоящего времени.

Лабораторные исследования крови являются незаменимыми в сфере диагностики различных заболеваний и им отводится лидирующая роль в установке диагноза и последующее лечение.

Проведенные авторами [1] сравнительные исследования преаналитических индикаторов качества вакуумных гелевых систем для сбора крови четырех производителей: GL 795 (Китай), Vacuette (Австрия), BD Vacutainer SST (США) и «Здравмедтех» (Россия) показали, что независимо от их производителя выявлены характерные дефекты преаналитического этапа у каждого из производителей вакуумных пробирок (систем). Обобщение полученных результатов по количеству этих дефектов показало, что имеет место наиболее часто встречаемые дефекты у каждой из представленных производителями вакуумных систем, влияющие на состав цельной крови - это гемолиз, тромбообразование, свёртывание крови недобор крови в вакуумные пробирки.

Состав резиновых смесей для производства пробок, как первоначально, так и в настоящее время практически ничем не отличаются от составов резиновых смесей, которые как в России, так и за рубежом используются для производства автомобильных и авиационных камер и бескамерных шин.

Проведенные исследования [2] по идентификации растворимых и газообразных веществ, мигрирующих из пробок российского и импортного производства, показали отсутствие методики определения всех видов летучих органических соединений и соответственно достоверных данных: по составу примесей, образующихся в медицинских резиновых пробках после вулканизации; воздействия химических веществ, используемых для санитарно-химической обработки; действия дезинфекции и стерилизации насыщенным паром в автоклаве и совместной стерилизации пробок с препаратами парентерального введения, а, также, в процессе хранения готовых лекарственных форм.

С использованием высокочувствительных аналитических приборов и разработанных к ним методик были идентифицированы и количественно определены все вещества, мигрирующие из пробок. Экспериментальные исследования показали, что для производства пробок как российскими, так и зарубежными изготовителями используются резиновые смеси на основе бутил- и галобутилкаучуков. В пробках, в составе которых присутствуют галобутилкаучуки, обнаружены примеси растворителей, которые используются при их производстве. Это многокомпонентный состав веществ, часть которых представляет 1 и 2 классы, а именно бензол C_6H_6 , толуол $C_6H_5CH_3$, ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$, сероокись углерода (COS), сероуглерод (CS_2), галогеналканы и галогенарены.

Также из пробок мигрируют антиоксиданты, пластификаторы, противоозонаты и вспомогательные вещества, используемые в технологическом процессе при производстве каучуков.

Из наполнителей, вводимых в состав резин для производства пробок, мигрируют химические элементы: Mg, Ca, Si, Al, Zn, Ba, содержание которых не контролируется, а в сопутствующих примесях содержатся: Fe, Cu, Mn, Ti, K, Na, Hg, Cd, Pb, As;

Из теуглерода, используемого как наполнитель, в водные вытяжки мигрируют бензпирены: дибензпиролл (карбазол), дибензпирин (акридин), флуоренол. Эти же примеси обнаружены и в нетоксале (мягчитель).

Проведенные исследования показали, что основные конкуренты российских производителей «Киевгума» (Украина) и «Austar» (Китай) реализуют на нашем рынке пробки на основе бутил- и галобутилкаучуков производства ОАО «Нижекамскнефтехим».

Основной упор при производстве ИЛП и вакуумных пробирок сделан на стерильность и с этим связано использование агрессивных для пробок методов санитарно-гигиенических обработок, включающих: мойку кипячением в щелочных (60 минут) и кислых (30 минут) растворах, растворах ПАВ при температуре 50°C (15 минут), дезинфекция острым паром в автоклаве при $t=130 \pm 2^\circ\text{C}$, $\tau=60$ минут, $p=0,11\text{МПа}$; стерилизация в автоклаве при $t=120 \pm 2^\circ\text{C}$, $\tau=30$ минут, $p=0,11\text{Мпа}$, гамма-облучением, разрушая полимерную основу пробки и увеличивая миграцию.

Все мигрирующие вещества из пробки находятся в замкнутом объеме над сухими и жидкими формами ИЛП и вакуумных пробирках в течение их длительных сроков хранения, что не исключает их взаимодействия с ИЛП и с изменением фармакологических свойств и цельной кровью. влияя на её состав.

Литература

1. Казаков С.П., Сусловой Л.А «Разработка преаналитических критериев оценки качества вакуумных систем сбора крови, влияющих на клиническое обследование пациентов».

2. Гужова, С.В. Санитарно-химические исследования многокомпонентного состава веществ, мигрирующих из резиновых медицинских пробки на основе бутилкаучуков / С.В. Гужова, Н.Н. Симонова, А.Г. Ликумович, Д.Р. Шарафутдинова, А.Ф. Фаткуллина, К.В. Холин // Вестник Росздравнадзора. – 2013. - № 5. - С 44-48.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ
ДИАЛЬДЕГИДКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ
ПЕРИОДАТНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО
РЕАКЦИИ МАЛАПРАДА

Филимонова* Е.А., Серегина*, Т.С, Мендруль* В.В, Цырульников С.А.**,
Суслов А.П.**, Межуев* Я.О., Лусс* А.Л., Дятлов*,*** В.А.

** Российский химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева, институт проблем и устойчивого развития Москва, Россия*

*** Национальный исследовательский центр эпидемиологии и
микробиологии имени Н. Ф. Гамалеи*

**** Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова
МИРЭА — Российского технологического университета, Москва, Россия
E-mail: katyaphilm002@mail.ru*

Диальдегидполисахариды, такие как диальдегиддекстран (ДАД) и диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза (ДАКМЦ) используются в качестве полимерных носителей биологически активных веществ. ДАКМЦ получают периодатным окислением КМЦ по реакции Малапрада. Важным фактором, влияющим на структурообразование и на реакционную способность полимера – КМЦ при периодатном методе получения, является строение элементарных звеньев. Для протекания реакции Малапрада необходимо наличие вицинальных гидроксильных групп в структуре ангидроглюкозного звена, в противном случае протекание реакции невозможно. Гомофазное окисление периодатом натрия в водном растворе предпочтительно для лабораторных условий, поскольку позволяет легко контролировать степень окисления, изменяя соотношение реагентов.

Полимерные носители - диальдегидполисахариды используются для присоединения веществ, имеющих в своей структуре первичную аминогруппу, включая белки и физиологически активные пептиды. Именно поэтому изучение строения карбоксиметилированных звеньев КМЦ и структуры ДАКМЦ и ДАД является важной практической и теоретической задачей. Настоящая работа посвящена изучению химического строения диальдегидсахаров, полученных в различных условиях, и иммобилизации на них лекарственного вещества. В

работе использованы карбоксиметилцеллюлоза марки (Бланоза) и декстран марки Полиглюкин.

В структуре элементарного сахарного звена КМЦ присутствуют две vicinalные гидроксильные группы, по которым происходит окисление периодатным методом в одну стадию в соответствии со схемой 1.

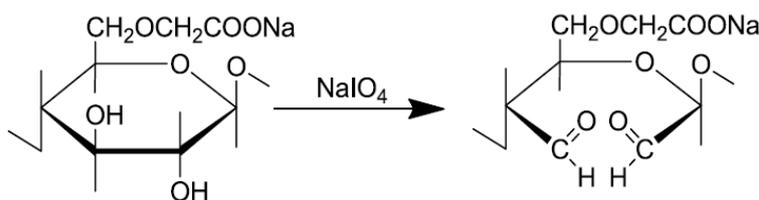


Схема 1. Периодатное окисление КМЦ

Периодат разрывает углеродную связь между vicинальными гидроксильными группами в положении C2 и C3 и происходит окисление последних до альдегидных групп. Замещение хотя бы одного из гидроксильных групп делает реакцию полностью невозможной, что снижает удельное содержание альдегидных групп ($\gamma_{ок}$).

Молекула декстрана имеет три vicинальных гидроксила в ангидроглюкозном звене, которые могут быть окислены периодатным методом по реакции Малапрада. Было показано, что окисленные звенья не содержат свободных альдегидных групп [1, 2]. И в растворах, и в твердом состоянии происходит образование циклических полуацеталей. Присоединение лекарственного вещества к ДАД возможно по трем основным сайтам (рисунок 1).

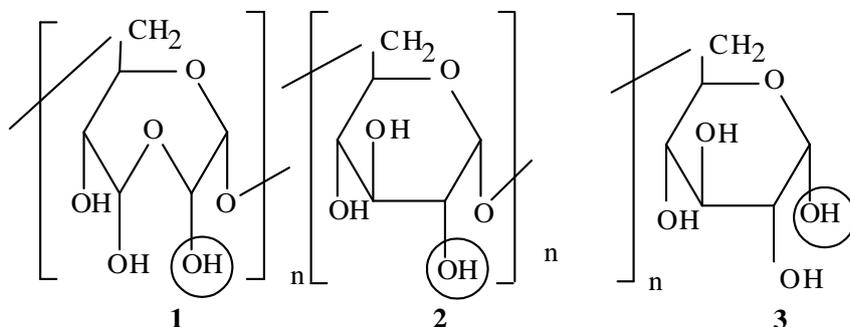


Рисунок 1. Основные сайты связывания ЛВ с ДАД

Присоединение лекарственного вещества к полимерному носителю возможно по окисленным, неокисленным и концевым группам макромолекул диальдегиддекстрана [3].

В данной работе проводили изучение структуры КМЦ методами корреляционной спектроскопии ЯМР. Результатом исследований явилась разработка метода количественного определения соотношения замещенных звеньев по положениям С6, С2 и С3 в образцах полимеров.

Литература

1. В.И. Гумникова, В.А. Дятлов, Т.А. Гребенева, И.С. Круппа, В.В. Киреев, В.И. Бахмутов, *Пластические массы*, **6**, 44-50, (2013).
2. В.А. Дятлов, В.И. Гумникова, Т.А. Гребенева, И.С. Круппа, И.Р. Рустамов, В.И. Малеев, *Пластические массы*, **8**, 6-12, (2013).
3. Дятлов В.А., Круппа И.С., Гребенева Т.А., Киреев В.В., Сокольская И.Б. Особенности ковалентного связывания госсипола с диальдегиддекстраном // *Химия природных соединений*, 2016. №4. 542 с.

ПОЛИМЕРНЫЕ ЛЕЧЕБНО-КОСМЕТИЧЕСКИЕ ГЕЛИ С ДИМЕФОСФОНОМ И АМФИФИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Шигабиева Ю.А. *, Богданова С.А. *, Залялютдинова Л.Н. **, Князев А.А. *

* *Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015 Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 68*

E-mail: romanovakstu@yandex.ru

** *Казанский государственный медицинский университет, 420012 Россия, г. Казань, ул. Бутлерова, 49*

Новыми перспективными косметическими, а также фармацевтическими продуктами являются полимерные гели. Благодаря способности к формированию пространственной сетки данные системы выступают в качестве основы для введения биологически активных компонентов. В настоящее время актуальным направлением в химии и технологии гелей является введение добавок антиоксидантного назначения вследствие агрессивного действия на кожу и волосы свободных радикалов. Коллективом авторов Казанского государственного медицинского университета [1] было выявлено, что диметиловый эфир 1,1-диметил-3-оксобутилфосфоновой кислоты (димефосфон) обладает выраженным антиоксидантным, противовоспалительным, ранозаживляющим действием. Отсутствие гелевых форм с данной лекарственной добавкой позволило предположить возможность их разработки. Актуальна модификация гелевых систем амфифильными соединениями, обеспечивающими направленный мембранный транспорт биологически активных добавок (БАД).

Целью данной работы является исследование совокупного влияния димефосфона и неионных ПАВ на коллоидно-химические свойства гелевых композиций лечебно-косметического назначения.

В качестве поверхностно-активных веществ были выбраны оксиэтилированные высшие жирные спирты (ОЭВЖС) со степенью оксиэтилирования $n=7$, $n=8$ и $n=10$, применяемые в технологии косметических средств, в концентрациях 1; 1,5 и 2 % мас. Содержание димефосфона в гелях

составляло 1 % мас. в соответствии с общими рекомендациями фармацевтической химии.

Реологические исследования разработанных средств проводились на ротационном вискозиметре в режиме контролируемой скорости сдвига в диапазоне от 0 до 700 мин⁻¹. Было выявлено, что введение всех исследуемых поверхностно-активных веществ в гелевую композицию с димефосфоном приводит к структурированию системы. Возможно, имеет место комплексообразование ПАВ с полиэлектролитом – гелеобразователем, сшитой полиакриловой кислотой торговой марки Карбомер. Прочность пространственной сетки повышается с ростом степени оксиэтилирования ОЭВЖС.

Высвобождение димефосфона из гелей было изучено методом равновесного диализа через целлофановую мембрану по методике Крувчинского. Установлено, что введение ОЭВЖС во всем диапазоне концентраций способствует интенсификации трансдермального транспорта димефосфона по сравнению с гелем без ПАВ. Стоит отметить, что высвобождение в ряду содержания жирных спиртов 1 % мас. – 1,5 % мас. – 2 % мас. снижается. Эти данные коррелируют с результатами реологических исследований. По-видимому, с увеличением прочности пространственной гелевой сетки при увеличении концентрации ПАВ затрудняется переход димефосфона в диализат. Установлено, что наиболее эффективным усилителем проницаемости димефосфона является ОЭВЖС с n=10, который приводит к увеличению содержания БАД в диализате по сравнению с гелем без ПАВ. Это может быть связано с существенным влиянием ГЛБ ПАВ.

Таким образом, на основании комплекса проведенных исследований предложена оптимизированная рецептура полимерного лечебно-косметического геля антиоксидантного, противомикробного, регенерирующего действия, содержащего димефосфон и оксиэтилированный жирный спирт со степенью оксиэтилирования n=10 в концентрациях 1 % мас. Установлено, что

полученная композиция соответствует нормативным показателям для косметических средств.

Литература

1. Визель А.О., Гараев Р.С. Новый аспект фармакологического подхода к соединениям фосфора. Димефосфон: монография / А.О. Визель, Р.С. Гараев. – Казань: Печать-Сервис XXI век, 2012. – 189 с.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ ПЛЕНКАМИ ПЕКТИНА

Шуршина А.С., Сабурова А.Р.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: anzhela_murzagil@mail.ru

В настоящее время широкое применение при разработке различных биоматериалов с новыми свойствами для медицинских и фармакологических целей нашли полимеры. Примером полимеров используемых для этой цели являются пектины, широко распространенные в растительном мире.

Пектин представляет собой биосовместимый, нетоксичный и анионный природный полисахарид, обладающий собственной биологической активностью, зависящей от плотности и распределения зарядов на полимерной цепи. Пектин обладает противовоспалительными, сорбционными свойствами, оказывает положительное влияние на некоторые показатели иммунитета, может усилить терапевтический эффект или снизить побочное негативное действие лекарственных препаратов.

Наличие в его структуре гидроксильных, метоксильных и карбоксильных групп предопределяет возможность получения множества производных на его основе, позволяющих модифицировать растворимость, гидрофобность, физико-химические, диффузионные и биологические свойства полимерных носителей на его основе. Кроме того, на свойства полимерных носителей влияет и надмолекулярное состояние полимера в растворе, обуславливающее особенности процесса диффузии.

Целью данной работы явилось изучение закономерностей процесса сорбции паров воды пленками пектина.

Кривая сорбции паров воды пленками пектина имеет вид, характерный для неограниченного набухания и процесс поглощения паров воды заканчивается растворением пленки. Представление сорбционных данных в рамках уравнения Ritger –Peppas и их логарифмирование позволяет вычислить параметр n , характеризующий режим процесса диффузии. Параметр n ,

определенный для пленки пектина, равен 0.61 (т.е. >0.5), что свидетельствует о том, что диффузия происходит по аномальному режиму. Аномальный режим диффузии часто наблюдается для полимеров, находящихся ниже температуры стеклования.

Данный факт находит своё подтверждение и при расчете коэффициентов диффузии на начальном и конечном участке кинетической кривой сорбции. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии не совпадали на начальном и конечном участке, что является фактором, подтверждающим отклонение процесса сорбции паров воды пленкой пектина от классического механизма диффузии Фика.

Исследование процесса сорбции пленками пектина различной толщины и концентрации показало, что наличие зависимости значений коэффициентов диффузии от толщины пленочного образца, что в свою очередь подтверждает отклонение процесса сорбции от классического режима диффузии.

Зависимость коэффициента диффузии от толщины пленки и от концентрации полимера в исходном растворе предполагает тот факт, что пленки одного и того же полимера различающиеся по толщине должны быть не равнозначными со структурно-физической точки зрения.

Таким образом, в закономерностях сорбции паров воды пленками пектина проявляется влияние условий формирования пленок на процессы диффузии, заключающееся в зависимости коэффициентов диффузии от толщины пленочных образцов и концентрации полимера в исходном растворе. Следовательно, варьируя концентрацию полимера в исходном растворе и толщину пленочного покрытия можно регулировать процессы сорбции паров воды.

Секция 7

Полимеры животного и растительного происхождения

ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА

Валеева Р.Б., Агзамов Р.З., Сироткин А.С.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: valeeva.reg@yandex.ru*

По мере продвижения научно-технического прогресса произошел переход от использования традиционных природных материалов к применению новых материалов с улучшенными функциональными свойствами, при этом способных весьма долгое время не подвергаться биологическому разложению. Однако это качество новых материалов привело к чрезмерному накоплению полимерных отходов в окружающей среде.

В качестве основных путей биотехнологического решения указанной проблемы можно выделить следующие направления исследований:

1. Разработка способов придания свойств биодоступности биологически неразлагаемым полимерным материалам;
2. Обеспечение биологической устойчивости биоразлагаемых полимерных материалов.

В первом случае исследователи проводят изучение биологической деструкции композиций искусственных полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол и пр., с такими природными полимерами как, например, крахмал.

Во втором случае целесообразно вести поиск оптимальных составов композиций доступного биоразлагаемого полимера с другими компонентами, с одной стороны, обладающими некоторыми протекторными свойствами, с другой стороны, в конечном счете, также подвергаемыми полному биологически обусловленному превращению в углекислый газ и воду.

На первом этапе исследований, проведенных в рамках данной работы, были получены образцы полимерных пленок на основе крахмала и глицерина, состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав полимерных образцов

№ образца	Крахмал, г	Вода, мл	Объем компонентов пластифицирующей смеси, мл	
			Глицерин	Вода
1	12,5	100	6,25	6,25
2	25	200	12,5	12,5
3	25	200	25	-
4	25	200	6,25	6,25

Необходимо отметить, что, помимо различий в рецептуре получения пленок, отличались варианты проведения процесса сушки образцов. Все полимерные образцы сушились в сухожаровом шкафу ПЭ-4610 при 105 °С.

Образец № 1 сушился в стеклянной форме на подложке из полиэтилена в течение 2 часов.

Пленка получилась хрупкая, ломкая. Количество полученного высушенного образца оказалось незначительным для возможности проведения физико-механических анализов. В дальнейшем с целью увеличения толщины образцов получаемых пленок состав компонентов увеличили в 2 раза.

Кроме того, отмечено, что в процессе высокотемпературной обработки в сухожаровом шкафу наблюдается искривление поверхности полиэтиленовой пленки, на которую наносилась полимерная масса. Для получения образцов с более ровной поверхностью было предложено проанализировать возможность замены полиэтиленовой пленки, используемой для полива на ее поверхность полимерной массы с последующим проведением высушивания полимерных материалов, более жестким материалом, таким как пергаментная бумага или фольга.

Так, образец № 2 сушился на пергаментной бумаге в течение 1-го часа. Пленка получилась эластичная, имела внешний вид, похожий на полимерные пленки на основе синтетических продуктов переработки нефти. С целью анализа влияния разбавления глицерина водой в пластифицирующей смеси для проведения пластификации образца № 3 применяли концентрированный раствор глицерина. При этом образец № 3 так же, как и образец № 2 сушился на пергаментной бумаге в течение 1-го часа.

На поверхности высушенного полимерного образца появились значительные линии разлома, трещины. Вероятно, это может быть связано с тем, что с повышением концентрации глицерина в пластифицирующей смеси ухудшается степень ее проникновения в структуру крахмального геля при получении полимерного материала. Однако этот эффект требует дальнейшего подробного изучения. Очевидно, что для недопущения преждевременного разложения полимерных материалов необходимо добиваться устранения описанного выше эффекта.

Для дальнейшего анализа влияния поверхности полива полимерной массы на внешний вид получаемых материалов образец № 4 размещался на поверхности фольги в качестве подложки для пленки. Сушку проводили в течение 2 часов.

При этом объем пластифицирующей смеси при сохранении концентрации глицерина в ней на уровне 50 %, уменьшили в 2 раза по сравнению с образцом № 2. Полимерная пленка получилась очень хрупкой.

Таким образом, по результатам предварительных исследований в качестве перспективного можно предложить следующий способ приготовления полимерных материалов:

- 1) приготовление пластифицирующей смеси глицерина и воды в соотношении 1:1;
- 2) гомогенизация крахмала в воде в процессе непрерывного нагревания раствора;
- 3) внесение пластифицирующей смеси в водный раствор крахмала в условиях перемешивания;
- 4) полив полученной массы на твердую поверхность с пониженной адгезией.

ВЛИЯНИЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БУМАЖНЫХ ОБЕЗЗОЛЕННЫХ ФИЛЬТРОВ

Гильфанова*С.В., Галиханов М.Ф., Галеева Л.Р.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: svetlana-volkova-1994@mail.ru*

Одними из самых распространённых являются фильтры на бумажной основе, важнейшим из свойств которых является впитывающая способность [1]. Современный мир не стоит на месте и перед производствами все чаще встает вопрос о производстве более эффективных бумажных фильтров, как в плане чистоты, так и в плане производительности. Одним из способов повышения качества бумажных фильтров является их обработка в поле коронного разряда [2].

Целью данной работы является изучение влияния коронного разряда на поверхностные характеристики обеззоленных фильтров.

Объектами исследования были выбраны обеззоленные фильтры «Синяя лента» (СЛ) и «Черная лента» (ЧЛ) (ТУ 6-09-1678-86). В качестве поверхностной характеристики оценивали краевой угол смачивания, который определяли с помощью установки EASYDROP. Обработку бумажных фильтров производили в коронном разряде (ЭСЛ и ЭЧЛ).

Больший угол смачивания водой «Синей ленты» по сравнению с «Черной лентой» на 37% связано повышенной степенью обработки поверхности материала кислотами при их получении (рисунки 1, 2).

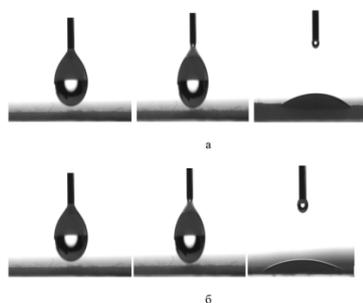


Рисунок 1. Определение краевого угла смачивания на исходных образцах:

а – «Синяя лента», б – «Черная лента».



Рисунок 2. Результаты испытания на определение краевого угла смачивания.

При обработке бумажных фильтров в коронном разряде наблюдается уменьшение их краевого угла смачивания водой (рисунки. 2, 3).

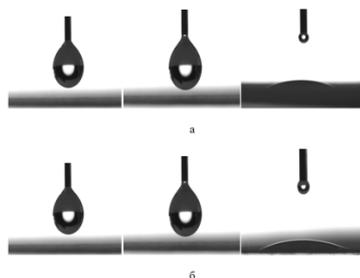


Рисунок 3. Определение краевого угла смачивания на образцах, обработанных в коронном разряде: а – «Синяя лента», б – «Черная лента».

Это можно объяснить протеканием физико-химическими процессами в структуре бумаги под действием носителей зарядов, инжектируемых в материал из области коронного разряда. Во-первых, обработка бумаги приводит к увеличению шероховатости поверхности волокон. Кроме того, увеличение количества активных групп на поверхности бумаги после коронной обработки облегчает образование водородных связей с полярными молекулами воды, что приводит к ее сравнительно быстрому растеканию.

Литература

1. Фляте Д.М. Свойства бумаги. М., 1986, 680 с.
2. Perepelkina A.A. et al. Effect of unipolar corona discharges of pulp-and-paper materials, Surface engineering and applied electrochemistry, (2015) 51, 2, 138-142.

ПОЛУЧЕНИЕ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА С КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

Ильясова* И.И., Минзанова** С.Т., Ахмадуллина** Ф.Ю., Миронова* Л.Г.

**Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ, Казанский научный центр РАН, г. Казань, Россия. E-mail: minzanova@iopc.ru*

***Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: ilyasovailvinaa@gmail.com*

Пектины – это растительные биополимеры полиуронидной природы. Анализ современного рынка пектина и пектинопродуктов показал необходимость разработки эффективной технологии производства пектина и пектиновых концентратов с хорошими качественными показателями. Они должны отличаться высоким содержанием пектиновых веществ с повышенной комплексообразующей способностью и соответствовать требованиям к микробиологической чистоте (ОФС.1.2.4.0002.15). Пектин является натуральной пищевой добавкой (Е440), обладающей желеобразующими свойствами, может использоваться для вывода токсинов из организма человека, для снижения уровня холестерина, контроля сахара в крови и т.д.[1].

Цель – выделение пектина из яблочных выжимок, идентификация методом ИК спектроскопии и определение комплексообразующей способности.

Процесс получения пектина из яблочных выжимок включает следующие стадии: предварительная обработка сырья; гидролиз – экстракция пектина; фильтрование экстракта; концентрирование экстракта; осаждение пектина; отделение пектина от жидкой фазы центрифугированием и сушка (рис.1).

Выделение пектина из яблочных выжимок

Промытое дистиллированной водой сырье закладывают в колбу и заливают 0,05 н раствором соляной кислоты, рН=1,79) (рис.2А). Процесс гидролиза-экстракции пектина проводят при температуре 50 °С в течение 5 часов при постоянном перемешивании. Через каждый час отбирают пробу для определения концентрации пектина и сухих веществ в экстрактах (рис. 2В).



Рисунок 1. Принципиальная схема выделения пектина

Отделение экстракта от яблочного жома нами проводилось фильтрованием через лавсановую ткань (рис. 2С), концентрирование осуществлялось с использованием роторно-пленочного испарителя при температуре 40 °С в условиях вакуума, осаждение продукта проводилось этиловым спиртом при соотношении пектиновый концентрат: этанол, равном 1:2. После сушки готовый продукт представлял собой аморфный порошок коричневого цвета.

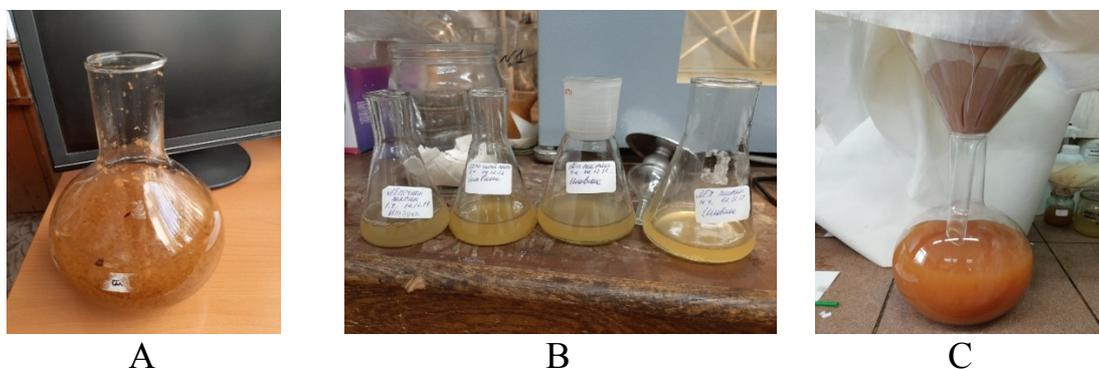


Рисунок 2. Гидролиз-экстракция пектина из яблочных выжимок (А); отбор проб (В); фильтрование экстракта (С)

Исследование методом ИК спектроскопии

Идентификация полученного пектина проводилась методом ИК-спектроскопии. Следует отметить, что ИК спектр выделенного яблочного пектина содержит характеристичные полосы, соответствующие структурным фрагментам яблочного пектина компании «Hersbreith&FoxKG» (табл.1).

Таблица 1. Отнесение частот поглощения пектиновых веществ

Исследуемый образец	Отнесения частот
3432	ν (OH)
2927	ν (CH)
1744	ν (C=O)
1640	ν (COO ⁻)
1104-1018	ν (C-C, C-O)

Комплексообразующая способность

Важным свойством, характеризующим способность выводить радиоактивные и тяжелые металлы из организма человека, является комплексообразующая способность пектиновых веществ[2]. Комплексообразующая способность яблочного пектина, полученного обработкой сырья 0,05 н раствором соляной кислоты, составляет 140,95 мг Pb²⁺/г, что превышает комплексообразующую способность яблочного пектина производства компании «Hersbreith&FoxKG» – 106,19 мг Pb²⁺/г и подтверждает перспективность его применения в лечебно-профилактическом питании.

Литература

1. Minzanova S.T., Mironov V.F., Arkhipova D.M., Khabibullina A.V., Mironova L.G., Milyukov V.A. Biological Activity and Pharmacological Application of Pectic Polysaccharides: A Review // Polymers. 2018. Vol. 10(12). – P. 1407.
2. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов // Москва. ДеЛи. 2000. – 256 с.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ

Кади́ров* Д.М., Минза́нов*^{**} С.Т., Низамеев*^{***} И.Р., Низамеева*^{***} Г.Р.,
Нефедьев* Е.С., Кади́ров*^{***}М.К.

**Казанский национальный исследовательский технологический университет
ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия. E-mail: daniskadirov@gmail.com*

***Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,
Казань, Россия. E-mail: kataka59@gmail.com*

Топливные элементы (ТЭ) с протонообменными полимерными мембранами являются средством эффективного использования водорода в автономной энергетике, транспорте и других портативных применениях. Ядром протонообменного мембранного топливного элемента (ПОМТЭ) является мембранно-электродный блок (МЭБ): полимерный электролит с газодиффузионными и каталитическими слоями с обеих сторон. В современных коммерческих ПОМТЭ в качестве катализаторов применяются платина и некоторые другие благородные металлы. Однако для широкомасштабного развертывания топливных элементов в нашей стране и в мировом масштабе остро востребованы и значимы недорогие катализаторы, не содержащие дорогих и ограниченных в запасах благородных металлов. Никелевые комплексы природных пектиновых полисахаридов впервые протестированы нами в качестве кандидатов на роль перспективных неплатиновых катализаторов реакции окисления водорода (на аноде) и реакции восстановления кислорода (на катоде) в ПОМТЭ и показали великолепную стабильность и в окислительно-восстановительных процессах.

Главную углеводную цепь пектиновых полисахаридов составляют 1, 4-связанные остатки α -D-галактуроновой кислоты, комплексы с двухвалентными ионами переходных металлов, соли щелочного металла, которых образуют пространственную сетку с плотным расположением ионов металлов. Схема синтеза никелевого комплекса пектата натрия [Ni-NaPG] с 25 % замещением натрия на никель приведена на рисунке 1. Рисунке 2А иллюстрирует схему образования полимерно-комплексных структур, когда частичное комплексообразование полисахаридов с двухвалентными катионами приводит к

кооперативному процессу выстраивания структур типа «коробки для яиц». На Рис. 2В показаны две ячейки такой «коробки» с расшифровкой их химической структуры. Полученное соединение $[\text{Ni-NaPG}]$ представляло собой аморфный порошок желто-зеленого цвета.

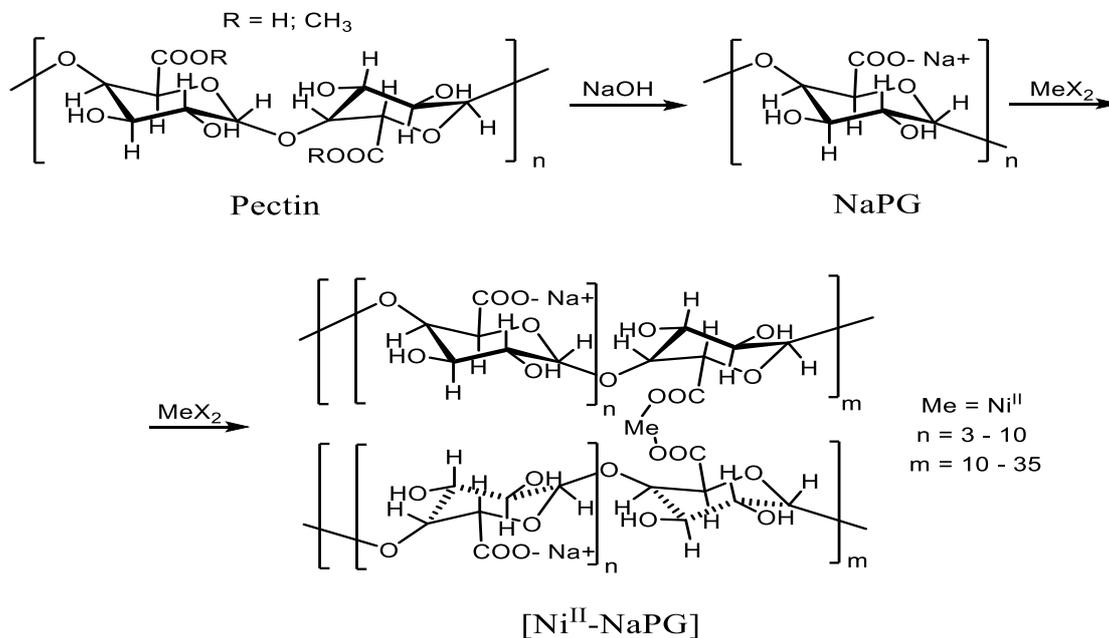
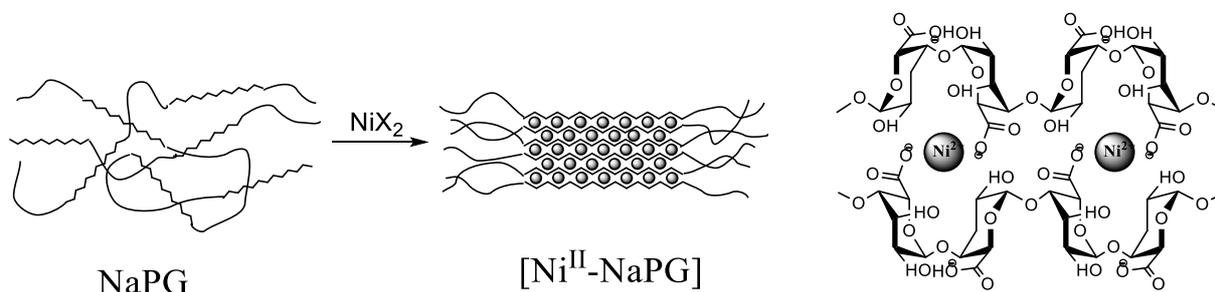


Рисунок 1. Схема синтеза координационных биополимеров $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-NaPG}]$

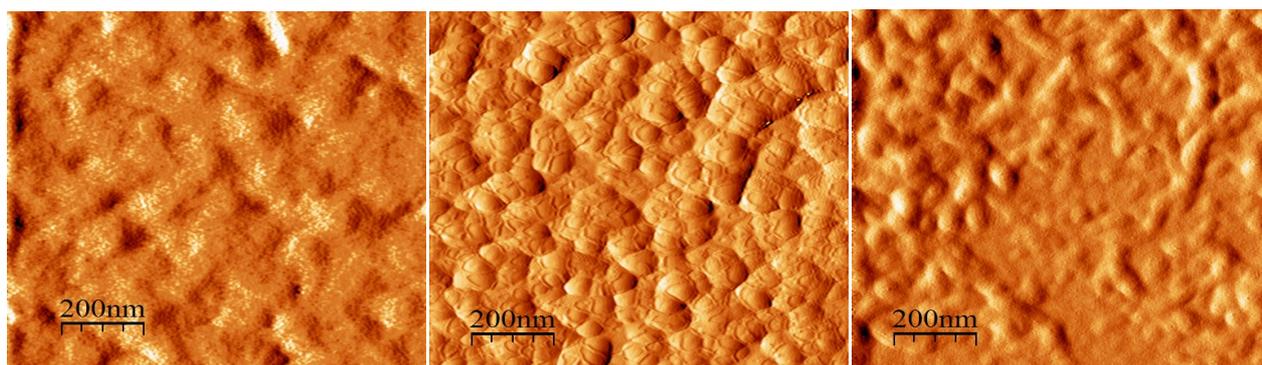


АВ

Рисунок 2. Образование полимерно-комплексных каркасов по «модели коробки для яиц» (А) и структурная формула двух комплексов никеля с полигалактуроновыми кислотами (В).

На рисунке 3 приведены АСМ-изображения пектина (Рисунок 3А), NaPG (Рисунок 3В) и $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-NaPG}]$ (Рисунок 3С) на поверхности пиролитического графита. Визуально пектин представляет собой беспорядочно переплетенные прутки толщиной от 70 нм тонкой нитевой структурой в прутках толщиной примерно 5-6 нм. Пектат натрия NaPG напоминает (Рисунок. 3В) волдыреобразные круглые образования размерами 50-200 нм, натянутые нитевыми цепями толщиной 5-10 нм. $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-NaPG}]$ (Рисунок. 2С) состоит также из

ярко выраженных разветвленных пруткообразных структур размерами от 40 нм более тонких нитевых образований в прутках толщиной около 5 нм.



АВС

Рисунок 3. АСМ–изображения пектина (А), NaPG (В) и [Ni-NaPG].

Были сконструированы и испытаны МЭБы с катализаторами [Ni-NaPG] с 15, 20 и 25% замещением натрия на никель и Pt на техническом углероде Vulcan (Таблица 1). ПОМТЭы с катализатором [Ni_{20%}-NaPG] как на аноде, так и на катоде показали наивысокие диагностические характеристики. Такой экстремальный характер эффективности ПОМТЭ от содержания Ni объясняется оптимальным размером каталитических узлов и максимальным отношением пористости к содержанию никеля в исследованных полимерно-комплексных каркасоподобных структурах.

Таблица 1. Диагностические характеристики ПОМТЭ с катализаторами [NiNaPG] и Pt на техническом углероде VulcanXC-72 ^[a]

№ пп	Содержание Ni	Анодный катализатор	Катодный катализатор	Напряжение холостого хода [мВ]	Максимальная плотность тока [мА см ⁻²]	Максимальная плотность мощности [мВт см ⁻²]
1	25	Pt	[Ni-NaPG]	710	59	5.9
2	20	Pt	[Ni-NaPG]	602	57.8	10.58
3	15	Pt	[Ni-NaPG]	730	15.33	2.76
4	25	[Ni-NaPG]	Pt	960	5.2	1.5
5	20	[Ni-NaPG]	Pt	929	23.21	6.03
6	15	[Ni-NaPG]	Pt	600	4.89	1.54
7		Pt	Pt	1	1280	324

^[a] Экспериментальные условия: T = 80 °С, скорость потока водонасыщенного H₂: 10 мл мин⁻¹, скорость потока водонасыщенного O₂: 20 мл мин⁻¹, активная площадь МЭБ: 1 см². Для изготовления МЭБ использовались углеродная диффузионная бумага Sigracet® 25ССполиэлектролитическая мембрана Nafion® 115.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛА В ЗЕРНОВОМ ПРОДУКТЕ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Коршунов Т.А., Гумеров Т.Ю., Решетник О.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Казань, Россия, E-mail: tt-timofei@mail.ru

Дезоксиниваленол ($\text{DONC}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$) – это органическое вещество, трихотеценовый микотоксин, продуцируемый несколькими видами кромицетами – микроскопическими плесневыми грибами рода *Fusarium* (*Fusarium culmorum*, *Fusarium graminearum*). DON обладает иммунодепрессивным эффектом и является наиболее часто обнаруживаемым в мире микотоксином, встречающимся в продуктах питания и кормах для животных. Высокотоксичен, является контаминантом, вызывает сильнейшее отравление, а также приводит к микотоксикозу – алиментарно-токсической алейкии («септическая ангина»).

DON негативно влияет на обмен протеина, приводит к воспалениям и некрозам кожи, слизистых. Другими симптомами могут быть повреждение альвеол, нарушение координации движений, дегенерация нервных клеток и токсическое воздействие на костный мозг, что приводит к снижению образования клеток крови.

В настоящей работе проведено исследование по определению DON в зерновом продукте с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. В качестве объекта исследования выбран зерновой продукт «Злаковый батончик», вырабатываемый по ТУ 10.61.33-009-23333135-2020. Эксперимент проводился в испытательном лабораторном центре ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в РТ, по адресу г.Казань, ул.Сеченова 13а.

Методика выполнения измерений распространяется на муку пшеничную, макаронные изделия, ржаную, тритикальную, кукурузную, ячменную, просяную (пшенную), рисовую, гречневую, сорговую; бараночные, сухарные изделия; хлеб и хлебобулочные изделия; кондитерские изделия; сою, пряности, орехи, семечки; ячменную муку, крупу, хлопья; и устанавливает метод определения

массовой концентрации дезоксиниваленола при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием спектрофотометрического определения.

Значение ПДК для дезоксиниваленола в муке пшеничной, макаронных изделиях, ржаной, тритикалевой, кукурузной, просяной (пшенной), рисовой, гречневой, сорговой, орехах, кондитерских изделиях (торты, пирожные), бараночных, сухарных изделиях, хлебе и хлебобулочных изделиях (булки) согласно СанПиН 2.3.2.1078-01 составляет 0,7 мг/кг (700 мкг/кг). Значение ПДК для дезоксиниваленола в муке ячменной, крупе ячменной, ячменных хлопьях согласно СанПиН 2.3.2.1078-01 составляет 1,0 мг/кг (1000 мкг/кг).

Для хроматографического определения дезоксиниваленола использовалась высокоэффективная жидкостная хроматографическая система со спектрофотометрическим детектированием. Проведение анализа осуществлялось по предварительно приготовленным градуировочным растворам из ГСО дезоксиниваленола в ацетонитриле.

Для определения количественного содержания компонента пробы были проведены хроматографический анализ градуировочных растворов и подготовленной пробы 2 раза подряд.

Результат определялся в виде пиков хроматограмм при использовании программного обеспечения – «МультиХром для Windows XP». Массовую концентрацию дезоксиниваленола в анализируемой пробе (в исходном образце) X , мкг/кг рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{\hat{C}_{xp} \cdot V_3}{m_{пр} \cdot K_{экстр.1} \cdot K_{ТФэкстр.2}} \cdot \frac{V_1}{V_2};$$

где: \hat{C}_{xp} – среднее значение концентрации дезоксиниваленола, полученное в результате хроматографирования в двух параллельных измерениях [нг/мл];

V_1 – объем исходного экстракта, фактически равный объему хлористого метилена, взятого для первичной экстракции (60 мл) [мл];

V_2 – объем отфильтрованного экстракта (фильтрата), взятого для дальнейшей обработки, (25 мл) [мл];

V_3 – объем элюата после проведения ТФЭ (около 1,5 мл, объем необходимо измерить мерной градуированной стеклянной концевой пипеткой на 2 мл) [мл];

$K_{\text{экстр.1}}$ – коэффициент первичной жидкостной экстракции хлористым метиленом;

$K_{\text{ТФЭэкстр.2}}$ – коэффициент твердофазной экстракции дезоксиниваленола;

$m_{\text{пр.}}$ – масса пробы продукта, взятого на анализ [г].

В результате эксперимента установлено, что содержание DON в исследуемом зерновом продукте составляет менее 0,1 мг/кг (протокол испытания №14774 от 12.03.2021 г).

Литература:

1. Mingaleeva, Z.Sh. Determination of the optimal concentration of antioxidant additives in the production of flour confectionery products in deep fat / Z. Sh. Mingaleeva, L. I. Agzamova, O. V. Starovoitova. - Text: direct // Natural and technical sciences. - 2015. - № 5 (83). - p. 171–177.

2. Muravyova, E.V. Reducing environmental risks in the operation of hydraulic structures using optical-electronic monitoring tools / E. V. Muravyova, D. Sh. Sibgatulina, A. A. Chabanov. - Text: direct // Quality and life. - 2016. - №3 (11). - pp. 76–79.

3. ГОСТ 34140-2017 Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Метод определения микотоксинов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПИТАТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА *XANTHOMONASCAMPESTRIS* ЭКЗОПОЛИСАХАРИДА КСАНТАНА

Крыницкая А.Ю., Тогулев И.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: Paulalla@yandex.ru

На сегодняшний день микробные полисахариды находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1]. Особый интерес представляет их использование в процессах увеличения нефтеотдачи. Для этих целей решающее значение приобретают вопросы подбора эффективной питательной среды, способной обеспечить микробной культуре возможности для роста и синтеза экзополисахарида ЭПС при использовании доступных и недорогих компонентов питательной среды. Одним из наиболее известных микробных технических биополимеров является ксантан, который продуцируется бактериями *Xanthomonascampestris*

В процессе выполнения работы исследовалось влияние органического субстрата и источника азотного питания на рост продуцента и синтез им ксантана. Выращивание осуществляли при температуре 24-26⁰С.

Учитывая, что ксантан является вторичным метаболитом, эксперимент проводили с использованием подпитки. Первоначально микробная культура выращивалась на синтетической питательной среде [2]. Подпитку в виде 5% (об.) раствора углеводов вносили после 72 часов ферментации и продолжали культивирование еще 24 ч. В качестве подпитки применяли водные растворы глюкозы, сахарозы, мальтозы или крахмала.

Таблица 1. Влияние углеводного состава подпитки на рост культуры *X.campestris* и кинематическую вязкость культуральной жидкости

Подпитка	Концентрация биомассы, гАСБ/л	Уровень достоверности, Р	Кинематическая вязкость V_{cp} , мм ² /с	Уровень достоверности, Р
глюкоза	18.15±0.1	–	4.91±0.04	–
сахароза	22.1±0.3	0.020	15.10±0.05	8.44E-08
крахмал	19.6±1.2	0.003	14.32±0.07	2.1E-07
мальтоза	17.5±0.2	0.037	5.35±0.01	0.02

Как видно из данных таблицы 1, наибольший прирост биомассы был обнаружен при внесении сахарозы в качестве подпитки. В этом случае наблюдается также и максимально достигнутый уровень вязкости культуральной жидкости.

Несколько ниже вязкость образца, полученного при использовании подпитки в виде раствора крахмала. Однако следует учитывать, что крахмал также является полисахаридом, способным создавать вязкие растворы. Это может привести к существенной ошибке в оценивании влияния ксантана в повышение вязкости культуральной жидкости.

Таблица 2.– Влияние источников азота на рост культуры *X.campestris*

Источник азота	Подпитка	Прирост биомассы	Уровень достоверности, Р
(NH ₄) ₂ SO ₄	сахароза	22.1±0.1	–
	крахмал	19.6±0.1	–
Мочевина	сахароза	64.8±0.08	0.0004
	крахмал	39.6±0.2	0.0025
Гидролизат казеина	сахароза	147±0.2	0.0002
	крахмал	90.4±0.4	0.0001
NaNO ₃	сахароза	40.2±0.2	0.0360
	крахмал	33.3±0.2	0.0190

Рядом автором высказывалось мнение о том, что главную роль в достижении высоких концентраций ЭПС имеет не только источник углерода, но и соотношение углерода и азота в питательной среде [3], а также и сам источник азота.

Данные таблицы 2 демонстрируют интенсивный рост биомассы, при добавлении гидролизата казеина в качестве подпитки. При этом концентрация биомассы превысила контрольный уровень в 6,6 раза. Несколько меньшее влияние на рост биомассы продуцента оказало использование в составе подпитки мочевины. Однако несмотря на выраженный эффект в отношении прироста биомассы при смене источника азота увеличения кинематической вязкости зафиксировано в образцах не было за исключением варианта с мочевиной. Это, в целом, согласуется с литературными данными об ингибировании процесса синтеза ЭПС соединениями азота в идиофазе.

Таким образом, в результате проделанной работы можно сделать вывод, что регламентированный состав питательной для получения ксантана с помощью *Xanthomonas campestris* не является оптимальным. С целью повышения выхода ЭПС целесообразно осуществлять подпитку раствором сахарозы и заменить $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в составе питательной среды на мочевины.

Литература

1. Кочетков, Н.К. Синтез полисахаридов / Н.К. Кочетков. – М.: Наука, 1994. – 219 с.
2. Гвоздяк, Р.И. Микробный полисахарид ксантан / Р.И. Гвоздяк, М.С. Матышевская, Е.Ф. Григорьев. – Киев: Наук думка, 1989. – 212 с.
3. Letisse, F. Kinetic analysis of growth and xanthan gum production with *Xanthomonas campestris* on sucrose, using sequentially consumed nitrogen sources / F. Letisse, P. Chevallereau, J.L. Simon JL // Appl Microb Biotechnol. – 2001. – Vol. 55. – P. 417–422.

БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АЛЬТЕРНАТИВЫ УТИЛИЗАЦИИ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Мингазова Л.А., Крякунова Е.В., Канарская З.А., Канарский А.В.
*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: zleisan1@mail.ru.*

В настоящее время интенсивно развивается и внедряется в практику «Циркулярная экономика», базовые принципы которой основаны на предотвращении образования, повторном использовании и переработке отходов. Взаимосвязь старейшего лесоперерабатывающего комплекса Российской Федерации и одной из самых молодых направлений технологий – биотехнологии, позволяет перейти на данный инновационный путь развития переработки древесины. Долгое время богатейшие лесные ресурсы Российской Федерации обеспечивали широкий ассортимент древесиной и недревесной продукции, который поставлялся на мировой рынок. Однако, современная экономическая и экологическая обстановка в данном секторе экономики не позволяет оценивать лесные ресурсы только как источник древесины.

Биотехнологическая индустрия, позволяющая получать ценнейшие целевые продукты на основе комплексной механической и химической переработки лесных ресурсов, открывает для предприятий целлюлозно-бумажной промышленности наиболее эффективные пути био-рефайнинга.

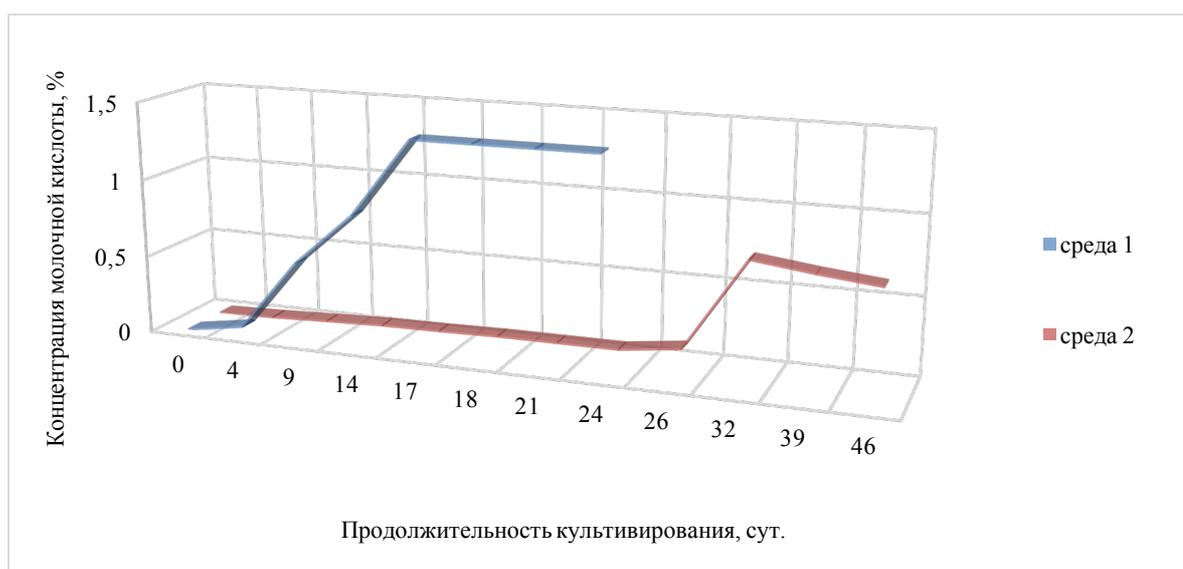
Одним из таких направлений является расширение ассортимента биотехнологической продукции с высокой добавленной стоимостью на базе сульфит-целлюлозного производства.

Целью данной работы являлось определение влияния способа обработки сульфитных щелоков на условия культивирования гриба *Rhizopusoryzae* F-1030 отъёмно-доливным способом и на выход молочной кислоты.

В экспериментах использовали продуцент молочной кислоты – штамм *R. oryzae*F-1030. Для культивирования продуцента молочной кислоты *R. oryzae*F-1030 использовали две питательные среды, приготовленные из сульфитного

щелока, предоставленного ОАО «Выборгская целлюлоза». Извлечение молочной кислоты из культуральной жидкости осуществляли переводом ее в лактат кальция при добавлении гашеной извести и доведении рН до 10,0, который отделяли центрифугированием.

Как видно из результатов, представленных на рисунке 1 гриб *R. oryzae*F-1030 почти в 2 раза быстрее адаптируется к питательной среде 1. Возможно, это связано с содержанием большего количества вредных примесей, таких как различные производные серы.



Рисеунок 1. Динамика синтеза молочной кислоты грибом *R. oryzae*F-1030 отъемно-доливным методом на питательной среде 1 и 2

Переход гриба-продуцента в стационарную фазу развития приходится на 15 сутки от начала культивирования, что совпадает с максимумом синтеза молочной кислоты на питательной среде 1, а на среде 2 на 35 сутки. В результате дальнейшего культивирования наблюдалось замедление метаболических процессов гриба *R. oryzae*F-1030 связанное со снижением количества синтезируемой молочной кислоты.

Содержание сахаров в щелоке контролировалось по редуцирующим веществам (РВ). На рис. 2 представлена динамика изменения содержания РВ при культивировании гриба *R. oryzae*F-1030 на питательной среде 1 и 2.



Рисунок 2. Динамика изменения РВ при культивировании гриба *R.oryzae*F-1030 отъемно -доливным методом на питательной среде 1 и 2

Установлено, что на начальных этапах культивирования гриба *R. oryzae*F-1030 наблюдается закономерное снижение содержания РВ как в питательной среде 1, так и в питательной среде 2.

Таким образом, для решения проблемы утилизации многотоннажных отходов сульфит-целлюлозного производства можно рекомендовать их применение в качестве дешевых источников углеводов при производстве молочной кислоты. Использование сульфитных щелоков для приготовления питательных сред при биосинтезе молочной кислоты грибом *Rhizopusoryzae* F-1030 позволит решить целый комплекс экологических и экономических проблем, а именно вернуть в органическую составляющую в естественный круговорот веществ и расширить ассортимент выпускаемой продукции.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ

Момзякова К.С., Шинкарёв А.А., Дебердеев Т.Р.,
Александров А.А., Дебердеев Р.Я.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет
Казань, Россия. E-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru*

На сегодняшний день, одним из наиболее остро стоящих вопросов современности является расширение сырьевой базы для получения целлюлозы, что связано в первую очередь с экологическими и экономическими аспектами её выделения из традиционных источников: древесина и хлопок.

Помимо расширения сырьевой базы для получения целлюлозы немаловажным остаётся вопрос модификации и оптимизации стандартных технологий переработки травянистых растений, которые, как правило, копируют технологии переработки древесины со всеми их недостатками.

В связи с чем, на наш взгляд представляется интересным изучение процессов переработки однолетних травянистых растений, основанных на сочетании химического, температурного и физического факторов, что позволяет проводить варку целлюлозосодержащего сырья при температурах не более 100°C, атмосферном давлении и меньшем времени процесса.

В качестве исходного сырья для получения целлюлозы использовали солому овса и люцерны, а также льняное волокно. Физико-химические характеристики исходного сырья и полученных целлюлозосодержащих материалов, а также их шифры приведены в таблице 1.

Получение небелёной полуцеллюлозы из соломы овса и люцерны осуществлялось путём последовательного выполнения таких операций, как щелочная варка (3 % NaOH, 0,1 % H₂O₂, τ=60 мин, T=90-95 °C, гидромодуль 1:10), экструзионная обработка на модифицированном экструзионном агрегате [1], промывка, сушка, размол на молотковой дробилке MOLOT 200/400/800.

Таблица 1. Характеристики целлюлозосодержащих материалов

Материал	Массовая доля α -целлюлозы, %	Массовая доля лигнина, %	Массовая доля смол и жиров, %	Массовая доля золы, %	Степень полимеризации	Индекс кристалличности
Сырьё						
Солома овса (СОВС)	54,80	15,65	2,50	4,06	-	0,57
Солома люцерны (СЛЮЦ)	69,40	15,30	0,90	2,89	-	0,58
Льняное волокно (ЛЦ)	88,00	1,00	0,15	0,40	860	0,83
Полученные образцы целлюлозы						
Овёс (ОВСЦ-4)	76,80	7,00	1,82	5,5	1020	0,65
Люцерна (ЛЮЦ-4)	83,00	14,50	0,24	4,98	940	0,67
Лён (ЛЁПЦ-4)	73,20	1,00	-	1,96	580	0,78

Рентгеноструктурный анализ проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре D2 PHASER (Bruker) в геометрии съемки Брэгга-Брентано на отражение θ - θ . Индекс кристалличности целлюлозных образцов (I_{cr}) рассчитывали методом Сегала [2].

Положения основных рефлексов на рентгенограммах всех полученных нами образцов целлюлоз (рисунок 1) находятся в области, характерной для полиморфной модификации целлюлозы I, на что указывают типичные для данной модификации рефлексы при $2\theta \sim 14,5^\circ$; $16,5^\circ$; $22,4^\circ$ и $34,5^\circ$. Для образцов ЛЁПЦ-4 и ЛЦ, кроме рефлексов, характерных для целлюлозы I, наблюдаются слабые рефлексы при $2\theta \sim 12^\circ$ и 20° , характерные для полиморфной модификации целлюлозы II, что говорит о получении целлюлозы II в результате выделения исходной льняной целлюлозы (ЛЦ).

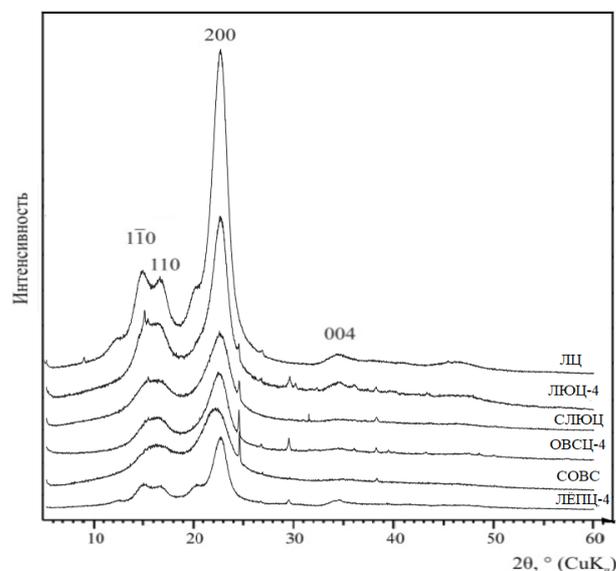


Рисунок 1. Рентгенограммы изученных образцов травяной целлюлозы.

Было показано, что предварительная щелочная варка льняного волокна (ЛЦ) с последующей обработкой на модифицированном экструзионном агрегате, отмывкой, сушкой и размолем влияет на размеры ОКР следующим образом: в направлении $[-110]$ - незначительное увеличение размеров кристаллитов; в направлении $[110]$ - незначительное уменьшение размеров кристаллитов; в направлении $[100]$ – увеличение размеров кристаллитов.

Самые большие изменения поперечных размеров кристаллитов в результате щелочной варки, последующей экструзионной обработки, отмывки, сушки и размола претерпевают образцы травяной целлюлозы из соломы овса и люцерны, для которых размер кристаллитов в направлениях $[-110]$, $[110]$ и $[100]$ вырос в среднем в 1,6 раз для целлюлозы из люцерны и в 1,3 раз для целлюлозы из овса.

Увеличение размеров ОКР в направлениях $[-110]$, $[110]$ и $[100]$ для целлюлозы овса и люцерны, и в направлениях $[-110]$, $[100]$ для льняной целлюлозы, по-видимому, связано с частичным удалением лигнина и гемицеллюлоз из лигнино-гемицеллюлозной матрицы, что делает возможным прямой контакт и сокристаллизацию поверхностей кристаллитов соседних наночастиц.

Литература:

1. Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Валишина З.Т. и др. Вестник Казанского технологического университета. 2019. Т. 22, № 6. С. 75-78.
2. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. et al. Textile research journal. 1959. V. 29, Pp. 786–794.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГИДРОЛИЗА КОЛЛАГЕНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИМИ ФЕРМЕНТНЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

Морозова С.А., Пономарев В.Я., Ежкова Г.О.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: msa.72010@yandex.ru

Современные мясоперерабатывающие производства в основу комплекса взглядов своего развития закладывают принцип ресурсосбережения, в виде источника увеличения сырьевой базы. Тем не менее, на данный момент огромное количество белоксодержащих ресурсов остается невостребованным. Особое внимание среди данного сырья заслуживают вторичные продукты, в состав которых входит большое количество коллагена. Возможности рационального использования малоценного сырья мясной промышленности, в пищевом отношении, могут быть значительно расширены за счет поиска способов его применения, в том числе и после предварительной обработки.

Использование нативного коллагена, без предварительной обработки, ухудшает качество мясных продуктов и приводит к появлению различных дефектов, таких как: бульонно-жировые отеки, сухость, крошливость консистенции. В настоящее время такое сырье используется при выработке мясных продуктов, либо в составе белково-жировых эмульсий, либо после длительной термической обработки при производстве некоторых видов изделий.

Цель проделанной работы заключалась в обосновании технологии предварительной обработки коллагена для получения белковых гидролизатов с перспективой использования их в качестве компонента рецептур мясопродуктов. Схема получения гидролизатов включала в себя этап предварительной обработки протеолитическими ферментными препаратами с последующей двухстадийной перекисно-щелочной и кислотной обработкой.

Коллагеновые массы предварительно промывали, обрабатывали соляным раствором, обезжиривали и обезвоживали органическим растворителем. Далее полученный коллаген измельчали на волчке и сушили до содержания влаги в нем

не более 18%. Дальнейшую обработку вели ферментными препаратами протеолитического действия. В качестве ферментов были выбраны коллагеназа животного происхождения, полученная из гепатопанкреаса камчатского краба, и микробная протеиназа из *Vac.megaterium*. Период обработки всех образцов находился в диапазоне от 1 до 15 суток, дозировка ферментных препаратов составила от 0,1% до 0,3%. В процессе ферментативной обработки было отмечено снижение содержания белка в среднем на 8-12% и увеличение содержания влаги вследствие нарушения структуры коллагена, его дезагрегации, высвобождения полярных группировок и присоединения молекул воды в процессе выдержки в растворе ферментного препарата. Коллагеновое сырье, подвергшееся предварительной ферментной обработке, в обоих случаях отличалось более вязкой консистенцией и большими показателями влажности, в сравнении с контрольным образцом.

Наиболее эффективное воздействие ферментных препаратов наблюдалось при дозировке 0,2-0,3% и длительности обработки 5 суток. При этом следует отметить, что эффективность гидролиза сырья отличалась. Наиболее интенсивно процесс протекал при обработке коллагеназой камчатского краба, что объясняется большей специфичностью данного препарата к гидролизу коллагена. Степень гидролиза для данного препарата составила 10%, тогда как для микробной протеиназы не более 5%. Тем не менее, использование исключительно ферментативной обработки не позволило обеспечить требуемую трансформацию коллагена для эффективного использования при производстве мясных продуктов.

Дальнейшая обработка коллагена заключалась в двух стадийной перекисно-щелочной и кислотной обработке, с целью получения белкового гидролизата. В процессе обработки нами были получены вязкопластичные коллагеновые массы, отличающиеся высокой влажностью. Полученные гидролизаты были использованы для получения белково-жировых эмульсий, с целью использования их в качестве компонентов рецептур эмульгированных мясопродуктов. Следует отметить, что использование гидролизатов,

полученных путем ферментации препаратом микробного происхождения, показали несколько лучший результат. Продукт, содержащий данный гидролизат в составе белково-жировой эмульсии, отличался более высоким содержанием влаги, лучшей консистенцией и видом на разрезе. Выход продукта после термической обработки также был выше в среднем на 3-5%.

Таким образом, в ходе проделанной работы, был получен белковый гидролизат, который в дальнейшем может применяться при производстве различной мясной продукции в качестве дополнительного источника белка и, как следствие, частичной замены мясного сырья. Данный вариант использования белкового гидролизата позволит расширить сырьевую базу мясной промышленности за счет использования малоценных продуктов, отличающихся более низкой пищевой ценностью.

Литература

1. Методологические аспекты разработки рецептур и совершенствования технологии мясных продуктов с учетом рационального использования сырьевых ресурсов / Пономарев В.Я., Юнусов Э.Ш. Монография. Под общей редакцией Г.Ю. Гуляева. Пенза, 2020. С. 119-129.

2. Оценка эффективности ферментативной обработки коллагенсодержащего сырья / Ананиадис Е.Г., Яфасова М.И., Морозова С.А., Пономарев В.Я. В сборнике: **СОВРЕМЕННАЯ НАУКА: АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ, ДОСТИЖЕНИЯ И ИННОВАЦИИ.** сборник статей VII Международной научно-практической конференции: в 4 ч. 2019. С. 93-95.

3. Использование биотехнологической обработки коллагенсодержащего сырья для получения белковых гидролизатов / Морозова С.А., Пономарев В.Я., Юнусов Э.Ш., Ежкова Г.О. Пищевая промышленность. 2019. № 4. С. 67-69.

ПЕКТИНОВЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ ИЗ НЕТРАДИЦИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ

Романова Е.В., Романова Н.К.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: RNK5325@yandex.ru*

Пектиновые полисахариды являются структурными элементами высших растений и выполняют важнейшие функции связывающих и упрочняющих компонентов клеточной стенки [1]. Благодаря своим уникальным свойствам пектиновые вещества стабильно востребованы в пищевой промышленности и медицине. К сожалению, в России после распада СССР производство пектина было полностью утрачено. И не смотря на то, что в настоящее время российскими учеными предлагаются многочисленные способы производства пектина из цитрусовых, яблочных, арбузных выжимок, корзинок подсолнечника и свекловичного жома, до сих пор пектиновые вещества импортируются. Основными поставщиками пектинсодержащих продуктов являются Германия, Дания, Чехия, Франция, причем около 80% зарубежного пектина приходится на цитрусовый высокоэтерифицированный пектин [2]. Пектины со степенью этерификации более 50% широко востребованы пищевой промышленностью как загустители и гелеобразователи. В то же время особую ценность представляют низкоэтерифицированные пектины, обладающие способностью выводить из организма человека тяжелые металлы. Пектиновые вещества нормализуют содержание холестерина, повышают устойчивость организма к аллергии, улучшают деятельность желудочно-кишечного тракта.

Пектиновые вещества являются востребованными растительными биополимерами и поиск новых источников их получения является актуальным. Перспективным источником получения пектина из растительного сырья может являться плодово-ягодное сырье. Например, среднее содержание пектиновых веществ в красной смородине может составлять 4,2-12,6%, клюкве 6,6-11,0%, черной смородине 5,9-10,6%, крыжовнике 5,9-7,9% на сухую массу в

зависимости от сортовых особенностей сырья[2]. Однако промышленные объемы переработки подобного сырья в качестве сырьевого источника для получения пектиносодержащих веществ незначительны, а стоимость плодово-ягодного сырья стабильно высокая. В Татарстане в настоящее время активно закладываются плантации ягодных культур – черной смородины, малины, клубники, а их урожаи прогнозируются достаточно объемными. Как показали исследования, пектиновые вещества, полученные из таких ягод, имеют степень этерификации ниже 50% и представляют интерес с медицинской точки зрения. В связи с этим актуальным является направление разработки технологии комплексной переработки плодово-ягодного сырья, предусматривающей получение плодово-ягодных экстрактов с одновременным выделением пектиновых веществ.

Литературы

1. Минзанова С.Т. Пектины из нетрадиционных источников: технология, структура, свойства и биологическая активность / С.Т. Минзанова, В.Ф. Миронов, А.И. Коновалов и др. Казань, Изд-во «Печать-Сервис-XXI век», 2011. – 224 с.
2. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов / Учебное пособие. – М.: ДеЛи, 2000. – 255с.

ЛИГНИН – УНИКАЛЬНЫЙ ПОЛИМЕР РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Шишкин Э.В., Князева А.В.

**Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: derevo-chimia@yandex.ru*

Лигнин - один из самых распространенных биополимеров в природе, его содержание в древесине составляет 14-38 % по массе в зависимости от вида и условий произрастания дерева. Его отложение в клеточных оболочках вызывает одревеснение клеток, увеличивая их прочность. Одревесневшие клеточные оболочки обладают ультраструктурой, напоминающей структуру железобетона: микрофибриллы целлюлозы соответствуют арматуре, а лигнин – бетону, обладая высокой прочностью на сжатие.

Лигнин является смесью разветвленных полимеров нерегулярного строения, в основе которых лежат ароматические вещества, близкие по строению. Макромолекулы лигнина построены из фенилпропановых структурных единиц $C_6 - C_3$, которые соединены друг с другом преимущественно $\alpha-O-4$ – эфирной связью. В зависимости от состава функциональных групп алифатические боковые цепи фенилпропановых структурных единиц могут иметь различное строение, поэтому лигнин является сополимером.

Различают протолигнин – полимер, содержащийся в естественной форме внутри растения, и его технические производные, которые получают при химической переработке древесного сырья на целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятиях.

Основными промышленными лигнинами являются лигносульфонаты, сульфатный и гидролизный лигнины, которые являются наиболее трудно утилизируемыми отходами.

Полимер, полученный в сульфитном производстве, образуется в виде растворов лигносульфонатов. Промышленные лигносульфонаты (натриевые соли лигносульфоновых кислот в смеси с примесями минеральных и редуцирующих

веществ) получают при упаривании обессахаренного сульфитного щелока. Они выпускаются в виде твердых или жидких концентратов сульфитно-спиртовой барды, с молярной массой от 200 до 60 000. Вещества обладают высокой поверхностной активностью, поэтому их используют как поверхностно-активные вещества. Обладая фенольной природой, лигнин может служить источником для получения ароматических оксиальдегидов— ванилина и сиреневого альдегида. А это ценное сырье для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности. Используется он также в виде стабилизаторов, диспергаторов и связующих веществ, как реагент для регулировки параметров буровых растворов. В качестве связующего компонента для формовочных смесей и добавки к краскам с противопопригарными свойствами. С целью придания материалам и грунтам лучших прочностных характеристик и в качестве эмульгатора для дорожных смесей.

Лигнин, который получается в ходе сульфатного производства, называют сульфатным лигнином. Данный вид природного полимера представляет собой раствор солей натрия, который имеет высокую плотность и химическую стойкость. Он в больших количествах утилизируется в энергетических установках целлюлозных предприятий. Может использоваться в качестве клея при производстве картонов, а также волокнистых и древесно-стружечных плит. Как добавка-модификатор для каучука и латекса. Стабилизатор для химических пен. Пластификатор для бетона, а также огнеупорных и керамических изделий. И как сырье в производстве осветляющих углей.

Гидролизный лигнин образуется во время обработки растительного сырья разбавленными минеральными кислотами (соляной или серной) при повышенной температуре и давлении с целью получения органических субстратов для последующей биохимической переработки. Гидролизный лигнин образуется в количествах 30 - 40 % от древесного сырья и представляет собой опилкоподобную массу с влажностью 65 - 70 %. В состав гидролизного лигнина входит также 5 - 20 % непрогидролизованной целлюлозы, значительная часть смол, восков, жиров,

содержащихся в исходном сырье, а также не растворившаяся при гидролизе часть белков, зольных элементов и группа веществ лигногуминового комплекса, образующаяся при распаде сахаров.

Поскольку гидролизный лигнин характеризуется достаточно развитой пористой структурой, то может быть экономически выгодным сырьем для получения активных углей, используемых для процессов очистки промышленных газообразных и жидких выбросов от различных видов примесей, в частности от органических веществ.

Сложность и неоднородность химического состава технических лигнинов, получаемых различными способами, осложняют поиск путей рационального их использования. Наряду с этим, накопление данного вида техногенных отходов не способствует улучшению экологической ситуации в регионах.

Для успешной утилизации технических лигнинов с целью получения ценных продуктов необходимо использовать методы химической модификации. Особенность химической модификации заключается в том, что преимущественно происходит воздействие на один тип функциональных групп лигнина. Выбор метода должен предполагать использование любого типа технического лигнина, при этом способ не должен быть достаточно трудоемким и дорогостоящим.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЗЕРНОВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КСАНТАНА

Ямашев Т.А., Белихина Д.Р., Биктагирова А.И., Никитина Е.В.,
Зиятдинова Г.И., Решетник О.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: yamashev555@mail.ru*

Ксантановая камедь или ксантан (E 415) это разветвленный внеклеточный гетерополисахарид, образующийся при аэробной ферментации углеводов бактериями *Xanthomonas campestris*. Ксантан является сильным загустителем, эффективность применения которого не зависит от pH, концентрации электролитов, ферментов, изменений температуры и механического воздействия. Благодаря этим свойствам ксантан используется для загущения сильнокислых и солесодержащих продуктов, а также продуктов, подвергаемых действию высоких температур [1].

Ксантан также может применяться для извлечения нефти из иссякающих месторождений. Остаточные порции нефти обычно адсорбируются на различных породах, содержащихся в нефтеносных пластах, и не вытесняются из них водой. Раствор ксантана в воде обладает высокой вязкостью и при закачке в пласты под повышенным давлением высвобождает капли нефти из всех трещин и углублений нефтеносных пород [1].

Ксантан – это один из загустителей производство, которого возможно на территории Российской Федерации, это связано с тем, что многие другие загустители получают из труднодоступного в большинстве регионов сырья: семян и клубней теплолюбивых растений (гуаровая камедь, камедь бобов рожкового дерева, конжак) или морских водорослей (агар-агар, альгиновая кислота, каррагинан). В настоящее время ксантан в Российской Федерации не производится, однако рост рынка пищевых добавок на 7-10 % в год делает этот продукт перспективным для промышленного производства.

В связи с вышеизложенным нами были проведен эксперимент по получению ксантановой камеди на гидролизате крахмала, выделенного из пшеницы с неудовлетворительными хлебопекарными свойствами.

Предварительно пшеницу подвергали гидротермической обработке (ГТО), а именно увлажняли до содержания влаги 16,5 %, в течение 12 ч, с целью повышения пластичности оболочек и лучшей их отделяемости при помоле. Затем зерно несколько раз измельчали на лабораторной мельнице жернового типа, постепенно уменьшая расстояние между измельчающими органами. После каждого измельчения проводили просеивание через сита с размерами ячеек 0,8 мм и 0,56 мм. Проход через сито 0,56 мм смешивали с водой в соотношении 1:1 и замешивали тесто в течение 30 мин, затем тесто разбавляли водой до концентрации сухих веществ 25 %. Полученную суспензию центрифугировали при 3000 об/мин в течение 30 мин. При этом происходило разделение суспензии на жидкость с растворенными веществами, пентозаны, клейковину и крахмал.

Далее выделенный крахмал подвергали ферментативному гидролизу, для этого его смешивали с водой так, чтобы на одну часть сухих веществ приходилось три части воды. Полученную смесь разваривали 1,5 ч при температуре 95 °С в присутствии термостабильной α -амилазы SpezymeFred (Genencor) (дозировка 0,4 кг на 1 т крахмала), затем выдерживали 30 мин при 100 °С для полного растворения крахмала. После чего гидролизат охлаждали до 60 °С добавляли амилоглюкозидазу Distillase L-400 (Genencor) (дозировка 4 кг на 1 т крахмала) и выдерживали 60 мин для гидролиза декстринов до глюкозы.

Концентрация глюкозы, определенная глюкозооксидазным методом, в гидролизате составила 15,6 г/л или 59 % от теоретически возможного. Большой выход глюкозы можно получить, увеличив продолжительность гидролиза амилоглюкозидазой и дополнительно добавляя пуллуланазу, гидролизующую α -1,6 связи в молекулах амилопектина.

Далее готовили питательную среду для получения ксантана, для этого гидролизат разбавляли водой так, чтобы концентрация глюкозы составила 1 %. В качестве источников азота и нутриентов в среду добавляли пептон и дрожжевой экстракт, содержание которых составляло 0,5 % и 0,3 % соответственно. Объем среды – 200 мл, pH – 7,0. Среду стерилизовали при 0,5 атм. В качестве продуцента ксантана использовали штамм *Xanthomonas campestris* NRRLB-1459, ВКПМ В-6720. Культивирование

осуществляли при комнатной температуре при постоянном перемешивании на магнитной мешалке 400 об/мин. Интенсивность аэрации среды 3 л/мин, воздух для аэрации пропускали через стерильный бактериологический фильтр. Продолжительность культивирования на гидролизате составила 3 сут.

По окончании ферментации культуральную жидкость центрифугировали для отделения биомассы бактерий и осаждали ксантан добавлением к супернатанту изопропанола в соотношении 1:3. Выделенный ксантан высушивали в сушильном шкафу при 50 °С до постоянной массы. Выход ксантана составил 0,785 г на 1 г глюкозы.

Для определения качества полученного ксантана его измельчали и готовили 1 % раствор, вязкость которого определяли на ротационном вискозиметре (шпindelь №3, 30 об/мин). для сравнения оценивали вязкость двух промышленных образцов ксантана (Китай). Вязкость лабораторного образца составила 980 мПа·с, а промышленных образцов 2800 мПа·с и 3200 мПа·с, примерно в три раза больше, что может объясняться разными штаммами продуцентов, разными условиями культивирования и др. Все эти параметры относятся к коммерческой тайне предприятий изготовителей и не могут быть проанализированы в данной работе.

Таким образом, установлено, что продукты переработки некондиционной по хлебопекарным свойствам пшеницы могут использоваться для получения микробного экзополисахарида ксантана, однако необходимы дополнительные исследования по оптимизации данной технологии.

Литература

1. Palaniraj A., Jayaraman V. Production, recovery and applications of xanthan gum by *Xanthomonas campestris* // Journal of Food Engineering. – 2011. – Vol. 106. – №. 1. – P. 1-12. doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.03.035.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЛИГНИНА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СОСТАВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ БИОРАЗЛОЖЕНИЯ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Захаров* П.С., Шкуро** А.Е., Глухих*** В.В.

* УГЛТУ, Екатеринбург, Россия. E-mail: zazaver@mail.ru

** УГЛТУ, Екатеринбург, Россия. E-mail: shkuroae@m.usfeu.ru

*** УГЛТУ, Екатеринбург, Россия. E-mail: gluhihvv@m.usfeu.ru

Более трети всех полимерных материалов используется для производства тары и упаковки [1]. Короткий срок жизни полимерной упаковки и трудности связанные с ее утилизацией обуславливают увеличение масштабов пластикового загрязнения. Частично проблему пластикового загрязнения способно решить массовое применение биоразлагаемых полимерных материалов [2].

Одним из способов увеличения скорости биодеструкции синтетического полимера является его наполнение биоразлагаемыми частицами растительного происхождения, в частности, древесной муки. Известно, что скорость биодеструкции зависит от химического строения полимерного материала [2], но так же очевидно, что на биоразложение оказывает существенное влияние и химический состав наполнителя. Большой объем экспериментальных данных, полученных при изучении древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами, свидетельствует о высокой степени влияния типа наполнителя на потенциал материала к биоразложению. Одной из ключевых характеристик наполнителей растительного происхождения является содержание в них лигнина и целлюлозы. Было предположено, что именно соотношение этих компонентов в составе наполнителя оказывает определяющую роль на способность материала к биоразложению. Целью данной работы являлась экспериментальная проверка этого предположения и оценка влияния содержания лигнина и целлюлозы на скорость биоразложения композита.

Объектом настоящего исследования являлись древесно-полимерные композиты (ДПКТ) с поливинилхлоридной полимерной матрицей (был

использован ПВХ марки SG-5), наполненные смесями мелкодисперсного крафт-лигнина (производства компании Stora Enso) и микрокристаллической целлюлозы (тип 102) в массовом соотношении 0-100 %. В качестве пластификатора был использован дибутилфталат (ДБФ), а в качестве лубриканта-полиэтиленовый воск марки ПВ-200. Рецептуры исследованных композитов приведены в таблице 1. Смешение компонентов осуществлялось в одношнековом лабораторном экструдере. Стандартные образцы композитов для испытаний были изготовлены методом горячего прессования.

Таблица 1. Рецептуры образцов ДПКт

Содержание компонента в ДПКт, мас. %				Соотношение содержаний лигнина и целлюлозы в составе наполнителя (К)
ПВХ	Воск	ДБФ	Наполнитель	
48,6	1,8	9,6	40,0	0,0
48,6	1,8	9,6	40,0	0,3
48,6	1,8	9,6	40,0	1,5
48,6	1,8	9,6	40,0	4,0

Оценка способности образцов ДПКт к биоразложению производилась по величине потери массы после выдержки в активном грунте. Для эксперимента был использован активный грунт следующего состава: грунт садовый (ГОСТ-Р 53381-2009) – 89 об. %, вода дистиллированная – 10 об. %, микробиологический препарат «Тамир» (ТУ 9291-002-70213832-2007) - 1 об. %. В состав препарата «Тамир» входят бактерии *Lactobacillus casei*, *Streptococcus lactis*, *Saccaromyces cerevisiae*, а также сапрофитные микроорганизмы, ферменты и другие биологически активные вещества, способствующие разложению органических соединений.

На рисунке 1 представлена зависимость показателей потери массы образцами ДПКт после выдержки в активном грунте в течение 60 суток от соотношения в составе наполнителя содержания лигнина и целлюлозы. Полученные данные свидетельствуют о негативном влиянии лигнина на скорость биоразложения древесно-полимерных композитов с поливинилхлоридной полимерной матрицей. Зависимость потери массы образцами ДПКт после выдержки в активном грунте в течение 60 суток от

соотношения в составе наполнителя содержания лигнина и целлюлозы может быть с высокой точностью описана полиномиальным уравнением регрессии вида $y = 0,40x^2 - 2,41x + 4,39$ ($R^2 = 0,8454$).

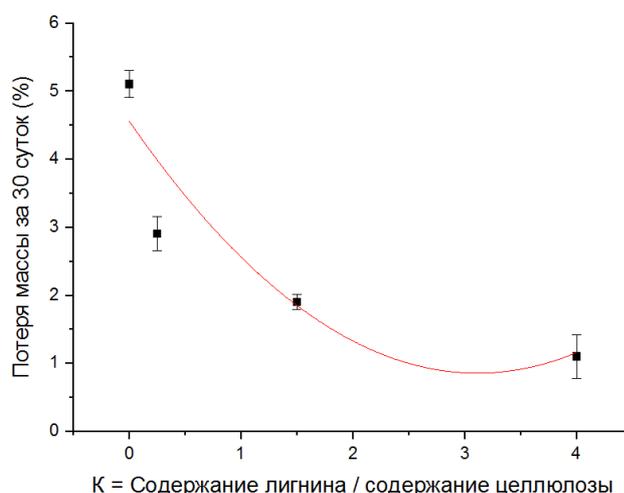


Рисунок 1. График зависимости потери массы образцами ДПКт после 30 суток выдержки в активном грунте от соотношения содержаний лигнина и целлюлозы в наполнителе

Снижение скорости биodeградации материалов с высоким содержанием лигнина может быть обусловлено бактерицидными свойствами фенилпропановых единиц, входящих в его состав. Для получения композиционных материалов с высокой скоростью биоразложения приоритетным является применение наполнителей с низким содержанием лигнина.

Литература

1. Вураско А.В. Конструирование и дизайн тары и упаковки. Часть 1. Дизайн тары и упаковки: учеб. пособие. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2016. - 151 с.
2. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников. / Под ред. Лонг Ю. Пер. с англ. - СПб.: Научные основы и технологии, 2013. - 464 с. 3. с.

МУЛЬЧИРОВАННАЯ БИОРАЗЛАГАЕМАЯ ПЛЕНКА ИЗ КРАХМАЛА

Назарова В.Д., Чернолуцкая М.В., Спиридонова Р.Р., Агзамов Р.З.
*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия*

Ученые и специалисты, работающие в сфере создания и производства упаковочных материалов, находятся в поиске целесообразных решений, направленных на производство биodeградируемых упаковочных материалов. Это вызвано тем, что в России, по разным оценкам, годовой уровень накопления полимерных отходов составляет 710 – 750 тыс. т. Биоразлагаемые упаковочные материалы заслужили название материалов с регулируемыми сроками службы. Для их изготовления используют специальные добавки, ускоряющие распад макромолекулы полимера. Биоразлагаемые полимеры разрушаются в естественных условиях под влиянием света, температуры, влажности, а также под влиянием деятельности живых микроорганизмов [1].

Целью данного исследования является провести литературный и патентный поиск по применению добавок повышающих гидролиз мульчированной биоразлагаемой пленки из крахмала для сельского хозяйства.

Биоразлагаемая пленка для мульчирования – это пленка, которая полностью разлагается в почве без вреда для окружающей среды. Исходным сырьем являются биоразлагаемые пластики – биополимеры, разложение которых происходит под воздействием бактерий, грибков, O₂ и влаги. Такая пленка не требует утилизации, не превращается в пыль и не рассыпается на отдельные кусочки, в отличие от обычного полиэтилена, который навсегда остается в грунте. Применение такого материала в открытом и закрытом грунтах позволяет существенно экономить средства на применении гербицидов, трудовых ресурсах, хорошо сохраняет влагу в почве, ускоряет созревание культур и в результате – урожай более высокого качества.

Наиболее дешевым и доступным видом сырья для промышленного производства биопластиков является крахмал.

Крахмал – типичный гидрофильный полимер, может содержать до 30 – 40 мас. % связанной воды. Известно, что структуры крахмала по-разному связывается с водой.

Из крахмала, пластифицированного водой или другими гидроксилсодержащими веществами, методами компрессионного прессования и экструзии формируют термопластичные материалы одноразового или недолговременного применения. Существенным недостатком таких материалов является их подверженность действию воды [2].

Определяющими параметрами биопленок являются: химическая структура полимера, состав и структура биопленок, проницаемость кислорода, барьерные свойства биопленок, микробная стабильность, водостойкость.

Для улучшения этих параметров используют в работах различные пластификаторы и добавки, такие как глицерин, хитозан, альгинат натрия.

Паропроницаемость пленок на основе крахмала является сложным процессом из-за взаимодействия молекул воды с полимерной структурой крахмала. Проницаемость, как правило, зависит от ряда параметров, таких как температура, толщина пленки и содержания пластификатора. Глицерин благодаря своей гидрофильности увеличивает скорость диффузии воды в пленке. Установлено, что проницаемость повышается в интервале температур от 5 до 40 °С. Глицерин благодаря своей гидрофильности увеличивает скорость диффузии воды в пленке [3].

Так же чтобы уменьшить гидрофильности биоразлагаемых пленок из крахмала можно использовать хитозан. Хитозан плохо растворим в воде. При этом он довольно хорошо растворяется в уксусной, лимонной, щавелевой и янтарной кислотах, может удерживать в своей структуре растворитель, а также растворенные в нём вещества.

Доказано, что полностью биodeградируемые в водной среде или почве (за 1 - 3 недели) полимерные пленки могут быть получены с использованием природного полимера хитозана [4].

Показано, что на свойства пленочных материалов влияет линейность биополимера и, в частности, для улучшения этих свойств биопленок рекомендуется вводить альгинат натрия.

В общем случае введение в состав биопленок линейного полимера альгината натрия способствует увеличению механической прочности биопленок. Однако повышение температуры обработки картофельного крахмала с 90 °С до 120 °С приводит к снижению прочностных характеристик биопленок [5].

Литература

1. Закиров, А.Ш. Биодegradуемые пленочные материалы. Часть 2. Биодegradуемые пленочные материалы на основе природных, искусственных и химически модифицированных полимеров. / А.Ш. Закиров, З.А. Канарская, О.С. Михайлова, С.В. Василенко – Казань: Изд-во «ФГБОУ ВО «КНИТУ»» – 2014 – С. 114- 121.

2. Крякунова, Е.В. Влияние пластификаторов на физико-механические свойства пленочных материалов на основе крахмала / Е.В. Крякунова, Т.Н. Манахова, З.А. Канарская – Казань: Изд-во «ФГБОУ ВО «КНИТУ»» – 2013 – С. 225-228.

3. Bertuzzi, M.A. Water vapor permeability of edible starch based films. / M.A. Bertuzzi, E.F. Castro Vidaurre, M. Armada, J.C. Gottifredi – Journal of Food Engineering. – № 80. – 2007 – P. 972– 978.

4. Романовская, Д.П. Технология получения биополимера хитозана с высокой степенью химической чистоты. / Д.П. Романовская, В.Ф. Абдуллин – Всеросс. олимпиада молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». – 2012 – с. 67.

5. Landman, E. P. Stearate intercalated layered double hydroxides: effect on the physical properties of dextrin-alginate films. / E. P. Landman, W.W. Focke – J MATER SCI. – № 4. – 2006 – P. 2271– 2279.

ОЦЕНКА БИОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ КУЛЬТИВИРОВАНИИ МИКРОБНЫХ СООБЩЕСТВ

Перушкина Е.В., Сироткин А.С., Понкратова С.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия. E-mail: perushkina_elen@mail.ru*

Разработка технологически инновационных полимеров для краткосрочного использования, таких как одноразовая упаковка пищевых продуктов, сельскохозяйственная мульча и горшки для садоводства, нацелена на их быструю биodeградацию (Averousand Le Digabel, 2006). Полимерные материалы должны быть стойкими во время использования и иметь биоразлагаемые свойства по окончании срока службы. С ростом объемов производства и расширением ассортимента подобных полимеров актуальной становится задача разработки новых сравнительных тестов для оценки их биодеструкции.

В настоящее время процесс биodeградации полимерных материалов рассматривается как многостадийный и указывается возможность его остановки на каждой стадии: биоразрушение, деполимеризация под действием микробных ферментов, микробный метаболизм, ассимиляция и минерализация (NathalieLucas, 2008). Для комплексной оценки эффективности процесса следует учитывать совместное действие микробных сообществ и абиотических факторов. Таким образом, исследования структуры и функционирования ассоциативных культур микроорганизмов и разработка способов их создания и управления является приоритетным направлением.

Авторами реализован научный подход использования консорциума сероокисляющих бактерий активного ила EA8, сформированного в лабораторных условиях, для анализа степени биodeградации компонентов полисульфидного каучука. Экспериментальное исследование биодоступности полимера проводили в условиях 18 суточного периодического аэробного культивирования, включающего стандартные методики анализа концентраций

соединений серы (сульфидов, тиосульфатов, политионатов и сульфатов), микробного роста (метод Коха, общий белок), pH, ХПК арбитражным методом, органолептические показатели (цвет, запах, наличие осадка и его структура) и ИК-спектроскопический анализ продуктов биodeградации полимера (Перушкина Е.В., 2008).

Установлено, что культивирование консорциума сероокисляющих бактерий EA8 в присутствии компонентов полисульфидного каучука способствовало его биодеструкции с преобразованием серосодержащих групп молекулы полимера и последующим их окислением до политионатов и сульфатов. Методика подбора микробных сообществ и условий их культивирования для оценки возможности биodeградации различных полимеров может служить экспресс-диагностикой их последующего разрушения в окружающей среде.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПКМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Янов В.В., Алексеев Е.И., Юсупов Р.Р., Даутова А.Н.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия. E-mail: vladyanoff@yandex.ru

В сообщении представлены исследования по использованию натурального каучука для получения биodeградируемых полимерных композиций на основе полиамида, полиэтилена и полипропилена.

Выбор полимеров обусловлен их структурой. Полиэтилен и полипропилен типичные представители полиолефинов, получаемые полимеризацией, широко применяемые в различных отраслях. С другой стороны, полиамид типичный представитель поликонденсационных полимеров также нашел широкое использование от одежды до высокопрочных конструкционных материалов.

В качестве деструктирующей добавки использовался натуральный каучук как очищенный, так и неочищенный. Его применение обусловлено известным свойством не накапливаться в природе, то есть полностью деградировать.

Основа научной гипотезы получения биodeградируемых полимерных композиций состоит в том, что присутствие полностью биоразлагаемого натурального каучука явится «толчком» последующей деградации не только самого натурального каучука, но и композиции в целом. Кроме того, натуральный каучук высокомолекулярный полимер и его использование при получении полимерных композиционных материалов не должно существенно снизить комплекс прочностных показателей ПКМ.

Добавка натурального каучука в ПКМ не превышала 15 % масс. Меньшие количества натурального каучука не во всех случаях приводят к желаемому результату. Использование добавок выше 15 % масс. существенно ухудшают основной комплекс показателей ПКМ.

Оценка биодegradации ПКМ производилась, основываясь на ускоренных климатически испытаний, аэробном биоразложении образцов в почве и определении грибостойкости образцов.

В зависимости от структуры основного полимера биоразложение происходило в разной степени. Наиболее подвержен биодеструкции поликонденсационный полиамид, нежели поляризационные полиэтилен и полипропилен. Наличие в полимерной матрице полиэтилена и полипропилена энергетически стойких $>C-C<$ связей обуславливает их меньшую деградацию, по сравнению с менее стойкими связями $>C=O$, $>C=N-$ в полиамиде.

Также наличие некаучуковых компонентов натурального каучука в полимерных композициях положительно влияет на скорость снижения материалами массы при их нахождении в почве и грибостойкость по отношению к мицелиальным грибам.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНОПЛЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Александров А.А., Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р.,
Валишина З.Т., Дебердеев Р.Я.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: alexanapat@gmail.com

Целлюлоза – одна из самых распространенных природных полимерных материалов, которая широко применяется во многих отраслях промышленности, народного хозяйства, медицине, строительстве и т.д. Целлюлоза является основой таких широко востребованных и практически незаменимых материалов, как бумаги и картон, простые и сложные эфиры целлюлозы, медицинские марли и т.д. В настоящее время целлюлозу в промышленном масштабе выделяют только из хлопка и древесины. При этом наблюдается увеличение областей применения и использования целлюлозы. Поэтому поиск и увеличение сырьевой базы для получения целлюлозы различного назначения является одной из главных задач. Наиболее перспективными и реально возможными источниками целлюлозного сырья являются быстровозобновляемые растительные материалы, такие как конопля, лен, мискантус и др. [1-5].

В связи с вышесказанным, целью данной работы является выделение целлюлозы из быстровозобновляемого растительного материала, а именно из конопли, комбинированным натронно-каталитическим способом.

Выделение целлюлозы проводилось в несколько стадий. Сначала была проведена натронная варка (2 % NaOH) при температуре 100 °С в течение 2 часов (конопля предгидролизованная, таблица 2). После натронной варки делигнификацию продолжали каталитической варкой, которую проводили в варочном растворе, содержащем комбинированный катализатор при гидромодуле 1:15. Температуру в реакторе делигнификации в течение 30 мин поднимали до 75-100 °С с последующей выдержкой 120 мин. при атмосферном давлении. Количество катализатора в растворе и температуру варки варьировали. Таблица 1.

Таблица 1. Технологические режимы каталитической делигнификации образцов

Образец	Технологические режимы каталитической делигнификации		Наличие стадии отбелки
	Содержание катализатора в растворе, % масс.	Температура варки, °С	
Конопля делигнифицированная	1,0	100	Нет
Конопля 75-1	0,2	75	Да
Конопля 75-3	1,0	75	Да
Конопля 85-1	0,2	85	Да
Конопля 85-3	1,0	85	Да
Конопля 100	1,0	100	Да

Полученные результаты, в сравнении с хлопковой целлюлозой, представлены в таблице 2.

Применение каталитической делигнификации практически полностью удаляет лигнин. Следует отметить, что увеличение количества катализатора в варочном растворе, а также повышение температуры варки уменьшают содержание лигнина в целлюлозе, но, при этом, уменьшается выход и содержание α -целлюлозы в конечном продукте. Также следует отметить, что катализатор, по-видимому, сам по себе не удаляет лигнин с волокон целлюлозы, а только является селективным окислителем лигнина (образец «Конопля делигнифицированная»), который в дальнейшем удаляется на стадии отбелки Таблица 1.

Таблица 2. Характеристики исследуемых образцов целлюлоз.

Образец	Параметры		
	массовое содержание α -целлюлозы, %	массовое содержание лигнина, %	выход целлюлозы, %
Хлопок	98,1	-	-
Волокно конопли (сырье)	84,0	5,4	-
Конопля предгидролизованная	95,7	3,7	75,7
Конопля делигнифицированная	94,0	2,2	66,2
Конопля 75-1	93,7	0,4	64,7
Конопля 75-3	93,1	0,3	64,2
Конопля 85-1	93,4	0,25	64,1
Конопля 85-3	92,9	0,1	63,2
Конопля 100	92,5	0,05	62,5

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ, проект № 18-29-18077

Литература

1. А.А. Александров, Е.А. Печеный, Н.К. Нуриев, К.С. Момзякова, Р.Я. Дебердеев, З.Т. Валишина. Оптимизация фазы делигнификации при выделении целлюлозы из тресты конопли натронным способом // Вестник Казанского технологического университета, 23, 11, 34-37 (2020);

2. А.А. Корчагина. Нетрадиционные источники сырья для получения азотнокислых эфиров целлюлозы (обзор) // Южно-сибирский научный вестник, № 1, 21, 68-74 (2018);

3. Пат. RU 2731174

4. Пат. RU 2731957

5. K.S. Momzyakova, R.Ya. Deberdeev, Z.T.Valishina T.R. Deberdeev The Study of the dispersed composition of cellulosic powders manufactured by extrusion technology// Materials Science Forum, 2020.-V.992.-№ 14. - P.791-796;

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ МЕТОДОМ ГЕЛЬПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Бикублатова Г.М., Валеева А.Р., Башкиров В.Н., Грачев А.Н.
*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: gm.bikbulatova@yandex.ru*

Потенциально в жидких продуктах быстрого абляционного пиролиза имеется две фракции с различными свойствами. Это водорастворимая ПЖ (преобладают мономеры углеводов, низкомолекулярные вещества и фенолы) и водонерастворимая ПЛ (пиролитический лигнин и замещённые фенолы).

Для определения распределения молекулярных масс соединений жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза применялся метод гельпроникающей хроматографии.

Гельпроникающая хроматография проводилась на хроматографе Agilent 1260 InfinityMDS с дифференциальным рефрактометрическим детектором (40°C). Для экспериментов были использованы колонки Agilent PLgel MIXED-C. Диапазон линейной зависимости молекулярной массы от времени удержания для данных колонок составляет 200-2000000 г/моль. Для оценки молекулярных масс построен калибровочный график с использованием 10 стандартов полистирола производства Agilent Technologies PS-1. Хроматограммы стандартных образцов для построения калибровки, а также хроматограммы испытуемых образцов были получены при следующих условиях: температура – 40°C, колонка – 2 x PLgel μ m MIXED-C 300x7,5, элюент – тетрагидрофуран категории ВЭЖХ, скорость потока – 1 мл/мин, объём вводимых проб – 100 мкл, концентрация проб – около 3 мг/мл.

Как видно из таблицы 1, кривые распределения молекулярных масс обоих образцов содержат как высокомолекулярный, так и низкомолекулярный мод. Анализ результатов проводился двумя методами: расчёт только высокомолекулярного мода и мономодальный расчёт. Исходя из анализа данных, полученных методом ГПХ, компоненты ПЖ представлены одной

высокомолекулярной фракцией (модом) с (M_w) ~ 847 и низкомолекулярными компонентами (менее 200 г/моль). Компоненты ПЛ представлены одной высокомолекулярной фракцией (модом) с (M_w) ~ 993 и низкомолекулярными фракциями (менее 200 г/моль).

Таблица 1. Результаты анализа данных ГПХ жидких продуктов быстрого пиролиза древесины и пиролитического лигнина

Образец	M_p	M_n	M_w	M_v	PD
ПЖ – высокомолекулярный мод	405	695	847	1038	1,219
ПЖ – мономодальный	168	253	434	815	1,715
ПЛ – высокомолекулярный мод	651	745	993	1326	1,333
ПЛ – мономодальный	165	265	542	1097	2,045

Молекулярные массы: M_p – пиковая, M_n – среднечисловая, M_w – среднемассовая, M_v – средневискозиметрическая; PD – полидисперсность.

В результате исследований методом гель-проникающей хроматографии были получены кривые распределения молекулярных масс обоих образцов. Исходя из анализа данных, полученных методом ГПХ, компоненты жидких продуктов быстрого пиролиза представлены одной высокомолекулярной фракцией (модом) с M_w ~ 850 и низкомолекулярными компонентами (менее 200 г/моль). Компоненты пиролитического лигнина представлены одной высокомолекулярной фракцией (модом) с M_w ~ 1000 и низкомолекулярными фракциями (менее 200 г/моль). Концентрация олигомеров выше в ПЛ, так как они, в основном, являются производными лигнина и, соответственно, не растворяются в воде. Таким образом ПЛ может найти применение как вяжущее в кровельных материалах, красках, дорожном вяжущем и т.д.

ХИТОЗАН-МЕЛАНИНОВЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИНГРЕДИЕНТ ЭМУЛЬСИОННЫХ КОСМЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

Богданова С.А.^{*}, Шигабиева Ю.А.^{*}, Князев А.А.^{*},
Хайрова А.Ш.^{**,***}, Лопатин С.А.^{**}, Варламов В.П.^{**}

^{*}Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: romanovakstu@yandex.ru

^{**}Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы
биотехнологии» РАН, г. Москва, Россия

^{***}ООО «Энтопротэк», г. Москва, Россия. E-mail: adelya15@mail.ru

Природные полимеры являются востребованным сырьем для медицинской и косметической отраслей промышленности вследствие ряда преимуществ: биodeградируемость, совместимость с тканями и органами человеческого организма, экологичность, а также выраженная биологическая активность. В настоящее время осуществляется поиск новых высокоэффективных полимеров животного и растительного происхождения. Одним из перспективных природных полимеров для применения в качестве биологически активного ингредиента полифункционального действия является хитозан, полученный на основе хитина. Он обладает специфической бактериостатической активностью, увлажняющим и смягчающим действием, структурообразующими и пленкообразующими свойствами. Представляют интерес новые источники хитина и хитозана для использования в разработке инновационных косметических средств.

В последние годы насекомое Черная львинка *Hermetia illucens* зарекомендовало себя как надежное решение ряда экологических проблем. Помимо способности обрабатывать органические отходы, этот вид насекомых привлекает большое внимание как источник белка, жира и биополимеров. Было выявлено потенциальное использование *H. illucens* в качестве источника хитина и хитозана. В процессе его жизненного цикла происходит образование устойчивых хитозан-меланиновых комплексов, сочетающих активные свойства двух биополимеров: антиоксидантные, иммуномодулирующие,

противоопухолевые, низкую токсичность и способность к биодegradации, характерные для хитозана, и фото-, антиоксидантные свойства – для меланина. Данные о введении этого полимерных комплексов в состав косметических средств отсутствуют.

Перспективна разработка эмульсионной системы с данным ингредиентом, поскольку уникальные пленкообразующие свойства хитозана позволяют снизить трансэпидермальную потерю воды при применении композиции и усилить действие активных компонентов.

Для получения ковалентного хитозан-меланинового комплекса был использован подмор *H. illucens* (ООО «Энтопротэк»). Его обезжиривание проводили диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета. Деминерализацию осуществляли 1% HCl. Массу обрабатывали 30 % раствором NaOH на водяной бане при 50 °С, твердый остаток фильтровали, промывали и лиофильно высушивали. Дезацетилирование проводили с использованием 50 % NaOH при 100 °С. Суспензию охлаждали, осадок отделяли, промывали и лиофильно сушили. Было получено 3,6 г хитозан-меланинового комплекса (выход 90 %). Далее 3,3 г комплекса растворяли в 400 мл 0,5% HCl и оставляли при 20°C. Затем отфильтровали нерастворимую материю. Раствор диализовали против воды в Spectra/PorMembrane MWCO:14000 (SpectrumLaboratoriesInc., США), лиофильно высушивали. Получили 2,7 г конечного продукта (выход 80%).

Методом динамического светорассеяния на анализаторе ZetaPlusZetaPotentialAnalyzer (BrookhavenInstruments, США) установлено, что данный комплекс имеет размеры в диапазоне от 1,0 до 1,5 мкм. Методом лазерного микроэлектрофореза выявлено, что электрокинетический потенциал $\zeta = + 56,13 \pm 2,06$ мВ, что соответствует стабильным частицам.

Измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились на ЭПР спектрометре Bruker EMX (Bruker, Германия). Спектры регистрировали для сухих образцов массой 50 мг, которые помещали в цилиндрическую кварцевую кювету. Относительно небольшая ширина линии (ΔB_{pp}) наблюдалась для хитин- и хитозан-меланиновых комплексов, что объясняет

более слабые диполярные взаимодействия, существующие в меланине. G-факторы находились в диапазоне 2,0022–2,0043, что характерно для свободных радикалов меланина.

Высокие концентрации свободных радикалов, примерно 5×10^{17} спин/г в образцах меланина, важны для их химической реакционной способности. Выявлено, что меланин в комплексе с хитозаном, полученном из подмора, будет активно взаимодействовать с косметическими ингредиентами.

Способность исследуемых образцов к UV-поглощению оценивали на спектрофотометре Leki SS1207 UV («Mediora OY», Финляндия). Было установлено, что комплекс поглощает UV-излучение практически во всем диапазоне.

Рецептуры разработанных эмульсионных косметических систем – увлажняющих и солнцезащитных кремов с хитозан-меланиновым комплексом включали эмоленды, эмульгаторы, УФ-фильтры, структурообразователи, активные, технологические и эстетические добавки. Установлено его максимально допустимое содержание в составе крема, не приводящее к потере потребительских характеристик продукта, – 0,5 % мас. Показано соответствие крема требованиям нормативной документации.

Эффективность увлажняющего крема оценивалась по влиянию на основные параметры кожного покрова – гидратацию, жирность и эластичность. Краткосрочные измерения проводили *in vivo* в течение 60 минут после нанесения композиции на поверхность кожи с помощью многофункционального анализатора EH-900U.

Выявлено, что применение разработанного крема с хитозан-меланиновым комплексом антиоксидантного действия оказывает увлажняющее и смягчающее действие без жирной и липкой пленки на поверхности кожи. Спустя 60 минут после нанесения композиции эластичность кожи возрастает в 2 раза по сравнению с необработанной поверхностью, а гидратация – в 4 раза. При этом наблюдается разглаживание рельефа кожи.

Найдены условия получения стабильной системы УФ-фильтров с хитозан-меланиновым комплексом для включения в солнцезащитное средство.

ВЫДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПИРОЛИЗНОЙ ЖИДКОСТИ,
ИМЕЮЩИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЕЕ
ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ ФЕНОЛА В ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛАХ

Валеева А.Р., Сабирзянова А.И. Бикбулатова Г.М.
Забелкин С.А. Грачев А.Н., Хазиахмедова Р.М.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия. E-mail: samirhanova@rambler.ru*

Растительная биомасса является большим возобновляемым сырьевым источником, однако природная форма препятствует её активному использованию. На сегодняшний день актуальный вопрос о конверсии биомассы в удобный и доступный для извлечения ценных компонентов вид. Одним из таких методов является быстрый пиролиз, относящийся к термическим методам. В процессе пиролиза образуется до 50% жидкого продукта – пиролизная жидкость, которая имеет более доступную форму для выделения ценных компонентов.

В результате работ деревообрабатывающих предприятий образуется большое количество древесных отходов. Это источники целлюлозы и лигнина, являющиеся полимерами растительного происхождения, большая часть которых на сегодняшний день сжигается. Как альтернатива данные отходы можно подвергнуть термической конверсии путем быстрого абляционного пиролиза и полученная в процессе пиролизная жидкость (ПЖ), может служить источником такого ценного компонента как фенол. Фенол является основным компонентом при производстве фенолоформальдегидной смолы и самым дорогим. Данная смола используется для производства водостойкой фанеры. В рамках представленной работы основной целью является получение фенол-замещающей фракции из жидких продуктов пиролиза древесных отходов, в качестве заменителя дорогому промышленному фенолу.[1]

В представленной работе для выделения фенольной фракции использовалась пиролизная жидкость, полученная в процессе переработки древесных опилок на установке быстрого пиролиза FPP1. В процессе конденсации ПЖ имеет однородную консистенцию, однако после отстаивания

расслаивается на легкую водорастворимую (14,5 %) и тяжелую смолистую (85,5 %) фракции.

Древесная пиролизная жидкость имеет сложный состав и входящие в него сахара, кислоты и вода могут отрицательно сказаться на свойствах смолы и стать ингибиторами в процессе поликонденсации фенола с формальдегидом. В следствие этого пиролизная жидкость подвергалась двух стадийной обработке. Первым этапом является отделение воды и кислот методом вакуумной перегонки. Продуктом данного этапа является остаток после перегонки, которой было дано название ПЖ2. Далее для удаления водорастворимых углеводных фракций ПЖ2 подвергается промывке (экстракции) горячей водой. В качестве фенолозамещающей фракции (ФЗФ) используется тяжелый остаток ПЖ3 (рисунок 1).

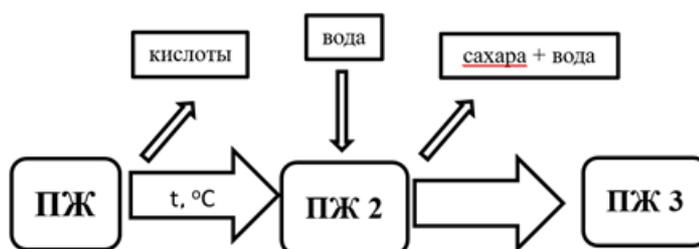


Рисунок 1. Схема фракционирования ПЖ

В таблице 2 представлен материальный баланс выделения ФЗФ из пиролизной жидкости, Выход целевой фракции, используемой в синтезе смолы, составлял 14,77 % от исходной пиролизной жидкости и 8,27 % от абсолютно сухой массы исходного древесного сырья.

При водной экстракции осуществляется извлечение около 55 % водорастворимых компонентов с выходом целевой фракции пиролизной жидкости в размере около 34 % от массы пиролизной жидкости, полученной после вакуумной перегонки. [2]

Таблица 2. Материальный баланс выделения ФЗФ из пиролизной жидкости

Фракции	Выход из суммарной пиролизной жидкости	Выход на абсолютно сухую массу. древесины
Остаток, полученный после сушки (1 этап выделения)	40,43%	22,63%
Фракция, после экстракции водой (2 этап выделения)	14,77%	8,27%

Анализ состава водного экстракта методом ГХМС показал, что экстракт содержит значительное количество ангидропроизводных углеводов в виде 3,4-ангидро-D-галактозана, 2,3-ангидро-D-маннозана, но большую часть, с содержанием 50,28%, представляла D-аллоза, являющаяся С-3 эписмером глюкозы. Также в экстракте присутствуют фенолы, которые неизбежно растворяются в горячей воде в виду частичной растворимости. Таким образом экстракция высушенной пиролизной жидкости горячей водой действительно выделяет нежелательные углеводные части жидких продуктов пиролиза древесных отходов. Предполагается что сахара отрицательно могут сказаться на водостойкости модифицированной смолы ввиду своей растворимости в воде. Для подтверждения данной теории требуются провести исследования смол на прочность и водостойкость.

Литература

1. А.Р. Валеева, А.Н. Грачев, С.А. Забелкин, В.Н. Башкиров, А.И. Сабирзянова. Определение влияния степени замещения фенола жидкими продуктами пиролиза древесины на прочность фенолоформальдегидной смолы // Деревообрабатывающая промышленность. 2020; №16 88-95

2. Zabelkin S.A. Valeeva A.R., Sabirzyanova A.I., Grachev A.N., Bashkirov V.N. // Biomass Conversion and Biorefinery. 2020 <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01025-0>

О РОЛИ ВНЕКЛЕТОЧНЫХ ЛЕКТИНОВ В ОБРАЗОВАНИИ МИКРОБНЫХ БИОПЛЕНОК

Клементьев С.В., Кобелев А.В., Сироткин А.С.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: slava_klementev3715@mail.ru*

Одним из начальных этапов образования агрегатов жизнеспособных клеток является взаимодействие клеток посредством лектинов – биополимеров белковой природы, способных избирательно узнавать и связывать углеводные остатки на поверхности клеток, не нарушая их ковалентной структуры [1]. В литературе содержится множество данных о структуре, свойствах и функциях лектинов растительного происхождения. Однако в последнее время интерес ученых привлекает изучение бактериальных агглютинов [1].

Цель данной работы заключалась в оценке активности внеклеточных лектинов бактерий, выделенных из сообщества активного ила, используемого в технологиях биологической очистки сточных вод, а также в оценке способности выделенных бактерий к образованию биопленок.

Объектами исследования являлись бактериальные культуры р. *Acinetobacter*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens*, *Escherichiacoli*.

Периодическое культивирование бактерий проводили в аэробных условиях при температуре 37°C в течение 18 часов. В качестве питательной среды использовался мясопептонный бульон. Оценку агглютинирующей активности бактерий осуществляли с помощью модифицированной методики с заменой эритроцитов отмытыми клетками бактерий [2]. Далее культуральную жидкость центрифугировали при 15000 об/мин в течение 30 минут. Осажденные бактериальные клетки трижды отмывали в 1% фосфатном буфере, каждый раз сепарируя при 8000 об/мин в течение 10 минут, а затем доводили до 2%-й суспензии клеток и использовали в дальнейшем эксперименте.

Реакцию агглютинации проводили в специальных планшетах для иммунологических реакций с U-образными лунками. Активность

лектинов выражали как максимальное разведение лектина, при которой наблюдается агглютинация бактериальных клеток. Расчет полученных результатов проводили по формуле: $AG = 2^{n-1}$, где: AG – агглютинирующая активность (титр, единиц), n – разведение (лунка), при которой наблюдается агглютинация бактериальных клеток.

Результаты экспериментальных исследований выявили проявление лектиновой активности нативных растворов всех исследуемых штаммов (таблица 1).

Таблица 1. Лектиновая активность нативного раствора исследуемых культур по окончании культивирования

Источники лектинов (КЖ)	Объекты агглютинации (клетки)			
	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	p. <i>Acinetobacter</i>
<i>Escherichia coli</i>	AG 0 ед.	AG 0 ед.	AG 2 ед.	AG 2 ед.
<i>Bacillus subtilis</i>	AG 4 ед.	AG 0 ед.	AG 2 ед.	AG 4 ед.
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	AG 0 ед.	AG 0 ед.	AG 0 ед.	AG 4 ед.
p. <i>Acinetobacter</i>	AG 0 ед.	AG 0 ед.	AG 2 ед.	AG 0 ед.

Показано, что наибольшим титром активности лектинов (титр AG 4 ед.), характеризовался нативный раствор *Bacillus subtilis*. Лектины *Pseudomonas fluorescens* аналогично проявляли высокую активность (титр AG 4 ед.), однако лишь в случае агглютинирования клеток p. *Acinetobacter*. Внеклеточные лектины *Escherichia coli* показали слабую способность вызывать агглютинацию (титр AG 2 ед.); лектины p. *Acinetobacter* вызывали агглютинацию лишь бактерий *Pseudomonas fluorescens*.

Для изучения влияния лектинов на образование биопленок образцы помещали в термостат при 37°C в течении 48 часов. В качестве контроля использовали суспензию клеток p. *Acinetobacter*. Образование биопленок

определяли путем окрашивания образцов красителем генцианвиолет с определением интенсивности окрашивания на спектрофотометре при длине волны 590 нм [3].

Согласно полученным результатам оценки способности бактерий формировать биопленки при добавлении нативного раствора *B. subtilis* в среду культивирования культуры р. *Acinetobacter* наблюдается процесс увеличения количества биопленки в среднем на 15% относительно контроля. В то же время, при добавлении в среду культивирования р. *Acinetobacter* суспензии *B. Subtilis* наблюдается увеличенный рост биопленки, в среднем на 60 % по сравнению с контролем. Представляется очевидным, что непосредственное взаимодействие между клетками указанных культур способствует синтезу большего количества лектинов и, как следствие, приводит к более выраженному формированию биопленки. Таким образом, полученные результаты позволяют качественно и количественно оценить роль внеклеточных лектинов в образовании микробных агрегатов (биопленок) в составе микробиоценозов очистных сооружений.

Литература

1. Muhammadiev R.S., Bagaeva T.V. Isolation and structural characterization of lectin micromycetes *Rhizoctoniasolani* // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2015. – Vol. 6(6). –P. 1756–1763.

2. Луцик М.Д., Панасюк Е.Н., Луцик А.Д. Лектины. – Львов: Вища школа, 1981. – С. 156.

3. Рахманкулова З.Ш., Кирилина Т.В., Сироткин А.С. Оценка способности нитрифицирующих микроорганизмов к образованию биопленок // Вестник технологического университета. 2016.– Том. 19. – № 16. – С. 152-154.

ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ПАВ НА ОБЕЗЖИРИВАНИЕ МЕХОВОЙ ОВЧИНЫ

Лутфуллина Г.Г., Фатхутдинова А.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: gulnaz777@bk.ru

В настоящее время ПАВ применяются в различных областях промышленности, что обусловлено их способностью при низких концентрациях значительно интенсифицировать технологические процессы. Применение ПАВ в легкой промышленности, а в частности, технологии кожи и меха, имеет важное значение.

Целью данной работы является исследование влияния композиций на основе анионного и неионогенного ПАВ (аПАВ и нПАВ) на процесс обезжиривания шкур меховой овчины.

В качестве аПАВ использовали синтезированный в условиях кафедры Плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ»ПАВ на основе пальмитиновой, олеиновой и стеариновой кислот (КПОСЭС) [1]. Неионогенным ПАВ выступал широко используемый в промышленности Неонол АФ 9-12. Составы композиций приведены в таблице 1. В качестве контрольных ПАВ применяли WetterHAC (K1) и Нику (K2).

Таблица 1. Процентное соотношение состава композиций ПАВ

Композиции	аПАВ, %	нПАВ, %	Вода, %
1	30	5	65
2	40	5	55
3	30	7	63
4	25	7	68
5	45	5	50
6	35	7	58

Меховая овчина характеризуется уплотненным и рыхлым сосочковым слоем по сравнению с сетчатым, что обусловлено обилием сальных и потовых желез, наличием густого волосяного покрова. Зажиренность шкур, как правило,

сопровождается увеличенным содержанием загрязнений [2]. Поэтому на стадиях обработки меховой овчины особое внимание уделяется подготовительным процессам, а в частности, обезжириванию. Здесь требуется наличие диспергирующих, эмульгирующих, смачивающих и пенообразующих свойств. Ранее проведены исследования по изучению коллоидно-химических свойств синтезированного аПАВ и композиций на его основе [1,3]

Процесс обезжиривания контролировали по следующим параметрам: температура, Ж.К., продолжительность. По завершении процесса оценивалась степень обезжиривания волосяного покрова качественно и количественно по реакции Либермана и экстрагированием растворителем соответственно.

Результаты проведения обезжиривания меховой овчины с участием композиций ПАВ представлены в таблице 2.

Таблица 2. Содержание жировых веществ в волосяном покрове после процесса обезжиривания

Композиция	Концентрация, г/ дм ³	Реакция Либермана	Содержание жира в волосяном покрове меха, % мас.
1	4,0	-	-
	3,5	-	1,8
2	4,0	-	-
	3,5	±	1,6
3	4,0	-	-
	3,5	-	1,88
4	4,0	-	-
	3,5	-	1,3
5	4,0	-	-
	3,5	-	1,6
6	4,0	-	-
	3,5	-	1,5
K ₁	3,5	-	1,5
K ₂	3,5	-	1,5

Полученные результаты показали следующее. При расходе ПАВ менее 3,5 г/дм³ реакция Либермана была положительной (более 2% жира), поэтому количественное определение содержания жира являлось нецелесообразным. Начиная с концентрации 3,5 г/дм³ получали отрицательную качественную

пробу и проводили количественный анализ на содержание несвязанных жировых веществ в волосяном покрове.

Все композиции показали результаты менее 2 % (таблица 2). Однако при этом наблюдались некоторые различия. Так, для достижения требуемого эффекта обезжиривания расход композиции 2 должен быть не менее 4,0 г/дм³. Наилучшие результаты были достигнуты при участии композиций 4 и 6.

WetterHAC уже при концентрации 3,5 г/дм³ эффективно обезжиривает волосяной покров (содержание жира 1,5 %). До этих же показателей обезжиривает отечественная паста «Ника». Следует отметить, что образуемая пена была устойчивой, что, в свою очередь, обеспечивает требуемое качество обезжиривания и выполнение всех его стадий (согласно механизму Ребиндера).

Таким образом, разработанные композиции могут использоваться в качестве составов для обезжиривания меховой овчины, тем самым подготавливая ее к последующим процессам выделки и облагораживания, причем, при концентрациях, не отличающихся от расхода импортных и отечественных аналогов.

Литература:

1. Лутфуллина, Г.Г. Исследование строения и свойств ПАВ, полученных из жирных кислот/ Г.Г. Лутфуллина, С.А. Петрова, Р.И. Хайрутдинова, Ф.Г. Халитов //Вестник Технологического университета. 2019. Т. 22. № 5. -С. 70-71.
2. Лутфуллина, Г.Г. Технология меха: специальные главы/ Г.Г. Лутфуллина, И.Ш. Абдуллин, В.А. Сысоев //Учебное пособие /Москва, 2019. Сер. 11 Университеты России (2-е изд., испр. и доп).
3. Лутфуллина, Г.Г. Синтез и исследование свойств поверхностно-активных веществ на основе жирных кислот пальмового масла и метанола/Г.Г. Лутфуллина, К.С. Гусева, П.В. Гришин, Р.И. Хайрутдинова //Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. № 6. - С. 88-95.

СИНТЕЗ ПРОДУКТОВ ЛИГНИНА МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛЕЙЦИТИНОМ

Никитина Т.В., Шалимова А.И., Протопопов А.В.
Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия. E-mail: a_protopopov@mail.ru

Получение сложных эфиров лигнина с аминокислотами является перспективным направлением переработки лигнинов. Получаемые модифицированные лигнины обладают биологически-активными и фармакологическими свойствами и в то же время являются прекрасным адсорбентами.

Связывая различные микроорганизмы, продукты их жизнедеятельности, токсины экзогенной и эндогенной природы, аллергены, ксенобиотики, тяжелые металлы, радиоактивные изотопы, аммиак, двухвалентные катионы и способствует их выведению через ЖКТ.

Лигнин оказывает энтеросорбирующее, дезинтоксикационное, противодиарейное, антиоксидантное, гиполипидемическое и комплексообразующее действие. Компенсирует недостаток естественных пищевых волокон в пище человека, положительно влияя на микрофлору толстого кишечника и на неспецифический иммунитет.

Нами были проведены опыты по синтезу сложных эфиров лигнина с лейцитином в присутствии сульфата алюминия в среде четыреххлористого углерода. Полученные продукты анализировали на содержание связанной кислоты в полученном сложном эфире лигнина.

Таблица 1. Содержание связанной кислоты, %

Продолжительность синтеза, час	Температура синтеза, °С			
	35	45	55	65
3	54,8	56,4	60,2	62,5
5	58,7	61,2	62,3	67,8

Как показывают полученные данные, использование сульфата алюминия в качестве катализатора позволяет повысить содержание связанной кислоты. Данный факт можно объяснить созданием более интенсивной ионной среды, способствующей реакции ацилирования.

Исследование методом ИК-спектроскопии полученных продуктов, показало образование сложноэфирной связи в модифицированном лигнине.

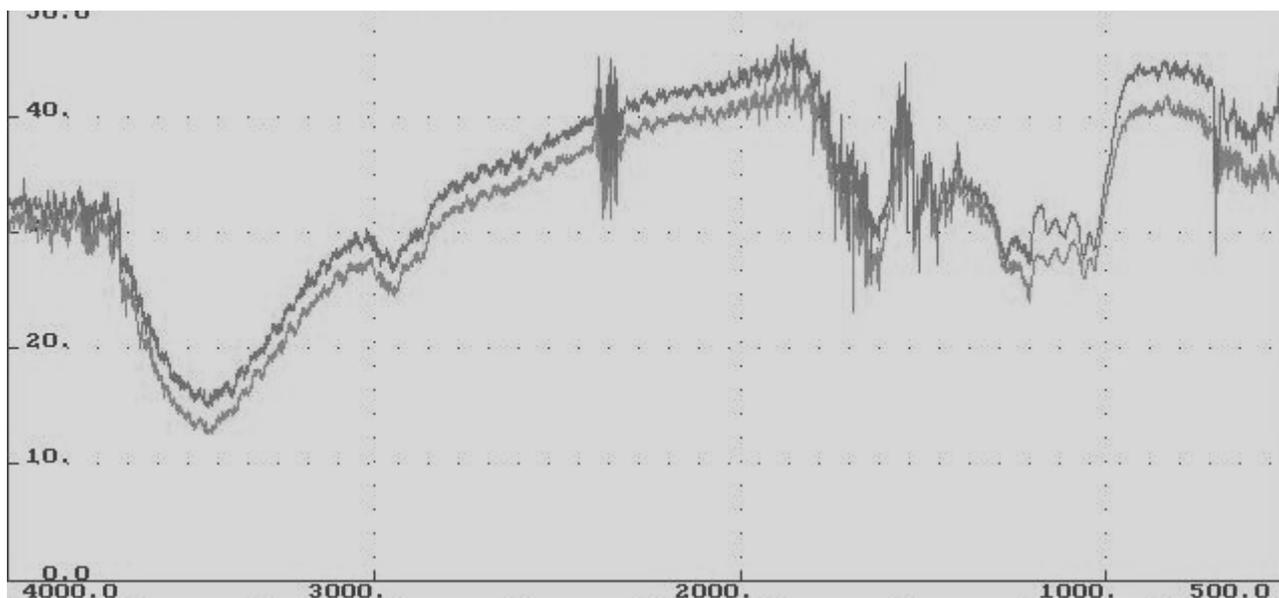


Рисунок 1. ИК-спектр полученных сложных эфиров лигнина

Полученные данные показывают возможность получения высокозамещенных продуктов ацилирования лигнина в среде четыреххлористого углерода.

Литература:

1. Green plastic produced from biojoule material BioJoule Technologies Press Release, 12, July 2007
2. Протопопов А.В. Сложные эфиры целлюлозы с ароматическими оксикислотами из плодовой оболочки овса / Протопопов А.В., Ворошилова А.В., Клевцова М.В., Бобровская С.А. // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2016. № 2. С. 171-176

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Нуретдинова Э.И., Шурбина М.Ю., Валеева Р.Т., Понкратова С.А.,
Ямалиева М.Н.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: valrt2008@rambler.ru*

В течение нескольких последних лет, биомасса из растительных культур является главной целью в поиске новых материалов, применяемых в различных промышленных областях [1]. Лигноцеллюлозные отходы сельскохозяйственных культур, представляют особый интерес, так как они представляют собой богатый, дешевый, широко распространенный во всем мире возобновляемый вид сырья. Они являются хорошим вариантом для замены ценных источников сырья, как древесина, сельскохозяйственные злаковые культуры и другие виды сырья, используемые для приготовления пищевых продуктов [2]. К группе сельскохозяйственных отходов относятся такие основные отходы агропромышленного комплекса, как пшеничная солома, кукурузные кочерыжки и свекловичный жом – как одни из наиболее важных, с точки зрения производства, источников сырья.

Лигноцеллюлозные растительные отходы образуются в большом количестве по всему миру, а это богатый источник органического углерода, который с каждым годом вызывает растущие экологические проблемы [3].

Лигноцеллюлозный комплекс растительного сырья имеет сложную структуру, которая состоит в основном из трех связанных групп соединений [4] – целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин.

Целлюлоза содержит 30-60% от общего сухого вещества исходного сырья, линейный полимер глюкозы, более тяжелое гидролитическое разложение связано с ее кристаллической и аморфной областями.

Гемицеллюлоза содержит 20-40% от общего сухого вещества исходного сырья, короткий, сильно разветвленный полимер, характеризующийся сложными углеводными структурами (ксилоза, арабиноза, манноза, глюкоза и

галактоза), которые часто образуют разветвленные цепи, он более склонен к гидролизу, чем целлюлоза.

Лигнин содержит 15-25% от общего количества сухого вещества в сырье, ароматический полимер, синтезируемый из предшественников фенилпропаноидов, обеспечивает растениям непроницаемость и невосприимчивость к атакам со стороны микроорганизмов и защиту от химического разложения [4].

Количество определенных соединений лигноцеллюлозы в клеточных стенках отходов растительного сырья варьируется в зависимости от типа, вида и происхождения данных растений.

Для эффективности процессов преобразования полисахаридов в моносахариды необходимо проведение дополнительных обработок во время первичной обработки сырья. Предварительная обработка целлюлозосодержащей растительной биомассы заключается в удалении лигнина и проведения процессов гидролиза полимеров гемицеллюлозы, является необходимым этапом для проведения эффективных процессов ферментативного гидролиза и дальнейшей успешной микробиологической переработки полученных гидролизатов и ферментализатов [4-6].

Существуют различные факторы, ограничивающие процессы гидролиза лигноцеллюлозных отходов – это кристалличность целлюлозы, степень полимеризации, наличие площади поверхности и содержания лигнина. Это связано с наличием α -гликозидных связей волокон целлюлозы [4].

С учетом литературных данных, в наших исследованиях по переработке отходов растительного сырья проводился анализ как предварительной обработки сырья до процессов гидролиза, так подбор технологических параметров процессов гидролиза с использованием минеральных кислот и ферментативного гидролиза. Проводилась предварительно механическая обработка сырья – ее измельчение и подбор размеров сырья. При проведении процессов гидролиза минеральными кислотами и ферментативного гидролиза

подбирались параметры температуры, продолжительности процессов и концентрация гидролизующих агентов.

Литература

1. Alessandra Verardi Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Current Status of Processes and Technologies and Future Perspectives / Alessandra Verardi, Isabella De Bari, Emanuele Ricca, Vincenza Calabrò // *Bioethanol*. – 2012. – №1. – P. 95-122.

2. Jirleska Flandez Management of corn stalk waste as reinforcement for polypropylene injection moulded composites / Jirleska Flandez [et al] // *BioResources*. – 2012. – №7(2). – P. 1836-1849.

3. Reddy N. Structure and properties of high quality natural cellulose fibers from corn stalks / Reddy N., Yang, Y.Q. // *Polymer*. – 2005. – №46(15). – P. 5494-5500.

4. Katarzyna Kotarska Study on the Sequential Combination of Bioethanol and Biogas Production from Corn Straw / Katarzyna Kotarska, Wojciech Dziemianowicz and Anna Świerczyńska // *Molecules*. – 2019. – №24(24). – P. 4558.

5. Макарова, Е.И. Бιονконверсия целлюлозосодержащего сырья / Е.И. Макарова, В.В. Будаева // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2016. – Т. 6. – № 2. – С. 43-50

ПОЛУЧЕНИЕ ВАНИЛИНА ИЗ ПОЛИМЕРОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ.

Сибгатуллина Р. М., Герке Л.Н., Князева А.В.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: larinick@yandex.ru*

Ароматизаторы используют во многих производимых в настоящее время продуктах. Для создания приятного аромата в творожной массе, мороженом, креме, шоколаде, выпечке часто используют ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид). Раньше применяли природный продукт - ваниль, получаемый из лианы, принадлежащей к семейству орхидей. Сейчас используют ванилин – синтетический продукт, относящийся даже не к малотоннажной, а к среднетоннажной химии. Его применяют в пищевой отрасли промышленности, а также как сырьё при производстве лекарств (циквалон, фтивазид) и в гальванотехнике (для придания блеска покрытиям).

Для создания фруктовых и ягодных вкусов и ароматов используют целый спектр природных ароматизаторов, а также идентичных и не совсем идентичных с натуральными по строению или только по запаху. Проблема создания фруктовых запахов усложняется тем, что нередко соответствующий аромат вызван не каким-либо одним веществом, а их комплексом.

Ванильный ароматизатор сумеет овладеть сердцами всех, кто хотя бы раз попробует блюда, в которых он является одним из ингредиентов. Ваниль издавна считается ценной пряностью. Удивительно, но цветок ванили дарит свой изумительный цвет всего лишь один день. Именно поэтому такая пряность сама по себе дорога. Те, кого восхищает этот аромат, могут прикоснуться к новым возможностям, добавляя в блюда не саму пряность, а ароматизатор ваниль. Аромат будет непревзойденным, а результат будет достигнут за считанные секунды.

Натуральный ванилин можно получить из ванили. Стандартный стручок ванили 30 % влажностисодержит 1,7-2,1 % ванилина. Оптимизируя условия

обработки стручка можно добиться содержания ванилина 7-8 %, однако, поскольку цена на сырье напрямую связана с содержанием ванилина, такой продукт не пригоден для коммерческого получения натурального ванилина по ценовым соображениям. И, тем не менее, ванилин из ванили все-таки производят, но в очень ограниченных масштабах и для очень специфических целей.

Первоначально ванилин экстрагируется из ванильных стручков водно-спиртовой смесью. После экстракции спирт отгоняют, а в оставшийся водный раствор добавляют щелочь. В щелочном растворе ванилин хорошо растворяется. Полученный щелочной раствор экстрагируют неполярным растворителем, который извлекает большинство примесей, хорошо растворимых в органическом растворителе. Слои делят, водный слой, содержащий очищенный от примесей ванилин, подкисляют, чтобы уменьшить растворимость ванилина и выделяют ванилин. Полученный ванилин подвергают сублимационной очистке и получают продукт высокой степени чистоты. Объем производства натурального ванилина из ванили составляет 0,33% от общего объема производства ванилина.

Натуральный ванилин также можно получить из не-ванильных источников. Натуральный ванилин может быть получен биотехнологическими или физическими методами из более пригодного по ценовым соображениям натурального сырья. Биотехнологические методы получения натурального ванилина разрабатываются уже многие десятилетия, однако коммерческое применение нашли немногие. Несколько компаний получают ванилин микробиологическим методом.

Условия изомеризации эвгенола и последующего окисления с расщеплением двойной связи в боковой цепи изоэвгенола и образованием ванилина тоже довольно жесткие. Синтетический ванилин получается следующим образом.

Большая часть ванилина, используемого пищевой промышленностью, производится химическим синтезом. Мировой объем производства

синтетического ванилина составляет 12000-16000 тонн/год. Многие годы синтетический ванилин производился, главным образом, щелочным гидролизом лигнина. Сейчас большая часть ванилина производится из гваякола, и только около 12 % из лигнина. Это связано с большей экологичностью гваякольного метода:

Хотя лигнин - природный биополимер, являющийся побочным продуктом целлюлозно-бумажной промышленности, для его превращения в ванилин требуются значительные химические модификации, поэтому лигниновый ванилин, как и гваякольный, не считается натуральным.

Этилванилин пока что не был обнаружен в природе в составе пищевых продуктов, поэтому считается искусственным веществом. Он в 2-4 раза сильнее ванилина, но вкусовой профиль заметно отличается. Разработаны разные схемы синтеза этилванилина из эвгенола/изоэвгенола, сафрола, гуэтола. Схема синтеза из гуэтола наиболее популярна, поскольку полностью аналогична гваякольному синтезу ванилина и отличается лишь исходным сырьем: вместо гваякола используется его гомолог - гуэтол.

Ванилин хорошо известен как вещество, используемое в кондитерской, парфюмерной и косметической промышленности. Из-за высокой цены натуральной ванили уже с начала прошлого века производство ванилина осуществляется синтетическим путем на основе другого природного сырья: эвгенола – основного компонента гвоздичного масла, гваякола – продукта переработки фенола, а также на основе лигнинсодержащих материалов – отходов производства гидролизного спирта или целлюлозы.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сотволдиев И.С., Князева А.В., Герке Л.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: derevo-pdm@rambler.ru

Древесина представляет собой композитный материал, в котором уникальные структуры образуются на разных пространственных масштабах: годовичного кольца, клетки, клеточной стенки, структуры фибриллы матрица в слоях клеточной стенки, структуры микрофибриллы целлюлозы и структуры трех основных полимерных компонентов (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина).

На сегодняшний день целлюлоза является самым распространенным возобновляемым полимером. Целлюлоза известна как химическое сырье, которое используется в виде волокон или их производных для широкого спектра продуктов и материалов, таких как: текстиль, искусственные волокна и пленки, бумага, картон, фильтры, мембраны, пластмассы, бездымный порох, взрывчатые вещества, лекарства, клеи, загустители, наполнители, микрокристаллическая целлюлоза, а в последнее время и наноцеллюлоза.

Природные нанокомпозиты обладают высокой функциональностью, гибкостью и механической прочностью прежде всего за счет сложной иерархической структуры биокompозитов от нано- до микро размеров.

Известно, что первичными элементами надмолекулярной структуры целлюлозы являются длинные и тонкие наноразмерные нити – элементарные фибриллы. Нанофибриллы природной целлюлозы образуются в процессе биосинтеза в живых клетках наземных растений, водорослей, и некоторых бактерий и животных (ракообразных, улиток).

Таким образом, успешное использование нанокристаллической целлюлозы в различных областях требует глубокого понимания её структуры и свойств.

Одно из самых важных структурных и молекулярных свойств ЦНС – это геометрические размеры (средняя длина и ширина), степень кристалличности и средняя степень полимеризации, которые имеют тенденцию изменяться в широких пределах, в зависимости от источника целлюлозных материалов и условий, при которых они получены. Гетерогенность размеров может быть снижена путем фильтрации, дифференциального центрифугирования или ультрацентрифугирования.

Наночастицы целлюлозы имеют сильную тенденцию к самоассоциации из-за взаимодействующих поверхностных гидроксильных групп. Это свойство, которое является основой прочности бумажных листов, является желательным свойством для формирования полимерной матрицы. Тем не менее, эти взаимодействия между частицами могут вызвать агрегацию во время приготовления нанокompозита и ограничить потенциал механического армирования. Это явление усиливается, когда размер частицы уменьшается.

Механические свойства зависят также от используемого сырья и, как правило, определяются несколькими факторами, такими как морфология, геометрические размеры, кристаллическая структура, степень кристалличности, анизотропии и дефекты, вызванные в процессе, их получения.

Производство нанокристаллической целлюлозы обычно проводят в две стадии. Первый этап состоит из предварительной обработки сырьевого материала для получения "очищенных" отдельных целлюлозных волокон, которые могут быть дополнительно обработаны в зависимости от источника сырья. В соответствии с нужным размером и морфологией конечных наночастиц целлюлозы. Предварительная обработка позволяет открывать структуру материала для облегчения доступа к микроструктуре целлюлозы во второй стадии процесса. Таким образом, важно провести достаточно селективную предварительную обработку, которая открывает доступ к микроструктуре и все еще сохраняет требуемую степень полимеризации. Второй этап (обычно называемый "фибрилляцией") относится к трансформации индивидуальных целлюлозных волокон в микрофибриллы,

микрофибриллированная целлюлоза или нанокристаллическая целлюлоза. Основными процессами, применяемыми для этого преобразования, служат механическая обработка, автогидролиз, кислотный гидролиз и ферментативный гидролиз, которые могут быть использованы по отдельности или вместе.

В последнее время наблюдается интерес к производству биокomпозиционных материалов с наноразмерными наполнителями. Применение целлюлозных кристаллитов в качестве наноразмерных добавок позволяет значительно усилить механические свойства полимерного композита и, кроме того, придать ему свойства биоразложения. Это обусловлено тем, что наноразмерные частицы обладают высокой механической прочностью (прочность на разрыв ~ 10 ГПа, модуль упругости ~ 150 ГПа), сопоставимой с прочностью углеродных нанотрубок, что дает возможность получения сверхпрочных и сверхлегких материалов, а сырьевые ресурсы для получения нанокристаллической целлюлозы практически неограниченны.

ТОРРЕФИКАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСНЫХ ОБРАЗЦОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Хазиахмедова Р.М., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Сабирзянова А.И.,
Валеева А.Р., Слобожанинова М.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: rimto4ka_0694@mail.ru

Сложившаяся ситуация в области образования, накопления, использования, хранения и утилизации отходов промышленного производства ведет к опасному загрязнению окружающей среды, нерациональному использованию природных ресурсов и, как следствие, к значительному экономическому ущербу.

Отходы лесопиления и деревообработки в лучшем случае просто сжигаются, в худшем - сваливаются в непосредственной близости от предприятия, неблагоприятно воздействуя на экологическую обстановку и нарушая естественный баланс в локальной экосистеме. Перспективным способом утилизации отходов является использование их в качестве наполнителя композиционных и строительных материалов.

Основной проблемой при формировании композиционного материала на основе цемента и древесины, является то, что присутствие в древесине легкогидролизуемых углеводов приводит к щелочному гидролизу последних с выделением низкомолекулярных углеводов (цементных ядов) и отрицательно влияет на твердение цементного теста. Ситуация усугубляется при использовании мягколиственной низкотоварной древесины.

В последние годы всё большую популярность находят процессы термомодифицирования (торрефикации) древесины [1], поскольку позволяют значительно изменить ее качественные характеристики без использования химических средств.

Торрефикация - это процесс «мягкого» пиролиза биомассы, нагрева без доступа воздуха, который протекает при температурах 200-350 °С и атмосферном давлении в течение 30-90 минут. При данном процессе возможно

селективно менять архитектуру клеточной стенки лигноцеллюлозного сырья в зависимости от продолжительности и величины температурного воздействия. Прежде всего при торрефикации снижается доля гемицеллюлоз (легкогидролизуемых углеводов), которые являются цементными ядами.

Учитывая данные обстоятельства, торрефицированный древесный наполнитель должен обладать более высокими эксплуатационными показателями при производстве опилкобетона. С целью оценки справедливости данного утверждения, были проведены исследования физико-механических характеристик опилкобетона, полученного с применением торрефицированного древесного наполнителя.

Термическая обработка образцов осуществлялась на установке торрефикации, схема и внешний вид которой представлены на (Рис.1). Установка включает в себя систему загрузки сырья 5, состоящую из линии подачи 6 и системы заглушек 4, цилиндрического реактора шнекового типа 1; сборника торрефиката 10 и системы отвода парогазовой смеси 15.

В качестве древесного наполнителя использовалась древесная мука марки 560 хвойных (сосна) и лиственных (береза) пород древесины в соотношении 1:1.

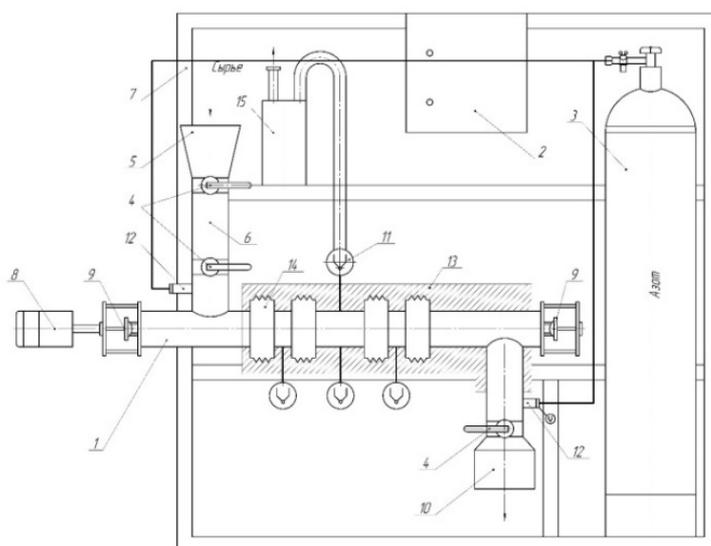


Рисунок 1. Экспериментальный стенд для исследования процесса торрефикации

1 – реактор; 2 – шкаф электрический; 3 – баллон с азотом; 4 – заглушка поворотная; 5 – бункер для подачи сырья; 6 – линия подачи сырья; 7 – рама; 8 – мотор-редуктор; 9 – муфта; 10 – бункер выгрузки сырья; 11 – термopара; 12 – патрубок для подвода азота; 13 – кожух; 14 – нагреватель; 15 – гидрозатвор.

Полученный торрефикат был использован для изготовления образцов опилкобетона из следующих сырьевых компонентов: портландцемент М500, древесный наполнитель (исходная и торрефицированная древесина), вода.

В ходе исследований готовились контрастные образцы с торрефицированным и древесным наполнителем с содержанием наполнителя 40-70 % масс. Для изготовления опытных образцов были использованы стандартные деревянные формы-кубы размером 100x100x100 мм. Отформованные образцы опилкобетона выдерживались в течение 10 суток при температуре (20 ± 5) °С и относительной влажности воздуха (40 ± 10) %.

Прочность опилкобетона с древесным наполнителем не существенно меняется в представленном диапазоне с отсутствием какой-либо достоверной зависимости предела прочности от содержания наполнителя. Тогда как для торрефицированного наполнителя существует ярко выраженная зависимость с максимумом прочности при концентрации торрефицированного наполнителя в 50 %.

Отсутствие тенденции к изменению прочности при различных содержаниях древесного наполнителя можно объяснить неудовлетворительным отверждением цементной матрицы при наличии цементных ядов, образовавшихся при гидролизе гемицеллюлоз древесины и низкой адгезии матрицы к наполнителю.

По результатам исследований влияния высокотемпературной обработки древесного сырья доказана целесообразность использования данного вида обработки в производстве древесно-цементных композиционных материалов с целью повышения их эксплуатационных характеристик до 3 раз.

Литература

1. Ситдыкова К.Н. Быстрый абляционный пиролиз // Актуальные проблемы науки о полимерах-2018, 19–20 ноября 2018 года: Сб. трудов всероссийской научной конференции. Отв. ред. О.Ю. Емелина 2018. – Казань. – 2018. - С. 42-43

МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНА ВЫСШИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Штепенко Д.Е., Протопопов А.В.

*Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия. E-mail: a_protopopov@mail.ru*

Лигнин представляет собой ароматический полифенол и один из самых распространенных биополимеров наряду с целлюлозой и гемицеллюлозами в растениях и особенно в древесных породах. Нативный лигнин содержит множество функциональных групп, таких как фенольные и алифатические гидроксильные группы, метоксильные группы, карбонильные группы ($-CHO$ и $-COOH$), которые влияют на его реакционную способность и другие химические свойства. Технические крафт-лигнины и лигносульфонатные лигнины в основном производятся в больших количествах в качестве побочного продукта процессов крафт-варки и сульфитных процессов, соответственно. Содержание серы в крафт-лигнине низкое, обычно менее 1–2%, что увеличивает возможность применения крафт-лигнина в различных материалах. Химия и структура лигнинов, влияние процессов варки целлюлозы на ее структуру и свойства, а также повышение ценности лигнинов для различных видов новых продуктов и применений обсуждались в нескольких недавних обзорах. Во многих случаях модификация лигнина необходима для улучшения свойств и является предпосылкой для использования в таких областях, как композиты, клеи, смолы или материалы на основе полиуретана.

В ходе проведенной работы, нами было исследовано взаимодействие лигнина с пальмитиновой и стеариновой кислотами. Реакцию проводили в твердой фазе при температурах 160° и $220^{\circ}C$.

В процессе температурной модификации лигнин претерпевает частичное разложение с образованием радикалов, с которыми взаимодействует карбоновая кислота. По завершению процесса были получены прочные структурированные плитки. Исследование полученных продуктов методом ИК-спектроскопии (рисунок 1 и 2) показало образование сложноэфирной связи, при этом в продукте взаимодействия наблюдается уменьшение полосы поглощения

в области 3600 см^{-1} и появление полос поглощения в области 1220 и 1740 см^{-1} , что свидетельствует о протекающем ацилировании.

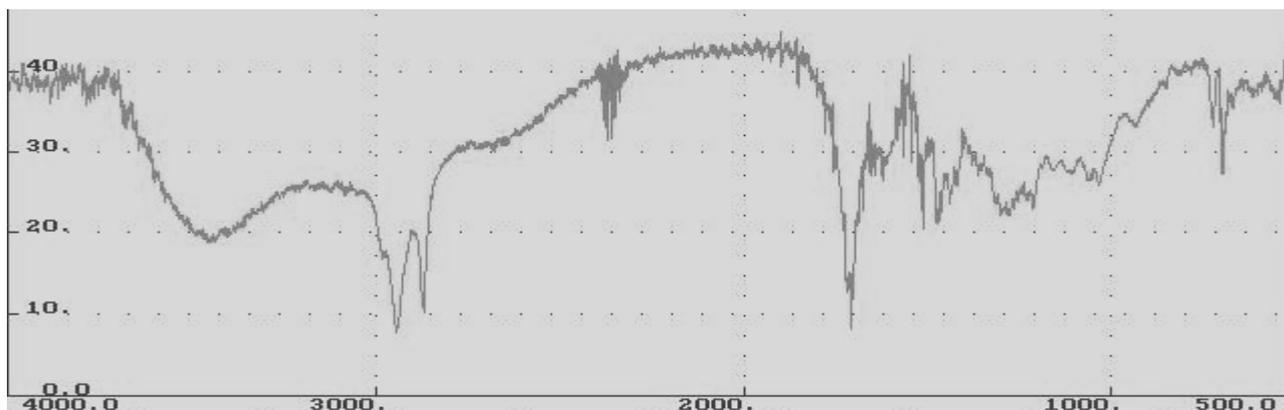


Рисунок 1. ИК-спектр продуктов взаимодействия лигнина с стеариновой кислотой при $220\text{ }^{\circ}\text{C}$

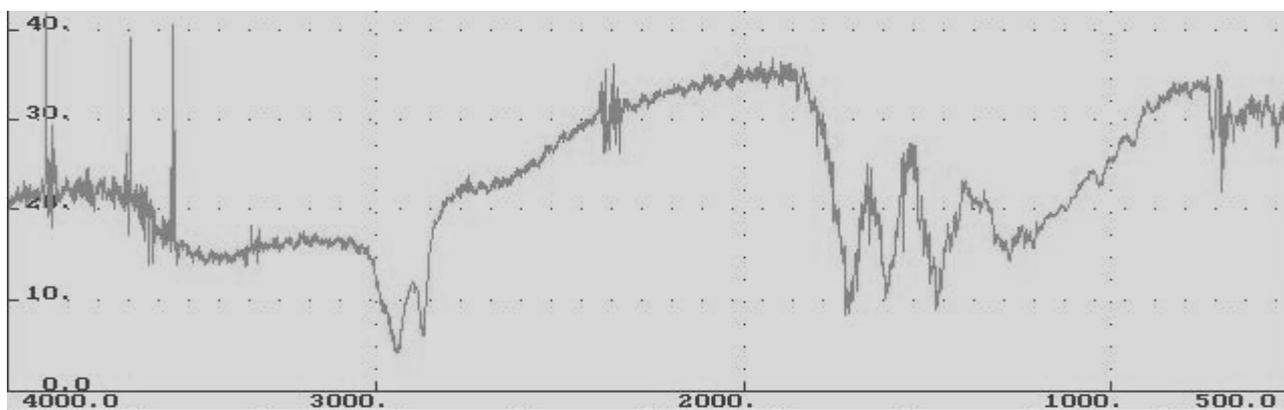


Рисунок 2. ИК-спектр продуктов взаимодействия лигнина с пальмитиновой кислотой при $220\text{ }^{\circ}\text{C}$

В аналогичных условиях проведено взаимодействие лигнина с пальмитиновой и стеариновой кислотами в присутствии катализатора. В этом случае наблюдается увеличение полосы поглощения в области 1740 см^{-1} . Химический анализ показал следующее содержание в полученном продукте карбоновой кислоты:

Таблица 1. Содержание связанной кислоты в лигнине, %

Карбоновая кислота	160 ⁰ C		220 ⁰ C	
		AlCl ₃		AlCl ₃
пальмитиновая	34	42	26	38
стеариновая	34	47	53	57

Проведенные исследования показали возможность получения производных лигнина на основе высших карбоновых кислот в твердой фазе при высоких температурах.

Литература

1. Рассмотрение способа модификации лигнина в твердой фазе при высоких температурах / А.В. Протопопов, Д.Е. Штепенко // Приднепровский научный вестник / г.Днепр, Изд-во «Наука и образование», Volume 3, № 6 , 2020, - С. 38-41.

2. Сравнение реакционной способности целлюлозы и лигнина при взаимодействии с карбамидом / А.В. Протопопов, Д.Е. Штепенко, Т.В. Никитина // Уральский научный вестник, ТОО Уралнаучкнига, г. Уральск, Казахстан, Volume 3, №4, 2020 г., С. 17-19

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АЦИЛИРОВАНИЯ КРАХМАЛА ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

Шумилова Е.Ю., Нещадимова Е.А., Протопопов А.В.
*Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия. E-mail: a_protopopov@mail.ru*

Помимо того, что крахмал является основным продуктом питания, в настоящее время он используется в промышленности в качестве покрытий и проклеивающих материалов в бумаге, текстиле и коврах, в качестве связующих и адгезивов, в качестве абсорбентов, а также в качестве инкапсулянтов, имплантатов для замены костей, костных цементов, систем доставки лекарств и тканевой инженерии. Однако в нативном состоянии он имеет ограниченное применение из-за низкой устойчивости к сдвиговому напряжению и термического разложения, высокой ретроградации и синерезиса, в дополнение к плохой обрабатываемости и растворимости в обычных органических растворителях. Поэтому, чтобы удовлетворить требовательные технологические потребности сегодняшнего дня, свойства крахмала модифицируются различными способами модификации. Модификация крахмала направлена на исправление одного или нескольких из вышеперечисленных недостатков, что повысит его универсальность и удовлетворит потребительский спрос [1, 2].

Реакционная способность крахмала в реакции ацилирования незначительна, особенно в системе неполярного растворителя [3]. Для повышения ионной силы среды нами было предложено использовать хлорид алюминия для синтеза сложных эфиров крахмала с янтарной кислотой в среде четыреххлористого углерода. Полученные продукты исследовались на содержание связанной кислоты методом потенциометрии и рассчитывали степень замещения в полученных продуктах.

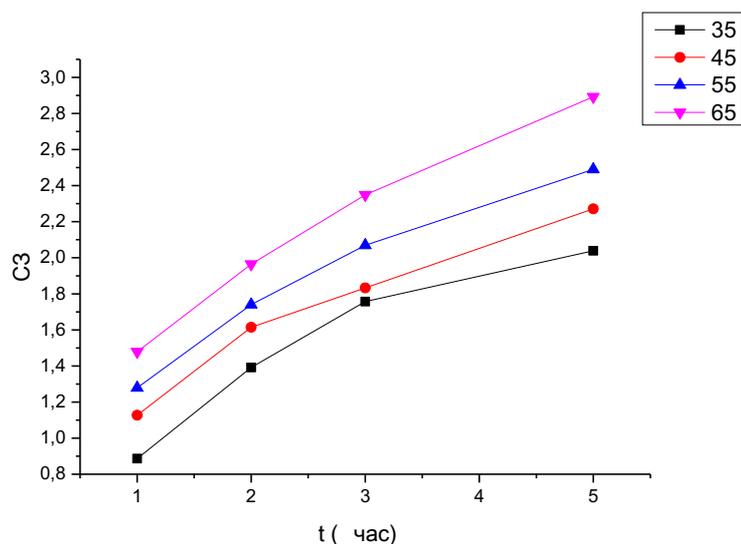


Рисунок 1. Степень замещения в сложных эфирах крахмала

С увеличением продолжительности и температуры синтеза наблюдается возрастание степени замещения в полученных продуктах. При этом достигнутая степень замещения составляет практически от 1 до трехзамещенного сложного эфира.

Обработку кинетических данных реакции ацилирования крахмала проводили по уравнению Ерофеева-Колмогорова в соответствии с кинетикой гетерогенных процессов. По кинетическим зависимостям, определены значения коэффициентов k и пересчитаны в константы скорости реакции ацилирования по уравнению Саковича.

Таблица 1. Константы скорости реакции ацилирования крахмала янтарной кислотой, $c^{-1} \times 10^5$

Температура синтеза, °C			
35 ⁰	45 ⁰	55 ⁰	65 ⁰
5,29	6,04	8,76	16,80

Термодинамические параметры реакции ацилирования вычисляли на основании уравнения Эйринга. А также рассчитывали энергию активации процесса ацилирования в соответствии с уравнением Аррениуса.

Таблица 2. Энергетические параметры реакции ацилирования

Энтальпия активации, кДж/моль	Энтропия активации, Дж/(моль·К)	Энергия активации, кДж/моль
30,25	-230,0	32,93

Энтальпия активации свидетельствует о быстром энергетическом достижении активированного комплекса. Однако отрицательное значение энтропии активации говорит о значительной энергетической устойчивости активированного комплекса, что в конечном итоге затрудняет образование сложного эфира целлюлозы. Значения энергии активации, рассчитанные с применением уравнения Аррениуса, сопоставимы с значением энтальпии активации, которая отвечает за энергию активации в уравнении Эйринга. Незначительное снижение энергии активации при применении хлорида алюминия в процессе ацилирования крахмала говорит о том, что он в большей степени увеличивает ионную силу ацилирующей смеси и, тем самым, способствует взаимодействию хлорангидрида янтарной кислоты с гидроксилами крахмала.

Литература

1. Mara Krempel, Hydrocolloids as Emulsifiers and Stabilizers in Beverage Preservation /Mara Krempel, Kristen Griffin, Hanna Khouryieh // Preservatives and Preservation Approaches in Beverages, Volume 15: the Science of Beverages, 2019, P. 427-465
2. Ashok K.Shrestha, Starch Modification to Develop Novel Starch-Biopolymer Blends: State of Art and Perspectives / Ashok K.Shrestha, Peter J.Halley// Starch Polymers, From Genetic Engineering to Green Applications, 2014, P. 105-143
3. Протопопов А.В. Сложные эфиры целлюлозы с ароматическими оксикислотами из плодовой оболочки овса / Протопопов А.В., Ворошилова А.В., Клевцова М.В., Бобровская С.А. // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2016. № 2. С. 171-176.

СИНТЕЗ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ 3-(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-
N-(3-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПИЛ)ПРОПАНАМИДОМ

Шуршева Д.А., Бухаров С.В., Нугуманова Г.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: guliang1@rambler.ru

Разработка композиционных материалов медицинского назначения на основе целлюлозы, содержащих в своем составе антиоксиданты, ферментные комплексы или другие терапевтические агенты, представляет большой научный и практический интерес. Нами получена модифицированная ультрадисперсная льняная целлюлоза (**1**), содержащая фрагменты стерически затрудненного фенола, и проведена оценка ее антирадикальной активности.

Модификация осуществлена взаимодействием тозилата целлюлозы (**2**) с 3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-N-(3-диметиламинопропил)пропанамидом (**3**) в среде ДМФА при 100 °С в течение 24 ч.

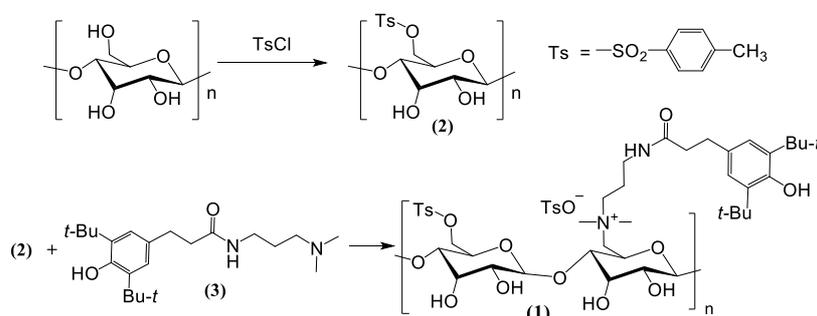


Рисунок 1. Модификация целлюлозы

Состав и структура модифицированной целлюлозы (**1**) установлена методами спектроскопии ИК- и ЯМР 1H . Степень замещения целлюлозы пространственно затрудненными фенольными фрагментами ($DS_2 = 0,5$) рассчитана по соотношению интенсивностей сигналов протонов целлюлозного кольца и протонов CMe_3 , OH , ArH фенольного фрагмента в спектре ЯМР 1H . Антирадикальная активность модифицированной льняной целлюлозы оценивалась по константе скорости ее взаимодействия с со стабильным

радикалом 2,2-дифенил-1-пикрил-гидразилом (ДФПГ) в среде ДМСО при 25 °С в условиях псевдопервого порядка по радикалу (таблица 1.).

Таблица 1. Константы скоростей реакций производного целлюлозы (1) и Инола с ДФПГ

Соединение	DS ₂	k _{эф} (л/моль·с)
5	0,5	2,24·10 ⁻¹ ±4,1·10 ⁻³
Инол (2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол)	–	1,35·10 ⁻² ±2,1·10 ⁻⁴

Установлено, что антирадикальная активность модифицированной пространственно затрудненными фенольными фрагментами целлюлозы по отношению к ДФПГ многократно превосходит аналогичный показатель антиоксиданта Инол. Данный факт может быть обусловлен согласованным действием двух антиоксидантных фрагментов в составе модифицированной целлюлозы – фенольной гидроксильной и амидной групп, что приводит к проявлению эффекта синергизма.

Секция 8

Вторичная переработка и использование полимеров и полимерных композиционных материалов

МОДИФИКАЦИЯ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ ДЕСТРУКТИРОВАННОЙ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ

Батурова К.А.* , Кондрина Д.А.** , Баранников** М.В.

* *ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»*,
** *ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»*, г. Иваново, РФ.
E-mail: baturova2001@list.ru

В настоящей работе были исследованы полимерные добавки для дорожного битума БНД 60/90. В качестве исходного полимерного сырья для получения экспериментальных добавок использовали продукты переработки отходов из нефтеполимерной смолы (НПС). Полимерную основу добавок получали путем термохимической деструкции вышеописанного сырья в органической среде блок-сополимера, индустриального масла И-20 и гидрофобной добавки.

В качестве объектов исследования были получены композиции полимерных добавок следующих составов (таблицы 1 и 2):

Таблица 1. Состав модифицирующей добавки 1

Наименование компонента	Кол-во	Масс %
НПС	20	20
И-20	48	48
Блок-сополимер СБС	19	19
Гидрофобная добавка	10	10
Итого	100	100

Таблица 2. Состав модифицирующей добавки 2

Наименование компонента	Кол-во	Масс %
НПС	20	16,9
И-20	55	46,6
Блок-сополимер СБС	33	28,0
Гидрофобная добавка	10	8,5
Итого	118	100

Результаты испытаний асфальтобетонной смеси, модифицированной добавками, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Физико-механические свойства смесей

Наименование показателей	Нормы по ГОСТ 9128-13	Рецепт без добавки	Добавка 2	Добавка 1
Средняя плотность, г/см ³	-	2,33	2,39	2,4
Водонасыщение, % по объему	1,5 до 4,0	2,76	1,83	2,00
Предел прочности при сжатии, МПа				
при 20° С	не менее 2,0	5,11	5,13	6,45
при 50° С	не менее 1,1	1,10	1,73	1,82
при 0° С	не более 12,0	10,76	11,16	10,16
Коэффициент водостойкости	не менее 0,75	0,82	0,93	0,91

Данные таблицы 3 показывают, что полимерные добавки существенно уменьшают водонасыщение асфальтобетонных смесей в пределах до 2,00 % по объему, а также увеличивают водостойкость смесей до 91-93 %. Данные показатели свидетельствуют об увеличении долговечности асфальтобетона на основе модифицированного разработанными полимерными добавками битума.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРЕТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И АЭРОСИЛА

Камалова Р.И., Загидуллина И.А., Галиханов М.Ф.

*ФГБОУ ВО «Казанский национальный технологический университет»,
г. Казань, РФ. E-mail: regikamalova@mail.ru*

На сегодняшний день разработка биополимеров ведется по трём основным направлениям: производство биоразлагаемых полиэфиров на основе гидроксикарбоновых кислот; придание биоразлагаемости промышленным полимерам и производство пластических масс на основе воспроизводимых природных компонентов. Все эти технологии активно развиваются в США и Европе, Китае, Японии и Корее.

Одним из перспективных биопластиков для применения в упаковке считается полилактид (PLA) – продукт конденсации молочной кислоты, линейный алифатический полиэфир. Он прозрачный бесцветный термопластический полимер, устойчив к действию ультрафиолета, плохо воспламеняется и горит с малым выделением дыма, его можно перерабатывать всеми способами, применяемыми для переработки термопластов. Изделия из PLA характеризуются высокой жесткостью, прозрачностью и блеском, напоминая в этом отношении полистирол. Из листов полилактида можно формовать тарелки, подносы, получать плёнку, волокно, упаковку для пищевых продуктов и косметики, имплантанты для медицины, бутылки для молока, соков, воды, но не газированных напитков, так как PLA пропускает углекислый газ.

PLA полностью биоразлагаем, его разложение идёт в два этапа. Сначала эфирные группы постепенно подвергают гидролизу водой для формирования молочной кислоты и прочих небольших молекул, затем их разлагают с помощью микробов в определенной среде. Изделия из PLA при компостировании полностью разлагаются на воду и углекислый газ за период 20–90 дней.

Известно, что электрические поля [1] могут негативно воздействовать на развитие микроорганизмов. Поэтому целью данной работы явилось изучение электретных свойств композиций на основе биоразлагаемого PLA с аэросилом.

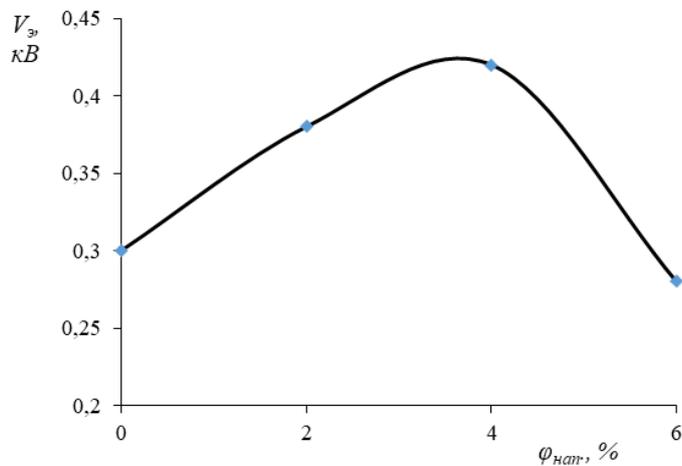


Рисунок 1. Зависимость потенциала поверхности $V_{э}$ коронозлектретов на основе PLA от содержания аэросила на 60-е сутки хранения

PLA обладает низкими электретными свойствами, для того, чтобы повысить их был использован метод введения дисперсного наполнителя. В качестве наполнителя использовался аэросил А-300. При изучении электретных характеристик композиций PLA с аэросилом выявилась закономерность: повышение содержания аэросила в композиционном материале сначала увеличивает, а затем

снижает значения электретных характеристик PLA (рис.1), что абсолютно согласуется с ранее проведенными исследованиями [2].

Зависимости напряженности электрического поля E и эффективной поверхностной плотности зарядов $\sigma_{эф}$ коронозлектретов на основе PLA от содержания аэросила выглядят аналогичным образом (табл. 1). На основании полученных результатов можно сделать вывод, что лучшими электретными характеристиками обладает PLA с 4% аэросила.

Таблица 1. Значения электретных характеристик композиций на основе PLA

Образец	$E, кВ/м$	$\sigma_{эф}, мкКл/м^2$
PLA 100%	25,0	0,22
PLA +2% аэросила	34,5	0,32
PLA +4% аэросила	45,0	0,40
PLA +6% аэросила	29,7	0,24

Следующим этапом работы было изучение влияния наполнителя на технологические свойства полимерных композиций (табл. 2). Реологические характеристики композиций PLA показали приемлемые значения показателя текучести расплава, позволяющие перерабатывать их в изделия обычными методами переработки полимеров. Уровень деформационно-прочных свойств позволяет использовать разработанные материалы для изготовления и применения их для упаковки.

Таблица 2. Значения реологических и деформационно-прочных свойств композиций на основе PLA

<i>Образец</i>	<i>ПТР, г/10мин</i>	<i>σ_{p}, МПа</i>	<i>ε_{p}, %</i>
PLA 100%	12,68	50,38	6,90
PLA +2% аэросила	12,40	52,21	7,95
PLA +4% аэросила	12,20	50,34	6,65
PLA +6% аэросила	11,80	50,01	5,95

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что повышенными и стабильными электретными характеристиками обладает PLA с 4% аэросила, что позволяет использовать данные композиционные материалы в качестве упаковочного материала для продуктов с коротким сроком годности, который после использования может разлагаться в условиях окружающей среды.

Литература

1. Крыницкая А.Ю., Борисова А.Н., Галиханов М.Ф., Сысоева М.А., Гамаюрова В.С. Влияние «активного» упаковочного материала на развитие микроорганизмов в пищевых продуктах / Пищевая промышленность. – 2011. №1. – С. 27-29.
2. I. A. Zagidullina, M. F. Galikhanov, R. I. Kamalova, G. F. Sharipova and R. Z. Khairullin. The study of the electret properties of polylactic acid and mineral fillers / AIP Conference Proceedings. – 2020. – в.2313. – P. 50048.

МОДИФИКАЦИЯ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ ДЕСТРУКТИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ

Кукушкина Е.С., Кривенко К.А., Баранников М.В.

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический
университет», г. Иваново, РФ.
E-mail: lizochka_kukushkina@list.ru*

Проблема применения вторичных отходов производства полимеров в качестве компонентов композиций для модификации битумных вяжущих, а также асфальтобетонных смесей в настоящее время не является однозначно решённой и остаётся актуальной.

В настоящей работе были исследованы полимерные добавки для дорожного битума БНД 60/90. В качестве исходного полимерного сырья для получения экспериментальных добавок использовали продукты переработки отходов из полиэтилена высокой и низкой плотности. Полимерную основу добавок получали путем термохимической деструкции вышеописанного сырья в органической среде жирных кислот растительных масел (ЖКРМ), индустриального масла И-20 и жирного аминспирта.

Результаты испытаний асфальтобетонной смеси, модифицированной добавкой, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства смесей

Наименование показателей	нормы по ГОСТ 9128-13	Рецепт без добавки	Добавка ПЭНП	Добавка ПЭВД
Средняя плотность, г/см ³	-	2,33	2,35	2,34
Водонасыщение, % по объему	1,5 до 4,0	2,76	1,98	1,95
Предел прочности при сжатии, МПа				
при 20° С	не менее 2,0	5,11	5,56	5,25
при 50° С	не менее 1,1	1,10	1,53	1,48
при 0° С	не более 12,0	10,76	11,41	11,23
Коэффициент водостойкости	не менее 0,75	0,82	0,83	0,85

Данные таблицы 1 показывают, что полимерные добавки существенно уменьшают водонасыщение асфальтобетонных смесей в пределах до 1,98 % по объему, а также увеличивают водостойкость смесей до 83-85 %. Данные показатели свидетельствуют об увеличении долговечности асфальтобетона на основе модифицированного разработанными полимерными добавками битума.

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРОВ

Минзагирова А.М.***, Галиханов М.Ф.*, Борисова Ю.Ю.**,
Борисов Д.Н.**

* *ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия*

** *Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань, РФ.
E-mail: alsu.minzagirova@mail.ru*

В настоящее время проблема переработки отходов полимерных материалов обретает актуальное значение не только с позиций охраны окружающей среды, но и связана с тем, что в условиях дефицита полимерного сырья пластмассовые отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом.

Наиболее эффективным способом утилизации отходов полимеров (термопластов) является их повторное использование. Использование отходов полимеров позволяет существенно экономить первичное сырье (прежде всего нефть) и электроэнергию. Проблем, связанных с утилизацией полимерных отходов, достаточно много. Они имеют свою специфику, но их нельзя считать неразрешимыми. К основным особенностям вторичного полимера, которые определяют специфику его переработки, следует отнести повышенную химическую активность вследствие изменений структуры, происходящих при переработке первичного полимера и эксплуатации полученных из него изделий. При эксплуатации и переработке термопласты подвергаются термической, и фотоокислительной деструкции, что приводит к протеканию реакции окисления при последующей переработке и, соответственно, к ухудшению свойств полимеров [1, 2].

Следовательно, вторичное полимерное сырье следует подвергать модификации с целью улучшения качества и повышения срока службы изделий из него. Одним из таких способов модификации является введение дисперсных

наполнителей. В работе [3] было продемонстрировано, что остатки нефти, введенные в полимер, оказывают хорошее влияние не только на эксплуатационные свойства, но и улучшают термическую стабильность материала, которая является ключевым фактором при переработке вторичного сырья.

Поэтому целью данной работы было исследование влияния высокомолекулярных компонентов нефти на термическую стабильность полиэтилена.

Объектами исследования стали: ЛПЭВД; «асфальт» - промышленный остаток пропан-бутановой деасфальтизации гудрона; «асфальтены» выделенные из гудрона. Наполнитель вводился в полимер в количестве 2,5; 5 и 7,5 % мас. соответственно.

О том, что асфальт и асфальтены могут выступать в качестве стабилизатора при переработке полиэтилена, демонстрируют результаты измерения показателя текучести расплава (ПТР) образцов, представленные в таблице.

Таблица 1. Значения показателя текучести расплава полиэтилена и его композиций при одно-, трех- и пятикратном продавливании через нагретый капилляр

Образец \ Кратность продавливания	1	3	5
ПЭ	1,89	2,22	2,32
ПЭ + 2,5 % мас. А	1,91	2,13	1,96
ПЭ + 5 % мас. А	1,73	1,82	1,87
ПЭ + 7,5 % мас. А	1,73	1,68	1,56
ПЭ + 2,5 % мас. А-Т	1,96	1,97	1,98
ПЭ + 5 % мас. А-Т	2,1	2,05	2,05
ПЭ + 7,5 % мас. А-Т	2,2	2,12	2,18

Введение асфальтенов в любом количестве не способствует резкому изменению показателя текучести расплава. Однако, введение асфальта, увеличивает значения показателя текучести расплава относительно исходного образца. Это можно объяснить наличием в наполнителе смолистых веществ, уменьшающих внутреннее трение молекул и повышающих пластичность материала.

При многократном продавливании через прогретый капиллярный вискозиметр для композиций с асфальтом наблюдается сохранение свойств показателя текучести расплава, что свидетельствует о значительном снижении скорости сшивки макромолекул. Вероятно, частицы наполнителя выступают центрами гибели макрорадикалов, что предотвращает сшивку макромолекул. Что характеризует наличие термостабилизирующих свойств наполнителя.

Литература

1. Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В. У84 Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: Учеб. пособие. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 80 с.
2. Вольфсон С.А. Вторичная переработка полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2000. – Т. 42. – №. 11.
3. Siddiqui M. N. et al. Effect of Natural Macromolecule Filler on the Properties of High-Density Polyethylene // Macromolecular Symposia. – 2018. – Т. 380. – №. 1. – P. 1800072.

ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИИ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПРИ РАЗНОМ КОЛИЧЕСТВЕ ЦИКЛОВ ПЛАСТИКАЦИИ

Псянчин А.А.

*ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», Уфа, РФ.
E-mail: artps96@yandex.ru*

Целью научной работы является определение комплексной вязкости вторичного полипропилена модифицированного неорганическими наполнителями в зависимости от количества циклов пластикации.

В работе использовали вторичный полипропилен с показателем текучести расплава 10,3 г/10 мин (190 °С и вес 2,16 кг). Алюмосиликатная микросфера (АСМ) и меловая добавка на основе полипропилена с содержанием карбонат кальция 85% были выбраны в качестве неорганических наполнителей.

По результатам исследования, представленные на рисунках 1,2, можно утверждать, что по истечению двух циклов переработки вторичного полипропилена, наполненного алюмосиликатной микросферой и меловой добавкой значения комплексной вязкости постепенно уменьшаются, однако, по истечению третьего цикла пластикации значения комплексной вязкости резко уменьшаются в результате суммарной деструкции в полимерной цепи.

Также можно отметить, что при аналогичном содержании неорганических наполнителей, значения комплексной вязкости при использовании меловой добавки ниже, из этого следует, что меловая добавка частично улучшает переработку полипропилена.

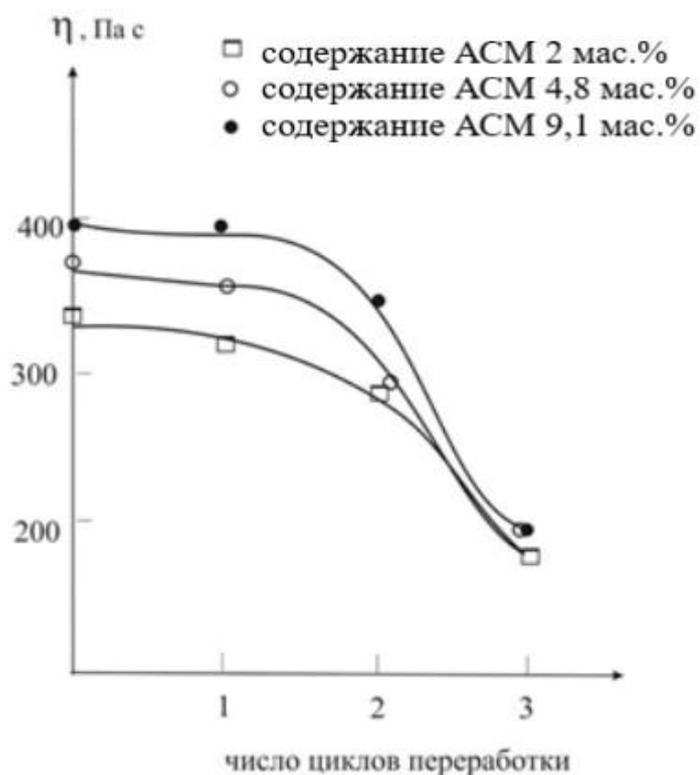


Рисунок 1. Зависимость комплексной вязкости полипропилена с добавлением алюмосиликатной микросферы, определенной при частоте 0,01 Герц, от числа циклов переработки при температуре 180°C

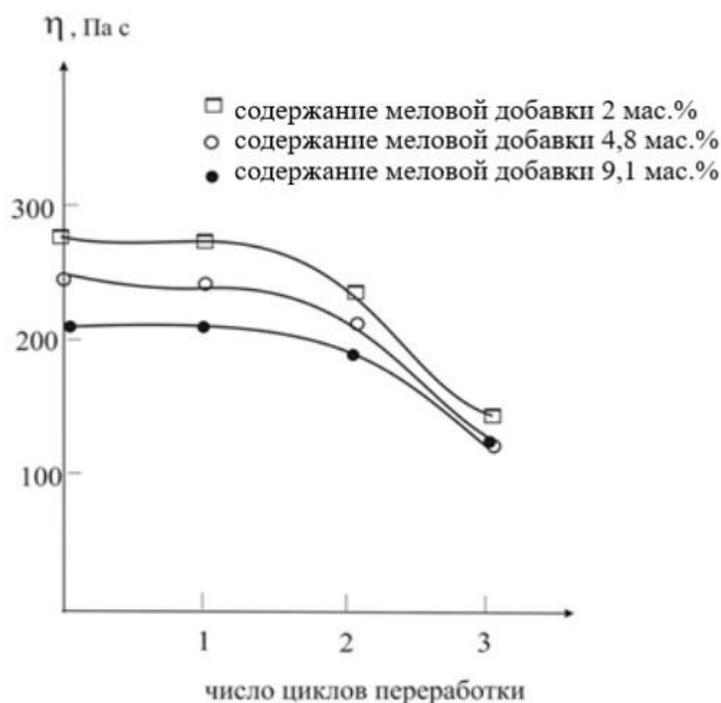


Рисунок 2. Зависимость комплексной вязкости полипропилена с добавлением меловой добавки, определенной при частоте 0,01 Герц, от числа циклов переработки при температуре 180°C

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, НАПОЛНЕННОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ МИКРОСФЕРОЙ

Псянчин А.А., Захарова Е.М., Садритдинов А.Р.,
Хуснуллин А.Г., Захаров В.П.

*ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, РФ.
E-mail: artps96@yandex.ru*

Полилактид является перспективным компостируемым полимером, по физико-механическим и эксплуатационным свойствам сопоставим с такими распространенными синтетическими термоэластопластами как полиэтилен и полипропилен. Ввиду того, что полилактид является полукристаллическим полимером, то за счет использования нуклеирующих добавок имеется возможность регулирования механических свойств полимерных материалов. Перспективным, с точки зрения регулирования степени кристалличности полилактида и физико-механических свойств композитов на его основе, является использование алюмосиликатных полых микросфер (АСМ). Алюмосиликатные полые микросферы образуются при высокотемпературном факельном сжигании каменных углей и представляют собой полые, почти идеальной формы силикатные шарики. Элементный состав зольных микросфер главным образом представлен кремнием (около 30% мас.) и алюминием (около 12% мас.).

Целью настоящей работы являлось изучение физико-механических свойств полимерных композитов на основе полилактида, наполненного алюмосиликатными микросферами.

Приготовление композитов осуществляли в расплаве на лабораторной станции «Plastograph EC» (Brabender, Германия) при температуре 180°C и скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 15 мин. Содержание частиц АСМ в полимерном композите составило: 5, 10 массовых частей (м.ч.) на 100 м.ч. полилактида. Опытные образцы получали методом литья под давлением на инъекционной формовочной машине Babyplast 6/10P при

температуре по зонам 200°C, 210°C, 195°C, давлении впрыска $p_1=60$ bar, $p_2=70$ bar, скорости впрыска 30%, усилия смыкания 35 бар. Температура подачи охлаждающей воды в пресс-форму составляла 12°C, время выдержки в пресс-форме 10 с. Динамический механический термический анализ проведен согласно ГОСТ 56801-2015 на приборе DMA 1 (Mettler-Toledo, Швейцария). Метод испытания: трехточечный изгиб. Частота прилагаемой нагрузки 1 Гц. Максимальная амплитуда нагрузки 0,1 Н. Максимальная амплитуда деформации 10 мкм. Скорость нагрева 2 град/мин. Физико-механические свойства опытных образцов при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262-2017 на универсальной испытательной машине Shimadzu AGS-X при температуре 23°C, скорости движения подвижного захвата 1 мм/мин при определении модуля упругости и 5 мм/мин при определении других характеристик.

Наполнение полилактида частицами АСМ приводит к увеличению модуля упругости, определяемого методом динамического механического анализа (рис. 1). При этом максимум на кривой модуля потерь, находящийся вблизи температуры стеклования, незначительно смещается в низкотемпературную область. Получение более жестких композитов в процессе наполнения АСМ подтверждается результатами испытания опытных образцов методом статического разрыва (табл. 1). По сравнению с чистым полилактидом для композита, содержащего 10 м.ч. АСМ, модуль упругости увеличивается с 3316,4 МПа до 3781,1 МПа. Ввиду того, что полилактид и АСМ термодинамически несовместимы, происходит снижение прочности опытных образцов как при растяжении, так и при разрыве с увеличением степени наполнения. В процессе разрыва с ростом содержания АСМ отмечается незначительное повышение величины относительного удлинения при разрыве.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZWU-2020-0027).

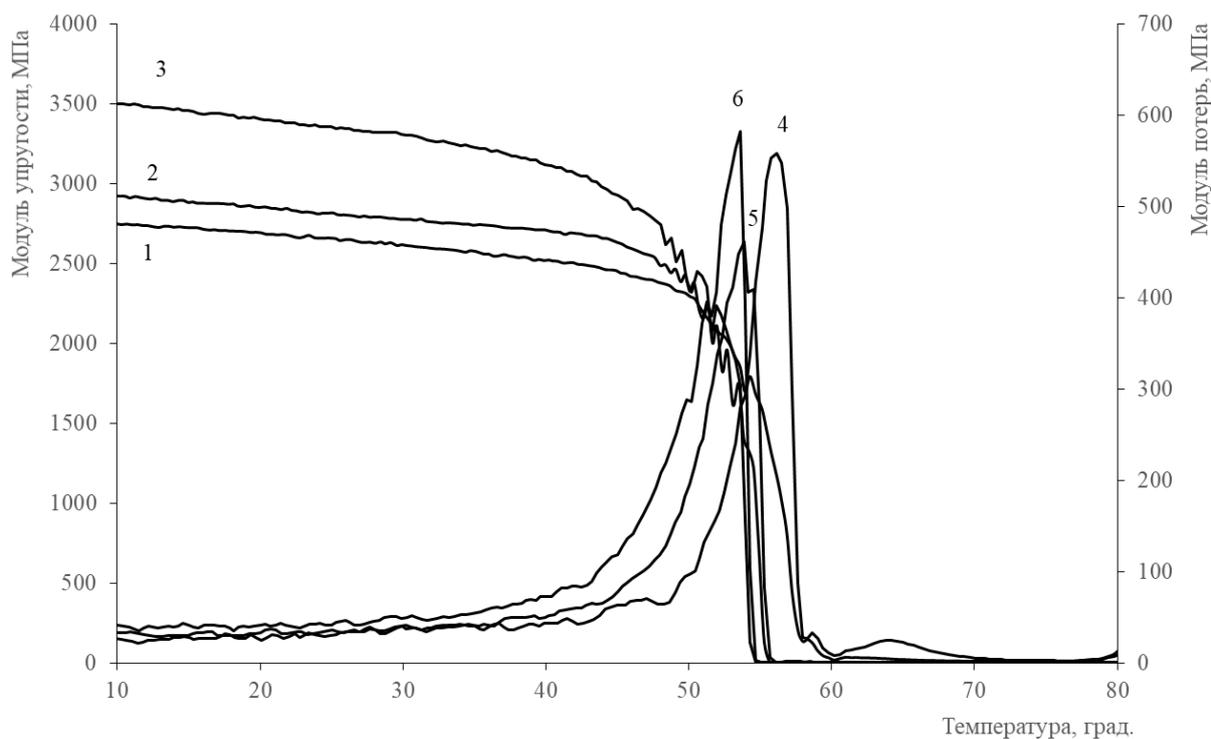


Рисунок 1. Температурная зависимость модуля упругости (1-3) и модуля потерь (4-6) для полимерного композита на основе полилактида, наполненного АСМ.

Содержание АСМ (м.ч.): 0 (1, 4), 5 (2, 5), 10 (3, 6).

Таблица 1. Испытания при разрыве полимерного композита на основе полилактида, наполненного АСМ

Содержание АСМ, м.ч.	Модуль упругости, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Отн. удл. при разрыве, %	Прочность при растяжении, МПа	Отн. удл. при растяжении, %
0	3316,4	55,7	3,2	60,3	2,4
5	3465,1	48,5	3,6	51,0	2,4
10	3781,1	46,2	4,0	50,7	2,4

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО РИСОВОЙ ШЕЛУХОЙ

Садритдинов А.Р., Хуснуллин А.Г., Захарова Е.М., Захаров В.П.

*ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, РФ.
E-mail: aynur.sadritdinov@mail.ru*

В последние десятилетия в области материаловедения активно проводятся исследования, связанные с получением композиционных материалов или биокomпозитов, армированных натуральными волокнами. Эти материалы широко распространены в таких отраслях, как строительство, упаковка, автомобилестроение и др. [1, 2]. Востребованность композитов, армированных натуральными волокнами, обусловлена возможностью получения материалов с заданными физико-механическими свойствами [2, 3], а также низкой стоимостью, доступностью, способностью к биологическому разложению [3].

Целью настоящей работы являлось изучение физико-механических свойств композиционных материалов на основе вторичного полипропилена, наполненного рисовой шелухой, методом динамического механического анализа.

В качестве полимерного связующего был использован вторичный полипропилен. Для приготовления композитов на основе вторичного полипропилена использовали наполнитель растительного происхождения – рисовую шелуху (РШ). Отношение массовых частей (м.ч.) наполнителя (рисовой шелухи) рассчитывалось на 100 массовых частей полимера (вторичный ПП). Опытные образцы получали методом литья под давлением на инжекционной формовочной машине Babyplast 6/10P при температуре по зонам 225°C, 235°C, 220°C, давлении впрыска 65 бар, скорости впрыска 30%, усилие смыкания 35 бар. Температура подачи охлаждающей воды в пресс-форму составляла 12°C, время выдержки в пресс-форме 10 с.

Динамический механический термический анализ проведен согласно ГОСТ 56801-2015 (ИСО 6721-1:2011) «Пластмассы» на приборе DMA 1 (Mettler-Toledo, Швейцария). Метод испытания: трехточечный изгиб. Частота прикладываемой нагрузки 1 Гц. Максимальная амплитуда нагрузки 0,1 Н. Максимальная амплитуда деформации 10 мкм. Начальная температура -70°C. Конечная температура 100°C. Скорость нагрева 2 град/мин. Определяемые величины: модуль упругости; модуль потерь; тангенс угла механических потерь.

Результаты исследования приведены на рисунке 1-2 и в таблице 1.

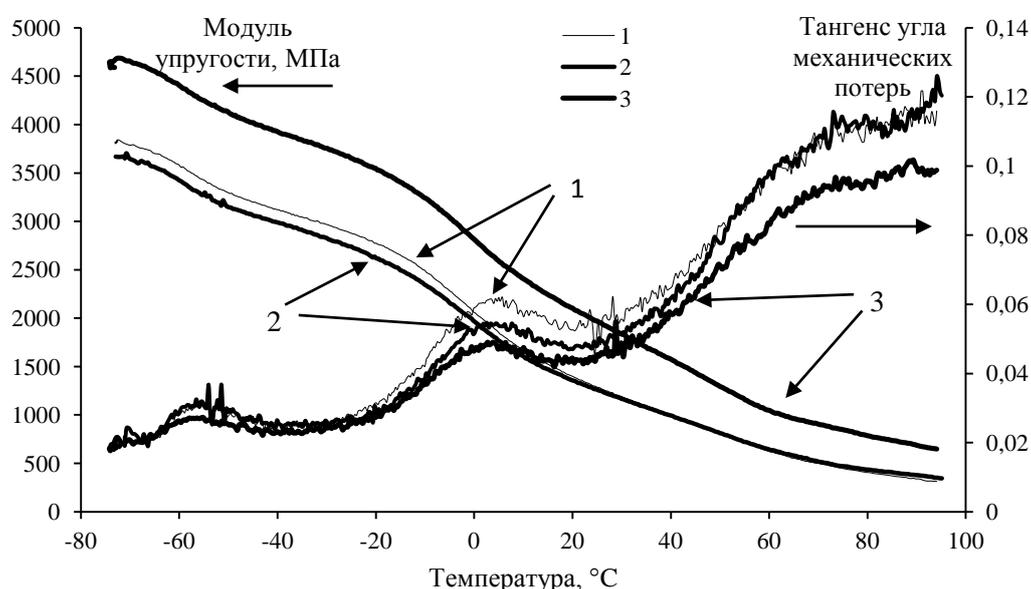


Рисунок 1. Модуль упругости и тангенс угла механических потерь полимерных композитов в зависимости от температуры. Содержание рисовой шелухи (м.ч.): 0 (1), 2 (2), 30 (3)

Наполнение вторичного полипропилена рисовой шелухой в объеме 5 м.ч., сопровождается увеличением температуры стеклования (T_c), определенной по модулю потерь, уменьшением значения модуля упругости и модуля потерь, а также тангенса угла механических потерь. Дальнейшее увеличение количества вводимого наполнителя сопровождается уменьшением T_c , рассчитываемому как по модулю потерь, так и по тангенсу угла механических потерь. При этом наблюдается повышение модуля упругости.

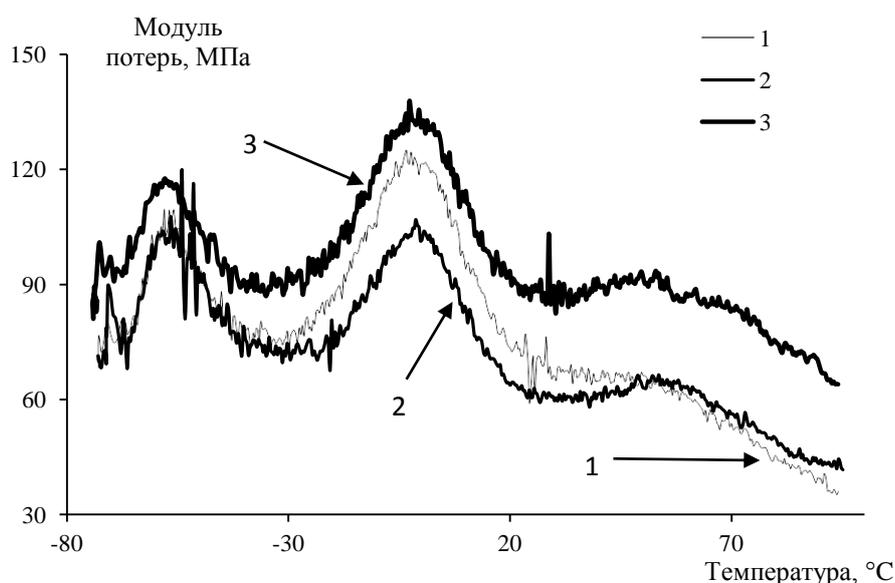


Рисунок 2. Модуля потерь полимерных композитов в зависимости от температуры. Содержание рисовой шелухи (м.ч.): 0 (1), 2 (2), 30 (3)

Таблица 1. Результаты динамического механического анализа вторичного полипропилена, наполненного рисовой шелухой

Содержание наполнителя в композите, м.ч.	Температура стеклования				Максимальное значение модуля (упругости) E' , МПа
	По модулю потерь, E''		По тангенсу угла механических потерь		
	T_c , °C	E'' , МПа	T_c , °C (по максимуму)	$\text{tg}(\delta)$	
0	-3.3	124.9	5.7	0.061	3841.6
2	-1.3	106.9	4.5	0.055	3703.8
5	-0.5	103.5	5.8	0.051	3642.6
10	-1.2	126.9	5.0	0.054	4116.5
15	-2.3	139.0	4.7	0.057	4397.4
30	-2.7	137.8	3.8	0.049	4685.5

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90087.

Литература

1. Vaisanen T, Das O, Tomppo L. A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites. J Clean Prod 2017; 149:582–96.
2. Pickering KL, Efendy MGA, Le TM. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. Compos Part A Appl Sci Manuf 2016; 83:98–112.
3. Thakur, V. K., M. K. Thakur, and R. K. Gupta. 2014. Review: Raw natural fiber-based polymer composites. Int. J. Polym. Anal. Charact. 19:256–271.

ОТХОДЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРФТАЛАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ

Семёнов О.В., Юсубов М.С., Постников П.С.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, РФ.
E-mail: Oleg.v.semyonov@gmail.com*

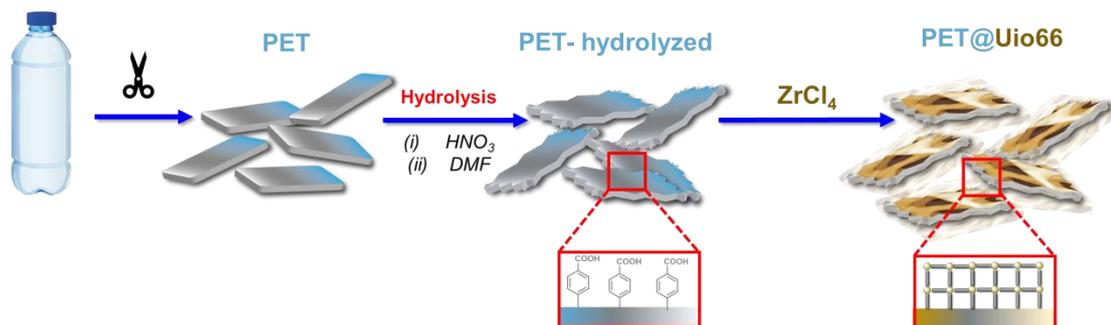
В наше время экология столкнулась с целым рядом глобальных экологических вызовов. Обертки, пакеты, бутылки создают огромные объемы отходов, тонны пластика, которые вызывают серьезные экологические проблемы. В 2015 году было произведено около 6300 миллионов тонн пластика, и только 9% было переработано, 12% было сожжено, 79% было накоплено на свалках, и если нынешние тенденции сохранятся, то примерно 12000 миллионов тонн будут загрязнять окружающую среду [1].

Среди всех пластиковых отходов большое место принадлежит полиэтилентерефталату (ПЭТ). В настоящее время производство и потребление полиэтилентерефталата составляет 50-60 млн. тонн в год и постоянно увеличивается. ПЭТ является не биоразлагаемым полимером и, поэтому, он склонен накапливаться в биосфере. Одним из путей решения этой проблемы является вторичная переработка, но физико-механические свойства вторичного ПЭТ ухудшаются от стадии к стадии и стоимость переработки значительно возрастает.

Не менее важной проблемой для окружающей среды является широкое использование инсектицидов. После использования они остаются в почве, смываются подземными водами и попадают в моря и океаны, создавая угрозу для многих живых существ.

Решением этой проблемы могут служить металлоорганические каркасы (MOFs). MOFs широко известны, как сорбенты для пестицидов, в числе которых – имидаклоприд, концентрация которого в воде находится от 0.01 до 320 $\mu\text{g/L}$ [2,3].

Нашей группой был предложен синтез металлорганических каркасов, иммобилизованных на поверхности PET, что позволит легко извлекать и регенерировать полученный материал.



Полученный материал — это вклад в решение двух экологических проблем одновременно: переработка отходов и сорбция экотоксикантов. Получение материалов PET@MOF путем одновременного использования отходов ПЭТ как источника и как носителя для выращивания металлорганического каркаса UiO-66 делает это экономически и практически выгодным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект No 19-33-90212

Литература

1. Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made //Science advances. – 2017. – Т. 3. – №. 7. – P. e1700782.
2. Sumon K. A. et al. Effects of imidacloprid on the ecology of sub-tropical freshwater microcosms //Environmental Pollution. – 2018. – Т. 236. – P. 432-441.
3. Cao X. et al. Metal-organic framework UiO-66 for rapid dispersive solid phase extraction of neonicotinoid insecticides in water samples //Journal of Chromatography B. – 2018. – Т. 1077. – P. 92-97.

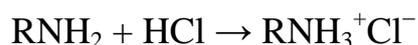
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ АМИНОЛИЗА ПЭТФ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПВХ-КОМПОЗИТОВ

Удодова С.В., Кияненко Е.А., Черезова Е.Н.

*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, РФ.
E-mail: kiyanenکو.lena@yandex.ru*

Поливинилхлорид (ПВХ) занимает лидирующее место по объёмам производства и потребления. ПВХ обладает хорошими физико-механическими свойствами и отличается сравнительно низкой себестоимостью в сравнении с углеводородными полимерами. Основным недостатком ПВХ является недостаточная термическая стабильность при переработке и эксплуатации. В связи с этим остро стоит проблема термостабилизации ПВХ-материалов.

Основным продуктом, выделяющимся при термостарении ПВХ-материалов, и катализирующим процесс его термодеградациии, является хлористый водород. Механизм действия большинства термостабилизаторов связан с акцептированием ими выделяющегося хлористого водорода. К такому типу стабилизаторов относят органические амины [1, 2], акцептирующие хлористый водород по реакции:



В данном исследовании рассматривается возможность использования в качестве термостабилизаторов для ПВХ продуктов аминолита ПЭТФ, которые имеют концевые аминные группы. Выбор ПЭТФ обусловлен его широким использованием для получения изделий с коротким сроком эксплуатации, в частности тары для безалкогольных напитков, и необходимостью утилизации изделий, отработавших свой срок. Учитывая, что мировая мощность производства ПЭТФ составляет более 30 млн. тонн в год, проблема утилизации будет обостряться. Поэтому поиск областей вторичного использования ПЭТФ-продуктов является актуальным.

Аминолиз ПЭТФ проведен по методике [3] при различных температурах и соотношениях реагентов.

На первой стадии исследования было выявлено влияние продуктов аминализа на индукционный период до начала выделения поливинилхлоридом хлористого водорода. Исследования проводили при температуре 170 °С по методу «конго красный», описанному в ГОСТ [4]. Было установлено, что термостабильность ПВХ линейно возрастает с увеличением количества деструктата.

Таблица 1. Состав композиций и индукционный период до начала выделения HCl (170 °С)

ПВХ (100 мас.ч.)	Пластификатор (50 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ)	Термостабилизатор (3 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ)	Индукционный период, мин
ПВХ			3,5
ПВХ	–	* ПЭТФ:МЭА (1:4, t=150°С)	12
ПВХ	–	*ПЭТФ:МЭА (1:2, t=170°С)	12
ПВХ	–	*ПЭТФ:МЭА (1:2, t=150°С)	13
ПВХ	ДОФ	*ПЭТФ:МЭА (1:2, t=150°С)	10
ПВХ	ДИНФ	*ПЭТФ:МЭА (1:2, t=150 °С)	12
ПВХ	ДОФ	*ПЭТФ:МЭА (1:2, t=170°С)	9
ПВХ	ДИНФ	*ПЭТФ:МЭА (1:2, t=170°С)	12

* Продукты аминализа ПЭТФ (соотношение, температура реакции)

Далее продукт аминализа, обеспечивающий более длительный индукционный период до начала выделения HCl, был введен в ПВХ-композиции для электроизоляционного кабеля. Образцы изготавливались и испытывались согласно требованиям ГОСТ [5].

Литература

1. Китиева Л.И. Стабилизация поливинилхлорида / Л.И. Китиева, Л.Я. Ужахова, Р.М. Мартазанова, М.А. Ялхороева // Вестник современной науки, 2016. – № 9. – С.14-18
2. Лавров Н.А. О механизме стабилизации поливинилхлорида / Н.А. Лавров, В. Г. Ксенофонтов, Е. В. Белухичев // Пластические массы, 2016. – № 11-12. – С.16.
3. Балакин В.М. Структура и свойства продуктов аминолита ПЭТФ алифатическими аминами / В.М. Балакин, М.А. Красильникова, А.В. Стародубцев, В. Кычанов // Леса России и хозяйство в них, 2013. – №1 (44). – С. 118-120.
4. ГОСТ 14041-91. Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов при высокой температуре у композиций и продуктов на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида. Метод конго красный.
5. ГОСТ 5960-72. Пластикат поливинилхлоридный для изоляции и защитных оболочек проводов и кабелей. Технические условия.

РАЗРАБОТКА ГИБКОЙ УПАКОВКИ НА ОСНОВЕ ПРОДОЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Файзуллин А.З., Вольфсон С.И., Файзуллин И.З.

*ФГБОУ ВО «Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет», г. Казань, РФ.
E-mail: aynur_8919@mail.ru*

На сегодняшний день проблема переработки полимерных отходов является одной из основных экологических проблем во всем мире. Область применения полимеров и композиций на их основе широка благодаря их большому многообразию и высоким физико-механическим свойствам, которые возможно регулировать в процессе производства.

Полимеры широко используются в современной пищевой и упаковочной промышленности. Из всех выпускаемых пластиков в мире, 41 % используется в упаковке, из которых 47 % расходуется на упаковку пищевых продуктов.

В зависимости от назначения и требований к продукту, пищевая упаковка имеет различную структуру. При производстве упаковки применяются многослойные материалы. Применение различных, по строению и совместимости, материалов связано со спецификой формирования упаковки, каждый слой в структуре отвечает за определенные свойства [1].

Однако, в условиях сложившейся сложной экологической ситуации, связанной с интенсивным загрязнением окружающей среды, прочно установилась тенденция к замене непригодной для вторичной переработки упаковки на экологически чистую продукцию.

Все больше востребованными становятся упаковочные материалы на основе моно-материалов, такие как полипропилен и полиэтилен. Многие мировые производители пищевых продуктов поставили себе амбициозную цель – к 2025 году перейти на полностью перерабатываемую упаковку.

В этой связи разработка перерабатываемых материалов для производства полимерной упаковки, является особенно актуальной.

Целью данной работы является разработка вторично перерабатываемой пищевой упаковки на основе полиэтилена.

Как было написано выше, при производстве гибкой упаковки применяются многослойные материалы. В большинстве случаев, в качестве наружного слоя упаковки и для нанесения изображения, применяют прозрачную полиэтилентерефталатную пленку (ПЭТФ). Она обладает превосходными оптическими свойствами, высокими прочностными характеристиками, а также хорошей стойкостью к водяному пару и кислороду воздуха. В качестве внутреннего, сварного слоя упаковки применяют полиэтиленовую пленку (ПЭ). Полиэтилен обладает хорошей стойкостью к агрессивным средам и воздействию водяного пара, а так же высокой прочностью сварного соединения. Чаще всего применяют сочетание ПЭТФ/ПЭ [2].

В работе исследовались методы и технологии производства пленок, позволяющие получить полиэтиленовую пленку близкую по свойствам к ПЭТФ пленкам [3]. Рассмотрена технология производства пленок на основе полиэтилена методом выдувной экструзии с последующей принудительной одноосной ориентационной вытяжкой, позволяющая повысить прочностные характеристики в направлении ориентации пленки и улучшить барьерные и оптические свойства [4].

В ходе выполнения работы на пилотной линии MDO-Collin (Германия) получены образцы одноосноориентированной полиэтиленовой пленки (ОПЭ), проведены лабораторные испытания по определению свойств.

Основной характеристикой полимерных пленок являются физико-механические свойства, такие как прочность при разрыве, модуль упругости и относительное удлинение, определяемые при испытаниях в продольном и поперечном направлении. С целью определения данных показателей были проведены лабораторные испытания на универсальной разрывной машине Zwick Roell (Германия), согласно стандарту ASTM 882. Проведен сравнительный анализ физико-механических характеристик ПЭТФ, БОПП, ПЭ

пленок.

Установлено, что прочность при растяжении в продольном направлении полученных образцов ОПЭ пленок составляет 155 МПа, что на 15 % меньше, чем прочность ПЭТФ (186 МПа) и на 10 % больше, чем БОПП (140 МПа). Прочность в поперечном направлении МДО ПЭ пленок составляет 24 МПа, что на 88 % меньше, чем ПЭТФ (196 МПа) и также на 90 % меньше, чем БОПП (250 МПа).

Относительное удлинение в продольном направлении МДО ПЭ пленок составляет 96 %, что на 9 % меньше, чем у ПЭТФ (105 %) и на 52 % меньше, чем у БОПП (200 %). Относительное удлинение в поперечном направлении МДО ПЭ пленок составляет 1082 %, что на 92 % больше, чем у ПЭТФ (85 %) и на 94 % больше, чем у БОПП (70 %).

Согласно полученным данным, образцы одноосноориентированной полиэтиленовой пленки обладают необходимым комплексом физико-механических свойств, требуемых при производстве гибкой упаковки. Однако, остается ряд вопросов по улучшению прочностных свойств в поперечном направлении, а также улучшение оптических и барьерных свойств.

Литература

1. Зелке, С. Пластиковая упаковка / С. Зелке, Д. Кутлер, Р. Хернандес – СПб.: Профессия, 2011. – 560 стр.
2. Ханлон, Дж. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение / Дж. Ханлон, Р.
3. С.И. Вольфсон, Ю.Н. Хакимуллин. Производство полипропилена и биаксиально-ориентированной полипропиленовой пленки в Российской Федерации, Вестник Казанского технологического университета. 14, 23, 94 – 96 (2011)
4. Hatfield, E. (2016). Machine Direction–Oriented Film Technology// Multilayer Flexible Packaging, 2016. – P. 147–152.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИАКРИЛАТОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Григорьева Я.Н., Данилов В.А.

*ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,
г. Чебоксары, РФ.*

E-mail: dva1976@yandex.ru

В настоящее время одной из наиболее серьезных проблем применения полимеров является переработка их отходов. Отходы возникают как в процессе производства, так и эксплуатации. Одними из широко применяемых в производстве и быту полимеров являются полиакрилаты. В данной работе была проведена модификация отходов производства акриловых ванн для дальнейшего использования в полимерных композициях.

Одним из основных направлений переработки отходов полимеров являются термические методы сырьевого рециклинга. Известно, что основным полимером при производстве акриловых ванн является полиметилметакрилат (ПММА). Поэтому для переработки отходов был выбран метод пиролиза. Установлено, что выход мономера - метилметакрилата (ММА) при термическом разложении отходов составил 35%. Чистоту полученного пиролизного ММА определяли по показателю преломления и методом газовой хроматографии. Анализ показал, что мономер содержит различные примеси, которые образуются при пиролизе отходов полиакрилатов. Поэтому для дальнейшего исследования полученный пиролизом мономер очищали перегонкой.

Дальнейшая модификация проводилась методом сополимеризации полученного ММА с N-фенилмалеимидом (N-ФМИ). Из работы [Данилов В.А. Соплимеризация N-(n-алкилоксикарбонил)фенилмалеимидов с метилметакрилатом и свойства полученных полимеров / Данилов В.А., Федорова В.В., Колямшин О.А., Кольцов Н.И. // Вестник Чувашского университета - 2012 - №3 –С. 48-5.] известно, что сополимеры ПММА и

N-фенилмалеинимидов имеют высокие прочностные свойства и химическую стойкость. Поэтому для модификации пиролизного ММА использовали N-ФМИ. Радикальную сополимеризацию ММА и N-ФМИ проводили в массе и в среде растворителя. В качестве растворителей использовались ацетон и этилацетат. Реакции проводились при 70°C. В ходе опытов фиксировались время начала гелеобразования и время полимеризации.

Полученные результаты показали, что время полимеризации ММА в присутствии растворителей увеличивается по сравнению со временем полимеризации ММА в массе. Время сополимеризации ММА с N-ФМИ увеличивается по сравнению с гомополимеризацией ММА. Добавление растворителя незначительно увеличивает время сополимеризации.

Исследование химической стойкости показало, что с течением времени степень набухания образцов в ацетоне увеличивается для всех образцов полимеров. Более высокой стойкостью отличаются образцы сополимеров ММА и N-ФМИ, а образцы на основе ПММА растворяются. В изопропиловом спирте с течением времени степень набухания увеличивается для полимеров, полученных с добавлением максимального количества растворителя. Сополимеры ММА и МИ набухают незначительно. Степень набухания образцов в толуоле увеличивается.

Таким образом, в работе исследована возможность переработки отходов полиакрилата и последующей модификацией полимерных композиций на основе ММА. Предложенный метод можно применять для переработки отходов полиметакрилатов для получения заливочных или лаковых полимерных композиций.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В КАТАЛИЗЕ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ С=О СВЯЗИ

Семёнов Д.Г., де Векки Д.А.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, РФ.

E-mail: semionov.d.g@yandex.ru

Благородные металлы находят широкое применение в различных производственных сферах, однако их месторождения сильно рассредоточены, а выделение в чистом виде – сложный и дорогостоящий процесс, поэтому извлечение металлов платиновой группы (МПГ) из вторичного сырья является важным направлением исследований. Извлечение платиновых металлов из вторичного сырья обычно основывается на получении хлор- или азотсодержащих металлокомплексов растворением в соответствующей кислоте и дальнейшем концентрировании при использовании сорбентов.

Полиметиленсульфид (ПМС) относится к перспективным сорбентам поликонденсационного типа и содержит в полимерной цепи чередующиеся метиленовые и метиленсульфидные группы, т.е. абсорбционные центры, а матрица представляют собой единое целое. ПМС является продуктом поликонденсации формальдегида с сероводородом в щелочной среде и представляет собой мелкодисперсный порошок, нерастворимый в воде и практически нерастворимый в органических растворителях. Значительные количества ПМС образуются как отходы в процессах нефтепереработки, что делает его дешевым и широкодоступным. Сорбционное извлечение ПМС платиновых металлов обусловлено образованием полимерных меркаптидов на поверхности сорбента [1].

Абсорбция хлоридных комплексов родия (III) и иридия (III и IV) воздушно-сухой и диспергированной в воде (согласно данным сканирующей электронной микроскопии полимер обладает чешуйчатой структурой с размером частиц 2-3 мкм) формами полиметиленсульфида (среднечисловая М 1000) приводит к постепенному разрушению всех связей металл–хлор (в ДИК

спектре отсутствуют полосы соответствующих валентных колебаний ν_{M-Cl} ; в РФЭС нет сигналов, характерных для энергии связи электронов $2p_{3/2}$ атомов хлора) и образованию новых связей металл–сера.

В РФЭС продукта хемосорбции родия (III) появляются новые сигналы Rh ($E_{св} 3f_{5/2} 309,5$ эВ), тиолатной S ($E_{св} 2p_{3/2} 162,0$ эВ), ковалентной сульфидной S ($E_{св} 2p_{3/2} 164,4$ эВ) и C ($E_{св} 1s 287,7$ эВ). Совокупность полученных данных, с учетом известной выраженной стереоселективности образования тиоэфирных и диметилсульфоксидных комплексов родия (III) и отсутствия у координированных атомов серы значительного *транс*-эффекта [2, 3], позволяет предположить, что конечным продуктом хемосорбции является иммобилизат с соотношением $Rh^{3+}:S^0:S^- 1:3:3$ и пространственной *mer*-конфигурацией. РФЭС продукта хемосорбции иридия (III) содержит новые сигналы Ir ($E_{св} 4f_{7/2} 62,8$ эВ), тиолатной S ($E_{св} 2p_{3/2} 162,8$ эВ), ковалентной сульфидной S ($E_{св} 2p_{3/2} 164,7$ эВ) и C ($E_{св} 1s 287,2$ и $288,2$ эВ), иммобилизат представляет собой октаэдрической комплекс *mer*-конфигурации (Ir/ПМС).

РФЭС продукта хемосорбции иридия(IV) содержит сигналы Ir ($E_{св} 4f_{7/2} 62,3$ эВ), тиолатной S ($E_{св} 2p_{3/2} 162,8$ эВ), ковалентной сульфидной S ($E_{св} 2p_{3/2} 164,6$ эВ) и C ($E_{св} 1s 287,0$ и $288,1$ эВ); сигнал иридия (IV) ($E_{св} 4f_{7/2} 63,0-63,5$ эВ) отсутствует. Изменение цвета реакционного раствора в совокупности с наблюдаемой энергией связи электронов Ir^{3+} ($4f_{7/2}$) в РФЭС конечного продукта свидетельствует об окислительно-восстановительной хемосорбции иридия, приводящей к иммобилизованному на ПМС иридию (III). Образование хемосорбированного полиметиленсульфидом иридия (III) в данном случае сопряжено с восстановлением иридия (IV) до иридия (I) и последующим окислением иридия (I) до иридия (III), как это часто имеет место в растворах [4], образующийся октаэдрический комплекс, наиболее вероятно, является *fac*-изомером Ir(III) на полиметиленсульфиде ($Ir^*/ПМС$).

Твёрдые продукты сорбции МПГ на поверхности ПМС можно рассматривать как перспективные катализаторы гидросилилирования с серасодержащими макролигандами [5, 6]. В качестве модельной реакции

гидросилилирования исследовано каталитическое взаимодействие ацетофенона с тетраметилдисилоксаном в присутствии иммобилизованных на ПМС родия (III), иридия (III) и иридия (IV). В качестве критерия оценки каталитической активности было выбрано расхождение ацетофенона в определенный промежуток времени (120 °С, C_M 1×10^{-3} моль/л, C_M $8,5 \times 10^{-2}$ моль/кг ПМС, мольное соотношение ацетофенон:тетраметилдисилоксан 1:3).

На начальном этапе (30 ч) конверсия кетона совпадает, однако через 40 ч она составляет 5 и 36 % на Ir/ПМС и Ir*/ПМС соответственно, через 50 ч – 43 и 73 %; реакция завершается через 72 ч при 100 % конверсии кетона. Гидросилилирование ацетофенона на Ir*/ПМС протекает быстрее в сравнении с Ir/ПМС, что является косвенным подтверждением отличия в стерическом строении Ir/ПМС и Ir*/ПМС при наблюдаемом совпадении спектральных характеристик иммобилизаторов (возможно отличие только в тонкой структуре – расположении нейтральных и анионных лигандов в октаэдре). Конверсия кетона на Rh/ПМС через 30 ч составляет 55 %, реакция завершается через 49 ч при максимальной конверсии кетона в 99 %.

Литература

1. Шестакова В.А., Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Ширяева О.А., Колонина Л.Н., Марчева Е.В., Муринов Ю.И., Бикбаева Г.Г., Никитин Ю.Е., Золотов Ю.А. // Журн. анал. хим. 1981. Т. 36, Вып. 9. С. 1784-1791
2. Brian R.J., Morris R.H. // Can. J. Chem. 1980. Vol. 58, N 8. P. 399-408
3. Murray S.G., Hartley F.R. // Chem. Rev. 1981. Vol. 81, N 4. P. 365-414
4. Fine D.A. // Inorg. Chem. 1969. Vol. 8, N 4. P. 1014-1016
5. де Векки Д.А., Кучаев Е.А., Афонин М.В., Симанова С.А. // Журн. общ. хим. 2008. Т. 78, № 4 С. 594-599
6. Ильина М.А., де Векки Д.А. // Журн. общ. хим. 2020, Т. 90. № 1. С. 92-103

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПАУНДОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА

Хуснуллин А.Г., Захарова Е.М., Глазырин А.Б., Захаров В.П.
ФБГОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия
E-mail: aygiz.husnullin@yandex.ru

Пластмассовые материалы из-за увеличения объемов их производства и расширения области использования в настоящее время являются основным компонентом твердых бытовых отходов, устойчивым к разложению в окружающей среде. Полиэтилен низкого давления (ПНД), полиэтилен высокого давления (ПВД) и полипропилен (ПП) из-за схожей плотности сложно отделить друг от друга при вовлечении пластиковых отходов в повторную переработку.

В настоящей работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены термические характеристики полимерных смесей на основе вторичного и полиэтилена низкого давления.

На термограммах ДСК образцов смесей полимеров ПП-ПНД в режиме нагрева фиксируются два температурных пика плавления, соответствующие каждому из полимерных компонентов: ПНД (130,3-131,7 °С) и ПП (164,7-167,0 °С). Значения температуры плавления $T_{пл}$, соответствующие ПНД в полимерных смесях, близки к аналогичному значению для исходного полимера (131,0°С), тогда как для ПП значения $T_{пл}$ в смесях ниже на 1,8-4,1 °С, чем у исходного ПП (168,8 °С), причем с увеличением содержания ПНД в смеси полимеров прослеживается тенденция к снижению $T_{пл}$, соответствующей ПП.

На термограммах ДСК смеси ПП-ПНД с низким содержанием ПНД (5 %) в режиме охлаждения фиксируется один пик кристаллизации (119,5 °С). Для смесей с более высоким содержанием ПНД (10-40 %) наблюдаются два пика и, соответственно, две температуры кристаллизации для каждого из полимерных компонентов: ПНД (114,0-114,5 °С) и ПП (120,1-120,5 °С). Значения $T_{кр}$ для ПП в смеси выше на 3,4-3,8 °С по сравнению с исходным полимером. Наличие в

смеси второго полимерного компонента - ПНД, приводит к смещению процесса (и температуры) кристаллизации в область более высоких температур.

В зависимости от состава полимерной смеси наблюдается существенное изменение значений энтальпии плавления, соответствующих каждому полимерному компоненту. С увеличением содержания ПНД в смеси от 5 до 40 % величина $|\Delta H_{пл}|$, соответствующая ПНД, закономерно увеличивается с 3,8 до 48,1 Дж/г, тогда как значение указанного параметра, соответствующее ПП, напротив, снижается с 84,2 до 55,0 Дж/г.

Аналогичным образом изменяются энтальпии кристаллизации полимерных компонентов в смеси: с ростом содержания ПНД от 20 до 40 % величина $\Delta H_{кр}$, соответствующая ПНД, увеличивается с 6,2 до 35,4 Дж/г, а параметр, соответствующий ПП, снижается с 55,0 до 44,7 Дж/г.

Обращает внимание, что значение $\Delta H_{кр}$ компаунда с низким содержанием ПНД (5-10 %) даже несколько выше, чем у исходного ПП.

Наличие двух пиков плавления и кристаллизации на ДСК-термограммах смесей ПП-ПНД указывает на то, что исследуемые полимерные компоненты образуют отдельные фазы, т.е. несовместимы, а полимерная система является гетерофазной.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-33-90052.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИАМИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ОЛИГОМЕРА В РЕЗИНАХ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА

Вохмянин М.А., Веснин Р.Л., Пятина В.В.

Вятский Государственный университет, г. Киров, Россия
E-mail: Vmisha7@gmail.com, Vesninroman@mail.ru, Verapyatina@gmail.com

В настоящее время в мире большое внимание уделяется процессам химического рециклинга твердых бытовых отходов (ТБО) с целью получения полезных и ценных соединений. Одним из таких направлений является рециклинг ТБО полиэтилентерефталата (ПЭТ) с получением исходных компонентов для повторного синтеза ПЭТ [1], либо с получением новых соединений, для использования в химической промышленности [2].

Существует метод утилизации отходов ПЭТ с помощью аминоспиртов – аминолитиз, в результате которого получается низкомолекулярный продукт - (N, N'-бис (2 гидроксипропил) терефталамид) [3]. Ввиду своего химического строения, данное соединение может быть использовано в качестве нового пластификатора для резин на основе полярных каучуков.

Для исследования влияния данного диамида на свойства вулканизатов, изучались резиновые смеси на основе СКН 40, с введением в смесь N, N'-бис (2 гидроксипропил) терефталамида и его олигомера. Значительный вклад в изменение свойств полимерных композиций могут вносить соединения, имеющие функциональные группы [4].

В качестве исходных компонентов для получения диамида терефталевой кислоты (реакция аминолитической деструкции) использовались измельченные отходы ПЭТ. В качестве смеси аминоспиртов использовались моноэтаноламин (МЭА) и триэтаноламин (ТЭА). Реакция деструкции проводилась при атмосферном давлении и температурах 150 и 160 °С.

Получение олигомера на основе N, N'-бис (2-гидроксипропил) терефталамида осуществлялось реакцией поликонденсации при остаточном

давлении 20–30 мм. рт. ст. Температура реакции 210–215 °С, в течение 20 минут.

В качестве основы резиновой смеси использовался бутадиен-нитрильный каучук СКН-4045. Кривые вулканизации всех приготовленных резиновых смесей, включая модельную смесь, имеют схожий вид: во всех случаях отсутствует реверсия при вулканизации и очень маленький индукционный период при заданных режимах испытаний.

При добавлении продукта деструкции ПЭТ время $T_{90\%}$ сокращается на 4 минуты. Применение продукта деструкции ПЭТ в качестве индивидуального ингредиента (активатора вулканизации), при замене им оксида цинка, не дает положительных результатов.

На основании полученных данных кинетики вулканизации, можно заключить, что продукт деструкции ПЭТ обладает ускоряющим действием на процесс серной вулканизации в комбинации с другими веществами, в частности с 2-меркаптобензтиазолом (Каптакс).

Рассматривая кривые вулканизации резиновых смесей с добавлением олигомера, можно заметить, что использование данной добавки незначительно замедляет процесс вулканизации. Такие результаты могут являться следствием стерического фактора, в особенности, если принять во внимание высокую полярность вводимого олигомера. Кроме этого, полученный олигомер может выполнять функцию полярного пластификатора, чем обуславливается изменение относительного удлинения при разрыве.

Условная прочность полученных резин ниже, чем у модельной смеси, однако, относительное удлинение при разрыве больше и при добавлении продукта деструкции ПЭТ и олигомера на его основе. Наиболее выраженный рост относительного удлинения при разрыве наблюдается в случае смеси с большим содержанием олигомера. В данном случае стоит обратить внимание на строение получаемого олигомера из продуктов деструкции ПЭТ – в его строении имеется остаток терефталевой кислоты, который в свою очередь часто встречается в эфирах терефталевой кислоты, применяемых в качестве

пластификаторов для резин. Такое увеличение значения относительного удлинения при разрыве может быть обусловлено определенным пластифицирующим действием олигомерного компонента данных смесей.

В результате данного исследования показано, что введение продукта аминолитической деструкции ПЭТ (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида) и его олигомера приводит к изменениям физико-механических характеристик резин: увеличение удлинения при разрыве и прочностных характеристик. Также выявлено действие данного компонента на продолжительность периодов вулканизации.

Литература

1. Teotia M., Tarannum N., Soni R.K. Depolymerization of PET waste to potentially applicable aromatic amides: Their characterization and DFT study [Text] / Teotia M. // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – № 31. – P. 45153.

2. George N., Kurian T. Sodium carbonate catalyzed aminolytic degradation of PET [Text] / George N. // Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. – 2016. – № 3. – P. 153–168.

3. Веснин Р.Л., Алалыкин А.А., Вохмянин М.А. Технология утилизации отходов полиэтилентерефталата с получением амида терефталевой кислоты [Текст] / Веснин Р.Л. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2020. – № 2. – С. 99–104.

4. Шыхалиев К.Ф. Получение резины на основе бутадиен-нитрильного каучука, поливинилхлорида и их модификацией с деревянным камнем [Текст] / Шыхалиев К.Ф. // Вестник науки и образования. – 2017. – № 9. – С. 10–14.

Секция 9

**Технологическое оформление и оборудование
производств высокомолекулярных соединений**

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИПРОПИЛЕНА В АТЫРАУСКОЙ ОБЛАСТИ

Карабасова Н.А. Мамытов* К.Ж., Кинжеева К.Н., Бисенгазы А.К., Уралов Е. М.
*Атырауский университет нефти и газа, ТОО Kazakhstan Petrochemical
Industries Inc. *, Атырау, Казахстан. E-mail: n.karabasova@aogu.edu.kz*

Казахстан является страной с большими запасами природных ресурсов и входит в двадцатку мировых лидеров по запасам углеводородного сырья. При этом 94 % всех потребностей страны в нефтехимической продукции сейчас импортируется. Это говорит о высоком потенциале развития отрасли в стране. К тому же Казахстан имеет все шансы не только производить продукты нефтехимии для покрытия собственных нужд, но и экспортировать их на внешние рынки.

В настоящее время в Атырауской области строится интегрированный газохимический комплекс по производству 500 тыс. тонн полипропилена в год.

Проект разработан в рамках «Программы развития нефтехимической промышленности Республики Казахстан на 2008–2013 годы» с целью использования имеющихся больших объемов газа с месторождения Тенгиз в качестве исходного сырья для Комплекса по производству нефтехимической продукции. Данный проект включен в программу «30 корпоративных лидеров Казахстана», а также в перечень стратегических инвестиционных проектов.

Строительство Комплекса по производству полипропилена является первым этапом по созданию в регионе нефтехимического кластера с последующим получением высокотехнологичной базовой продукции отрасли.

Площадка Комплекса находится в 33 км к северо-востоку от г.Атырау, в 8–9 км севернее ст. Карабатан. Участок находится близко к существующей железной дороге (9,2 км), автомобильной дороге (6,3 км), водопроводу, электросети и трубопроводам для транспортировки. При выборе площадок и планировании участков были учтены все безопасные расстояния в соответствии с общими широко признанными международными стандартами и положительной инженерно-технической практикой.

На газохимическом комплексе будут использоваться следующие технологии: дегидрирование пропана по технологии Catofin и производство полипропилена по технологии Novolen от лицензиара Lummus Technology Inc. Подрядчиком является компания China National Chemical Engineering Co., Ltd. (CNCEC). На рисунке 1 приведена блок-схема строящегося завода.

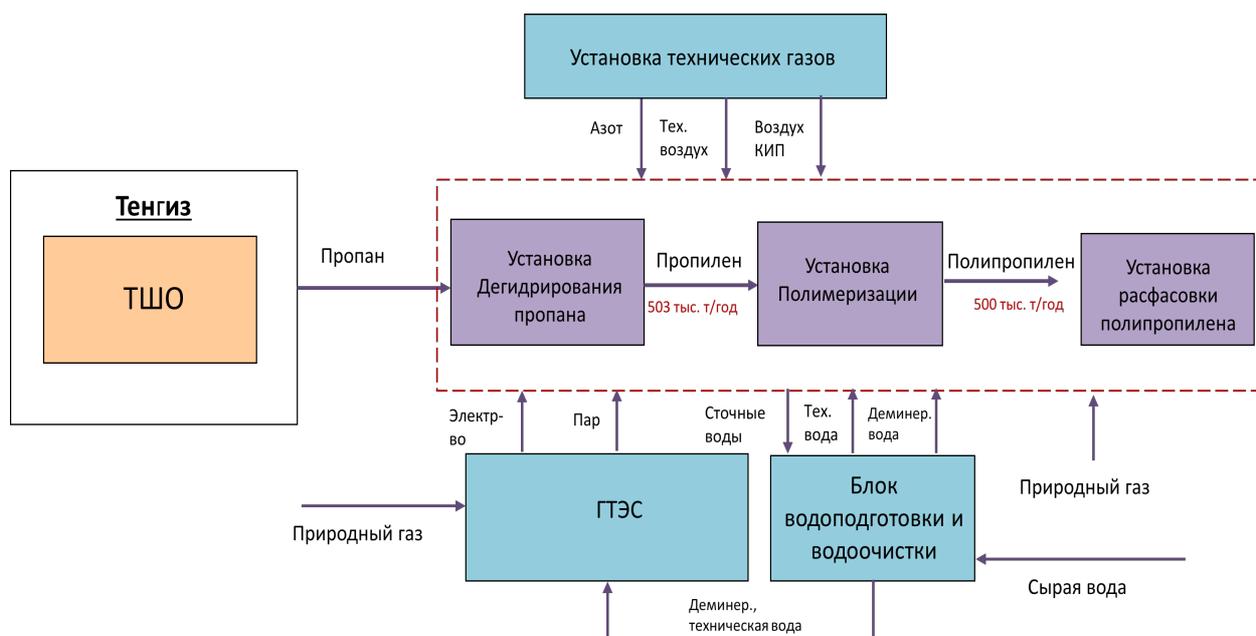


Рисунок 1. Блок схема завода по производству полипропилена

Выпускаемая продукция: различные виды полипропилена и сополимеров пропилен с этиленом, которые можно использовать для производства плёнок (особенно упаковочных), мешков, тары, труб, деталей технической аппаратуры, пластиковых стаканчиков, предметов домашнего обихода, нетканых материалов, электроизоляционных материалов будут соответствовать международным стандартам и готова для последующего сбыта на внутреннем и экспортном рынках.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛОВОЛОКНИТА И ИНЖЕНЕРНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИВОДА ЭКСТРУДЕРА

Калимуллин Ф.А., Лашков В.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет
г. Казань, Россия. E-mail: lashkov_dm@kstu.ru*

Анализ известной технологии производства термопласта, наполненного стекловолокном [1], выявил наличие высокой концентрации вредных веществ в зоне обслуживания экструдера и выбросы летучих компонентов в окружающую среду. Указанные недостатки обусловлены низкой степенью надежности работы системы газоочистки вследствие ограниченного радиуса действия местных отсосов. Низкая концентрация летучих компонентов в вентиляционном потоке снижает эффективность очистки воздуха методом абсорбции, что приводит к выбросам вредных веществ в окружающую среду.

Для обеспечения экологической безопасности производства наполненных пластиков (стекловолокнита марки АГ-4В ГОСТ 20437-75) разработана технологическая установка, основанная на герметизации основного оборудования и выполнен инженерный анализ системы энергетическая машина-механическая передача с целью обеспечения надежности работы экструдера.

Технологическая установка (см. рис.1) состоит из экструдера 1, линий подачи фенолформальдегидной смолы 2 и наполнителя 3, герметичного кожуха 4, промежуточной емкости 5,

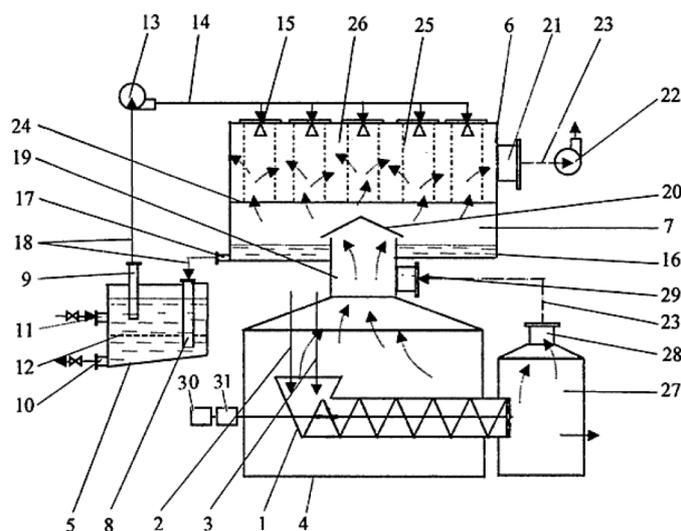


Рисунок 1. Схема технологической установки

промежуточной емкости 5, устройства улавливания летучих компонентов, линии циркуляции абсорбента, вентиляционной системы.

Устройство улавливания летучих компонентов включает рукавный фильтр 6 и скруббер 7. Промежуточная емкость 5 снабжена патрубками ввода 8 и

отвода 9 абсорбента, патрубками отвода шлама 10 и абсорбента на нейтрализацию уловленных компонентов, ввода 11 регенерированного абсорбента, сетку 12. Линия циркуляции абсорбента состоит из промежуточной емкости 5, насоса 13, коллектора 14, распыливающих форсунок 15, сборника жидкости 16, штуцера 17, трубопровода 18.

Вентиляционная система включает коллектор 19, отбойник 20, патрубков 21, вентилятор 22 и воздуховоды 23, а рукавный фильтр - трубную решетку 24, фильтрующие рукава 25, образующие межрукавное пространство 26.

Экструдер 1 помещен в герметичный кожух 4, а выходной конец экструдера - в герметичный приемник 27, сообщенный через патрубки 28, 29 и воздуховод 23 с коллектором 19. Рукавный фильтр 6 расположен в верхней части скруббера 7, а форсунки орошения 15 линии циркуляции введены в каждый рукав 25 фильтра. Нижний срез патрубка ввода 8 абсорбента расположен под сеткой 12, а патрубка отвода 9 абсорбента - над сеткой 12.

Вращение от электродвигателя 30 на шнек экструдера 1 передается через конический одноступенчатый редуктор 31. Анализ механической передачи выполнен в редакторе Autodesk Inventor, который позволяет производить прочностной анализ деталей за счет средств инженерного расчета без испытания опытных образцов. Последовательность расчета сводится к выполнению операций: создание модели детали и выбор материала; задание схемы нагружения (условий закрепления, моментов, сил); определение параметров расчетной сетки для модели детали; выполнение прочностного расчета с последующим анализом и, если необходимо, корректировкой схемы нагружения и геометрических параметров детали.

Система позволяет проектировать и исследовать на прочность сложные машиностроительные изделия в динамике. В конкретные моменты времени величины нагрузки на детали передаются в Autodesk Inventor Stress Analysis - модуль анализа прочности, что позволяет оптимизировать размеры детали, узлов и конструкции в целом. Параметры, необходимые для расчета конической пере-

дачи получены на основании кинематического расчета привода. Основные размеры зубчатых колес, силовые и прочностные параметры конического зацепления рассчитаны в модуле APM TRANS системы APM WinMachine. Результаты проектировочного расчета зубчатой передачи использованы при создании 3D-модели конического редуктора (рис.2).

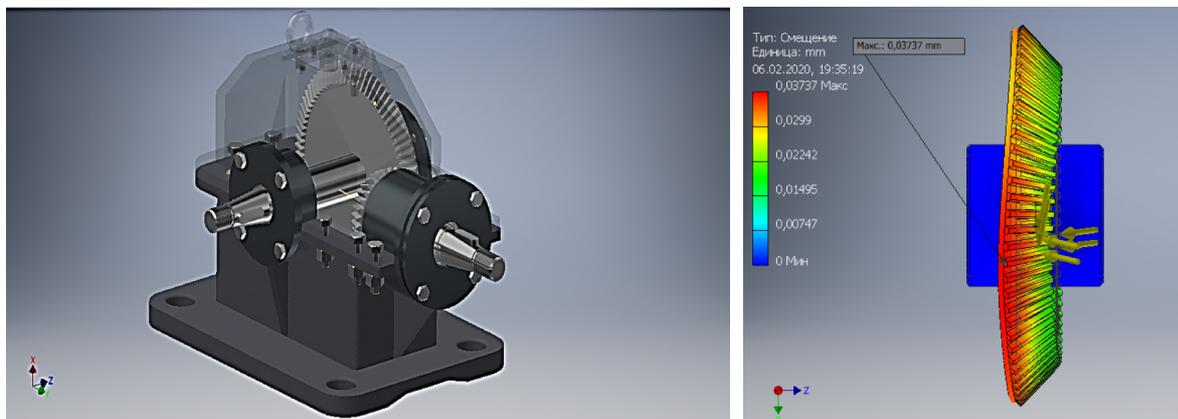


Рисунок 2. 3D-модель конического редуктора

Рисунок 3. Деформации конического колеса

При анализе прочности разработана расчетная схема, приложены силы, возникающие в зацеплении, обозначены реакции опор в подшипниковых узлах и построена конечно-элементная сетка (КЭ-сетка) зубчатой передачи. Результаты расчета получены в цветовой форме (рис.3), каждому из цветов которой соответствовало определенное числовое значение напряжения по Мизесу, выраженное в МПа. Вывод результатов прочностного расчета возможен в анимационный ролик, что позволяет осуществить просмотр динамики изменения напряжений и дает возможность при неизменной схеме нагружения добиваться улучшения картины напряжений, внося изменения в геометрию деталей редуктора, т.е. оптимизировать конструкцию и обеспечить надежность его работы.

Литература

1. Кавецкий Г.Д. Оборудование для производства пластмасс. - М.: Химия, 1986. 224 с.
2. Лашков В.А. и др. Трехмерное проектирование и инженерный анализ элементов конического редуктора в системе Autodesk Inventor // Вестник технологического университета. 2020. Т.23. №5. С.94-97.

ПРОТОЧНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР НА ОСНОВЕ
МАКРОПОРИСТЫХ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ КРИОГЕЛЕЙ ДЛЯ
ОКИСЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

Смагулова*И.А., Акбаева* Д.Н., Бакирова* Б.С., Татыханова** Г.С.,
Кудайбергенов** С., Шахворостов** А.В.

**Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан*

***Институт полимерных материалов и технологий, г. Алматы, Казахстан*

E-mail: smagulova.ia@gmail.com

Алифатические спирты (этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол) окислялись каталазой, инкапсулированной в сильно заряженных криогелях полиамфолита, полученных из анионного мономера - натриевой соли 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты. (AMPS) и катионный мономер - (3-акриламидопропил) триметиламмоний хлорид (APTAC). Макропористые полиамфолитные криогели, содержащие различные количества каталазы, были синтезированы в условиях криополимеризации *in situ* при мольном соотношении мономеров [APTAC]: [AMPS] = 75:25 моль / моль в присутствии 10 мол.% Сшивающего агента - N, N-метиленбисакриламида. (MBAА). Каталитическое окисление алифатических спиртов проводили в водном растворе в модельном проточном каталитическом реакторе при расходе смеси субстрата и пероксида водорода 3-6 мл · мин⁻¹. Хроматографический анализ и спектроскопический анализ хроматографии показывают, что алифатические спирты превращаются в соответствующие альдегиды и кетоны с выходами 85-99% при комнатной температуре и атмосферном давлении. СЭМ-изображения инкапсулированной в криогель каталазы до и после нескольких циклических реакций окисления показывают полное различие в морфологии криогеля из-за изменения морфологии матрицы криогеля. На основе общепринятых подходов предложен механизм окисления алифатических спиртов амфотерной инкапсулированной в криогель каталазой.