

**Секция  
ТЕХНОЛОГИИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Студ. В.В. Кугач; студ. М.Д. Карасёва;  
магистрант Ю.А. Степанович  
Науч. рук. ст. преп. А.О. Шруббок  
(кафедра нефтегазопереработки и нефтехимии, БГТУ)

## **ИЗУЧЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ КОМБИНИРОВАННОГО МОДИФИКАТОРА**

Для улучшения надежности и долговечности дорожных покрытий все чаще в качестве вяжущих применяют модифицированные битумы. В качестве модификаторов нефтяных битумов используют различные полимерные добавки, например, сополимеры типа стирол-бутадиен-стирол, полиэтилен, полипропилен и т.п. Однако их применение ограничено их высокой стоимостью и нестабильностью получаемых полимерно-битумных вяжущих. Поэтому поиск новых комбинированных полимерных модификаторов для получения битумно-полимерных вяжущих с улучшенными свойствами является важной и актуальной задачей для нефтеперерабатывающей промышленности.

Сополимеры бутадиена и стирола (СБС) – наиболее зарекомендовавший себя модификатор для дорожного битума, в смеси с которым он образуют высокоэластичную структуру. Введение в битум 2,5–6,0 мас. % СБС в качестве полимерной добавки повышает температуру размягчения и морозостойкость битумов, придает органическому вяжущему высокую эластичность, что повышает теплостойкость и сдвигоустойчивость дорожного покрытия.

В ранее проведенных исследованиях получены данные об эффективности полимерной добавки KRATON D-1101 AS на основе сополимеров бутадиена и стирола (СБС) [1]. Установлено, что использование модификатора в виде порошка облегчает процесс приготовления полимерно-битумного вяжущего, однако высокая стоимость KRATON D-1101 AS препятствует широкому распространению данного модификатора в дорожном строительстве.

В качестве отходов полимерных производств, которые могут быть использованы как эффективные модификаторы нефтяных битумов, хорошо зарекомендовал себя низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) – отход производства полиэтилена высокого давления [2]. Применение такой добавки как компонента модификатора для нефтяных битумов позволит обеспечить требуемые эксплуатационные характеристики полимерно-битумных вяжущих и сократить себестоимость их производства.

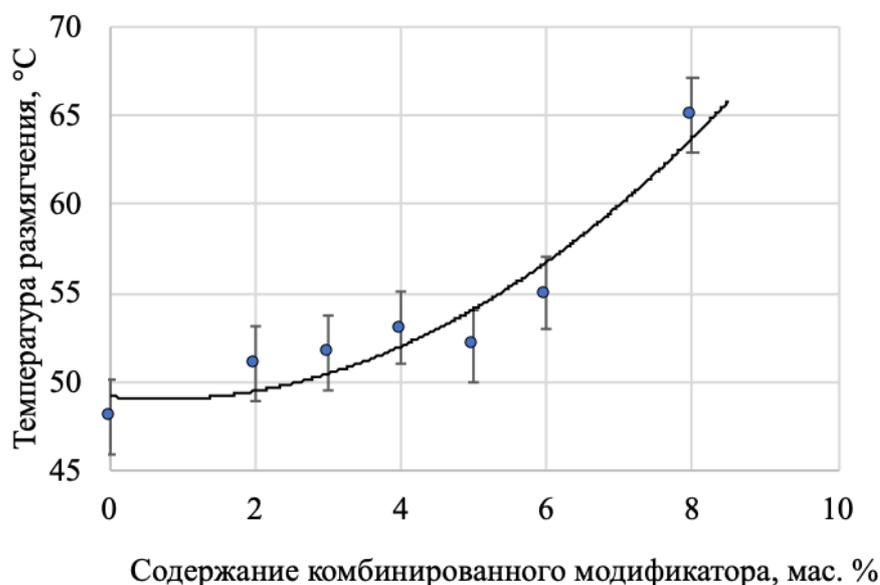
В связи с вышеизложенным, цель данной работы – разработка комбинированного модификатора на основе сополимеров бутадиена и стирола и отходов полимерных производств, применение которого позволит обеспечить высокие эксплуатационные характеристики получаемого полимерно-битумного вяжущего и сократить затраты на полимерный модификатор.

В качестве нефтяного битума для модификации использовали битум марки БНД 70/100, произведенный РУП «Нефтебитумный завод», Республика Беларусь. Для обеспечения требуемых вязкостно-эластичных свойств комбинированного модификатора и равномерного распределения полимерной добавки в качестве пластификатора использовали вакуумный дистиллят ВД-3.

Приготовление комбинированного модификатора осуществляли следующим образом: в разогретый до 180°C вакуумный дистиллят ВД-3 при перемешивании вводили НМПЭ до достижения однородной массы, в которую затем при интенсивном перемешивании вводили KRATON D-1101 AS. Соотношение компонентов модификатора НМПЭ : KRATON D-1101 AS : ВД-3 составляло 2 : 2 : 1. После достижения однородности смеси, полученный модификатор перемешивали в течение 1 часа, затем оставляли для набухания полимера. Приготовленный таким образом комбинированный модификатор представляет собой однородную воскообразную массу, хорошо растворимую в нефтяном битуме. Для получения полимерно-битумного вяжущего в нагретый до 160–180°C нефтяной битум вводили полученный модификатор в количестве 2–10 мас. % при интенсивном перемешивании. Для всех полученных образцов полимерно-битумных вяжущих определяли следующие качественные показатели: индекс пенетрации, температура размягчения по методу кольца и шара, пенетрация, температура хрупкости по Фраасу.

Согласно полученным экспериментальным данным с увеличением количества комбинированного модификатора в нефтяном битуме полимерно-битумные вяжущие возрастают температура размягчения и индекс пенетрации, снижаются пенетрация и температура хрупкости. На рисунке представлена зависимость изменения температуры размягчения от количества введенного модификатора.

Увеличение температуры размягчения свидетельствует о структурирующем действии разработанного комбинированного модификатора и увеличение теплостойкости полимерно-битумных вяжущих. Так, введение 8 мас. % приводит к увеличению температуры размягчения на 17°C, снижение пенетрации на 26×0,1 мм, а температуры хрупкости на 6°C.



**Рисунок 1 – Зависимость температуры размягчения полимерно-битумного вяжущего от количества введенного модификатора**

Таким образом, установлено, что полимерно-битумные вяжущие, полученные смешением нефтяного битума и комбинированного модификатора, характеризуются улучшенными эксплуатационными свойствами: низкой температурой хрупкости и пенетрации, высокой температурой размягчения. Применение в качестве одного из компонентов модификатора отходов полимерных производств позволяет значительно сократить себестоимость получаемого модификатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карасева, М. Д. Особенности получения битумов, модифицированных линейным блок-сополимером стирола и бутадиена / М. Д. Карасева, В. В. Кугач, В. О. Юрченко // тез. докл. XIII студенческой науч.-практ. конф. факультета технологии органических веществ «Наука – шаг в будущее», 4–5 декабря 2019 г., Минск. – Минск : БГТУ, факультет ТОВ, 2019. – С. 14.
2. Степанович, Ю. А. Использование отходов полимеров в производстве окисленных битумов / Ю. А. Степанович, Б. Ж. Хаппи Вако, А. О. Шрубок // Труды БГТУ. - 2019. - № 1 (217). – С. 72–76.

Магистрант О.А. Ушева; студ. В.И. Жолнеркевич  
 Науч. рук. проф. Е.И. Грушова  
 (кафедра нефтегазопереработки и нефтехимии, БГТУ)

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОЭКСТРАГЕНТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСКИ НЕФТЯНЫХ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Удовлетворение возрастающих требований к качеству смазочных материалов обуславливает необходимость совершенствования существующих и создание новых технологических процессов производства масел, поиск и применение более эффективных присадок, растворителей. Например, во многих странах происходит постепенный переход с фенола, как растворителя, на N-метилпирролидон. Такая замена объясняется меньшей токсичностью последнего и возможностью увеличения отбора рафинатов – целевых продуктов селективной очистки масел.

Перспективным направлением улучшения эффективности работы установок селективной очистки также является использование малых количеств модифицирующих добавок (соэкстрагентов) к растворителю. Известно, что такой способ воздействия на растворитель любой природы может повлиять на выход и качество рафината [1,2].

В данной работе представлены результаты очистки высоковязкого вакуумного дистиллята ВД-4 от нежелательных низкоиндексных компонентов (смола, полициклических ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, гетеросодержащих соединений). В качестве экстрагентов использовали N-метилпирролидон и системы на его основе содержащие в качестве соэкстрагента: метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), изопропиловый спирт (ИПС), тетраэтиленгликоль (ТэтраЭГ).

Основные свойства сырья представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Основные свойства вакуумного дистиллята**

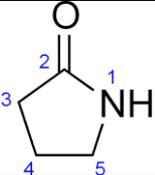
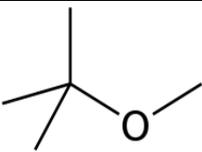
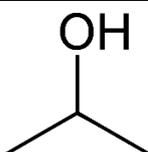
Показатели	ВД-4
1	2
Фракционный состав:	
температура выкипания 5%, °С	не менее 440
температура выкипания 95%, °С	не более 560
Температура вспышки (в открытом тигле), °С	270
Показатель преломления, $n_D^{50}$	1.5023

Продолжение таблицы 1

1	2
Плотность, кг/м <sup>3</sup> при 50 °С	933,4
Вязкость $\eta^t$ , (м <sup>2</sup> /с) × 10 <sup>6</sup> при:	
50 °С	47.57
60 °С	90.15
70 °С	137.95

Основные свойства селективного растворителя и соэкстрагентов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные свойства N-МП, МТБЭ, ИПС, ТетраЭГ

Показатель	N-МП	МТБЭ	ИПС	ТетраЭГ
Структурная формула				
Плотность, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1.027	0.740	0.7851	1.125
Показатель преломления, $n_D^{20}$	1.4690	1.3690	1.3776	1.4577
Температура кипения, °С	204	55.2	82.4	328
Дипольный момент	4.1	1.36	1.66	-

Экстракцию проводили при 50°С, кратности растворителя к сырью равной 3:1. Выделение рафината и экстракта из их растворов с экстрагентом осуществляли согласно [3]. Количество вводимого соэкстрагента составляло 3мас. %.

Подготовка экстракционной системы осуществлялась следующими способами:

1. Раздельно перемешивали ВД-4 и растворитель при температуре экстракции в течение 15 минут, далее их сливали в экстрактор (термостатированная делительная воронка) и проводили селективную очистку путем перемешивания системы в течение 30 минут (опыт 1);

2. К разогретому ВД-4 добавляли соэкстрагент, перемешивали систему при температуре экстракции, а затем смесь сливали в экстрактор к растворителю и перемешивали ее в течение 30 минут (опыты 3,5,7);

3. В разогретое до 50°C сырье вводили селективный растворитель и соэкстрагент, и систему перемешивали в течении 30 минут (опыты 2,4,6,8).

Рафинаты, полученные по указанным экстракциям, анализировали (определяли выход, показатель преломления, вязкостно-температурную характеристику), исследовали структурно-групповой состав полученных рафинатов методом ИК-спектроскопии. Результаты селективной очистки представлены в таблице 3.

**Таблица 3 – Показатели селективной очистки**

№ опыта	Наименование	Выход рафината мас. %	$n_D^{50}$	$\rho^{50}$	$\rho^{70}$	$\rho^{50} / \rho^{70}$
1	(ВД-4+ $\tau$ )+N-МП	63.34	1.4840	76.30	31.55	2.33
2	ВД-4+N-МП	52.84	1.4850	76.30	31.55	2.42
3	(ВД-4+МТБЭ+ $\tau$ )+N-МП	53.57	1.4850	86.01	32.06	2.68
4	ВД4+(МТБЭ+N-МП)	52.35	1.4845	86.03	32.21	2.67
5	(ВД-4+ИПС+ $\tau$ )+N-МП	50.35	1.4870	90.58	31.18	2.91
6	ВД4+(ИПС+N-МП)	50.31	1.4870	90.44	31.15	2.90
7	(ВД-4+ТэтраЭГ+ $\tau$ )+N-МП	61.06	1.4875	78.47	28.02	2.80
8	ВД4+(ТэтраЭГ+N-МП)	57.80	1.4870	66.55	30.22	2.20

Согласно данным представленным в таблице способ подготовки экстракционной системы к процессу селективной очистки влияет на показатели процесса. Предварительная гомогенизация вакуумного дистиллята позволяет увеличить выход рафината почти на 10% для экстракции N-метилпирролидоном (опыты 1 и 2), на 1,2% для растворителя N-МП+МТБЭ, если предварительно сырье перемешивают с соэкстрагентом (опыты 3 и 4), и на 3% если используем соэкстрагент ТэтраЭГ (опыты 7 и 8) и этот прием практически не влияет на процесс при использовании растворителя N-МП+ИПС (опыты 5 и 6). Способ подготовки не влияет существенно на вязкостно-температурную характеристику получаемых рафинатов, но при этом в опытах 1 и 2, а также 3 и 4 наблюдается различие в показателях преломления рафинатов, которое уменьшается и вообще не наблюдается при переходе к системе, где используются соэкстрагенты.

По-видимому, гомогенизация исходного сырья и смеси сырья и экстрагента, состоящего из объемных молекул (ТетраЭГ, МТБЭ), позволяет частично разрушить сложные структурные единицы исходной нефтяной дисперсной системы и за счет этого интенсифицировать взаимодействия растворителя с низкоиндексными компонентами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Грушова Е.И. Влияние природы сырья на эффективность селективной очистки масляных фракций N-метилпирролидоном, содержащим соэкстрагент / Е.И. Грушова [и др.] // Труды БГТУ. Сер.4. Химия и технология органических веществ. –Минск, 2006. –Вып. XIV, с.39–41.

2. Грушова Е.И. Применение соэкстрагентов для интенсификации селективной очистки масляных дистиллятов фенолом/ Е.И. Грушова, А.И. Юсевич // Материалы научно-практической конференции нефтегазопереработка и нефтехимия-2007. Уфа 22-25 мая, 2007г.: научная статья. // Ассоциация нефтепереработчиков и нефтехимиков, ОАО “Уфанефтехим”, ГУП “Институт нефтепереработки РБ”, -Уфа, 2007. –с.121–122.

3. Грушова Е.И., Юсевич А.И. Применение добавок химических соединений для интенсификации процессов экстракции, флотации, адсорбции. – Минск: БГТУ, 2006. – 182 с.

УДК 547.234.1

Студ. А.С. Калейник, А.Л. Пережогина  
Науч. рук.: зав. кафедрой С.Г. Михалёнок;  
проф. В. С. Безбородов; ассист. А. С. Орёл  
(кафедра органической химии, БГТУ)

### **АДАПТАЦИЯ СИНТЕЗОВ АРИЛГИДРАЗИНОВ НА ОСНОВЕ АНИЛИНОВ В ЛАБОРАТОРНОМ ПРАКТИКУМЕ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

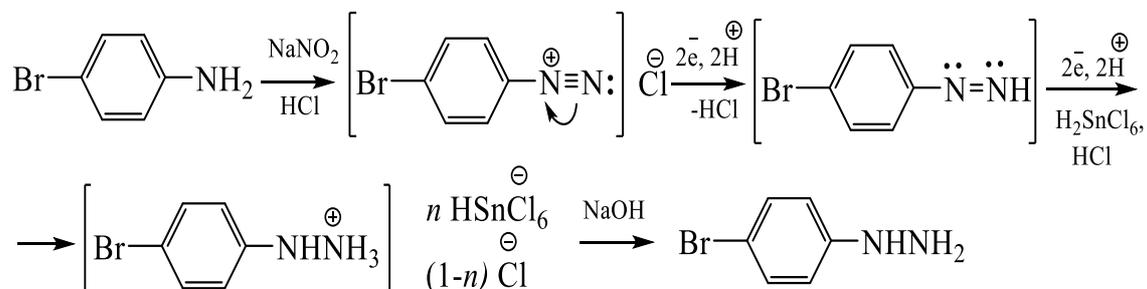
Фенилгидразины являются важными реактивами для идентификации альдегидов, кетонов, сахаров, применяются также в синтезе индолов по Фишеру. В промышленности их часто используют в значительных количествах для синтеза производных пиразолона, которые применяются в качестве лекарств или являются компонентами в производстве красителей.

Первичные арилгидразины и несимметричные диарилгидразины являются известными реактивами для идентификации карбонильной группы. Особенно часто в качестве такого реагента применяется фенилгидразин и его замещенные аналоги. Будучи производным гидра-

зина, фенилгидразин является сильным восстановителем; он применяется для синтеза многих веществ, имеющих промышленное значение; его используют для получения антипирина и его производных, а также для получения целого ряда красителей и производных индола.

Восстановление солей арендиазония является одним из основных методов получения арилгидразинов. Для восстановления солей диазония обычно применяют мягкие восстановители, например, сульфит натрия, цинк в кислой среде, хлорид олова(II). Более сильные восстановители могут приводить к расщеплению связи N–N или к отщеплению азота от остатка ароматического соединения. Наиболее часто для получения арилгидразинов применяют восстановление сульфитом натрия и хлоридом олова(II).

Метод восстановления солей арендиазония, разработанный Мейером в 1883 году, основан на применении хлорида олова(II) в кислой среде. Восстановление диазогруппы протекает через последовательное присоединение двух пар электронов и протонов и приводит к образованию соли фенилгидразина. Поскольку реакцию проводят в избытке соляной кислоты, в реакционной смеси образуется гексахлороловянная кислота. Это приводит к тому, что образующийся фенилгидразин выделяется в виде смеси солей (гидрогексахлорстанната и гидрохлорида). После выделения полученного комплекса его разрушают действием избытка щелочи и выделяют свободное основание – фенилгидразин [1].



Данная методика является менее предпочтительной при проведении синтеза в лабораторных условиях, так как олово, выделяющееся в виде станната, имеет тенденцию связывать целевой продукт с образованием трудноразделимой смеси. Данный факт приводит к необходимости включения дополнительных процедур очистки и разделения, и выходы в таковом случае не являются удовлетворительными.

Более предпочтительной является методика восстановления сульфитно-бисульфитной смесью, предложенная Э. Фишером в 1875 г. При действии сульфитов щелочных металлов на арилдиазониевые соли в нейтральной или щелочной среде сначала образуются ди-

азосульфонаты ( $R-N=N-SO_3Na$ ), которые далее восстанавливаются. При этом они переходят в соли арилгидразинсульфокислот, сульфогруппа которых отщепляется при нагревании с разбавленной серной кислотой [2].

Модификация метода была осуществлена с целью уменьшения затрат реагентов и упрощения технологической схемы. Методика восстановления по Фишеру подразумевает приготовление сульфитно-бисульфитной смеси на месте, избавляя от необходимости стандартизировать коммерчески доступный раствор бисульфита натрия. Однако было обнаружено, что использование свежеприготовленного насыщенного раствора сульфита натрия эквивалентно и даже превосходит по эффективности более трудоёмкую процедуру приготовления сульфитно-бисульфитной смеси посредством барботажа сернистого газа через раствор гидроксида натрия. Данный шаг позволяет сократить время, затрачиваемое на процесс получения  $SO_2$ , расход реагентов и избежать стадии стандартизации раствора в случае использования бисульфита.

В качестве модельных соединений были выбраны незамещённый и бромзамещённый анилина. Диазотирование производилось в каждом случае по стандартной лабораторной методике с учётом различной растворимости исходных веществ в соляной кислоте. 4-Броманилин требуется растворять переосаждением во избежание образования крупнодисперсных образований. Температура реакционной смеси строго выдерживалась в диапазоне от  $-5^\circ C$  до  $0^\circ C$  при помощи охлаждающей смеси (лёд с хлоридом натрия). Для диазотирования 4-броманилина использовался двухкратный избыток нитрита натрия для более полного превращения субстрата. Восстановление производилось насыщенным раствором сульфита натрия, охлаждённого до  $5^\circ C$ . Выходы гидрохлорида фенилгидразина составили 58% и 91% при использовании оригинальной и модифицированной методик, соответственно. Выходы гидрохлорида 4-бромфенилгидразина составили 66% и 69%, соответственно.

**Таблица 1 – Условия проведения реакции диазотирования**

Исходное вещество	Количество $NaNO_2$ на 1 моль субстрата, моль	Время осуществления реакции, мин	Температурный интервал проведения реакции, $^\circ C$
Анилин	1	15	минус 5 – 0
4-Броманилин	2	25	минус 5 – 0

**Таблица 2 – Количественные характеристики эффективности использования различных методик восстановления солей диазония**

Исходное вещество	Выход при использовании данного восстанавливающего агента, %		
	хлорид олова (II)	сульфитно-бисульфитная смесь	коммерчески поставляемый сульфит натрия
Анилин	–	58	91
4-Броманилин	48	66	69

Синтезы по модифицированной методике были осуществлены в том же хронологическом порядке, в котором и перечислены выше, анализ изменения значений выходов позволяет сделать вывод о необходимости тщательного соблюдения условий хранения сульфита натрия. Методом ТСХ во всех случаях было подтверждено наличие индивидуального вещества.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis and biological evaluation of new 5-benzylated 4-oxo-3,4-dihydro-5H-pyridazino[4,5-b]indoles as PI3K $\alpha$  inhibitors / A. Bruel [et al.] // Eur. J. of Med. Chem. – 2012 – Vol. 57. – P. 225–233.
2. G. H. Coleman. Phenylhydrazine // Org. Synth. – 1922 – Vol. 2. – P. 71.

УДК 547.759.32

Студ. А.С. Калейник, А.Л. Пережогина  
 Науч. рук.: зав. кафедрой С.Г. Михалёнок;  
 проф. В. С. Безбородов; асп. А. И. Савельев  
 (кафедра органической химии, БГТУ)

#### СИНТЕЗ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЁННЫХ КАРБАЗОЛОНОВ

Химические превращения гетероциклических соединений является одним из наиболее перспективных направлений научных исследований в области органической химии. Одним из наиболее распространённых классов гетероциклических соединений являются алкалоиды, содержащие в своей структуре индольный фрагмент. Алкалоиды индольного ряда находят широкое применение в медицине. Так, структурно схожие с серотонином, также содержащим индольный фрагмент в молекуле, триптамины могут взаимодействовать с серотониновыми рецепторами, являясь по отношению к ним как агонистами, так и антагонистами. Селективное ингибирование обратного захвата серотонина (СИОЗС), к примеру, является основным фармакологиче-

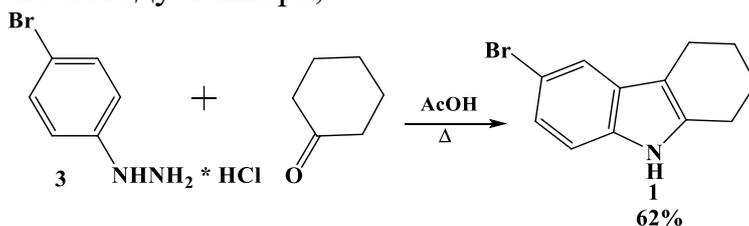
ским эффектом антидепрессантов нового поколения, некоторые из которых содержат в своей структуре индольный фрагмент [1].

Галогенсодержащие алкалоиды индольного ряда обладают наиболее широким распространением в природе и являются метаболитами многих микроорганизмов. Препараты, полученные путём химической модификации галоалкалоидов, обладают анальгетическим, миорелаксантным и гипотензивным эффектами. Ярким примером галогенсодержащих алкалоидов, имеющих карбазольный фрагмент в своей структуре, являются 2,7-дибром-9*H*-карбазол, 3,6-дииод-9*H*-карбазол, 6-хлор-3-метокси-2-метил-1-фенил-9*H*-карбазол, выделенные соответственно из микроорганизмов *Kyrtuthrix maculans* и *Huella caespitosa* [2].

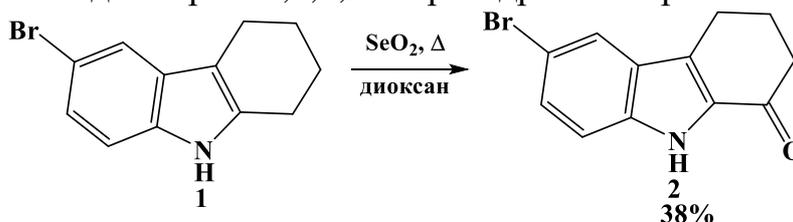
С целью улучшения потенциальных фармакологических свойств гетероциклических соединений, содержащих индольный фрагмент в своей структуре, является целесообразной функционализация, открывающая новые возможности для дальнейших химических превращений, например, дальнейшей циклизации с участием функциональных групп соединения. Среди возможных превращений стоит упомянуть *N*-эпоксидирование, *N*-ацетилирование и оксигенирование.

В данной работе таковой функционализацией являлось оксигенирование замещённого карбазола в положение 2. В качестве модельного соединения был выбран бромзамещённый тетрагидрокарбазол **1**. 6-Бром-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-он **2** был получен из соответствующего арилгидразина **3** в два этапа:

1) получение 6-бром 2,3,4,5-тетрагидро-1*H*-карбазола **1** из арилгидразина **3** по методу Фишера;



2) аллильное окисление полученного 6-бром 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола **1** до 6-бром-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-она **2**.



Методика синтеза замещённых индолов по Фишеру была предложена в 1883 г. Химизм реакции заключается в присоединении арил-

гидразина к карбонильному соединению с последующей внутримолекулярной конденсацией образующегося арилгидразона в присутствии кислоты. Таким образом является возможным получение различным образом замещённых индолов, кроме самого индола. Преимущества данной методики получения замещённых карбазолов заключаются в использовании простых и доступных реагентов и простой технологической схеме процесса [3].

Аллильное окисление полученного таким образом карбазола **1** является селективным процессом, на выходе дающим один продукт, а не смесь оксигенированных форм карбазола. Селективность процесса обуславливается преимущественной атакой по более нуклеофильному концу двойной связи. Выпадающий в осадок побочный неорганический продукт легко отделяется от реакционной смеси, что является существенным преимуществом использования диоксида селена как окисляющего агента [4].

Синтез бромзамещённого карбазола был осуществлён по нижеописанной методике. В качестве исходного вещества был использован 4-бромфенилгидразин-гидрохлорид **2**. К раствору исходного вещества в уксусной кислоте при умеренном кипении прикапали циклогексанон, растворённый в уксусной кислоте. Кипение поддерживали в течение 1 ч, после чего в реакционную смесь добавили уксусную кислоту и воду. Выпавший при охлаждении до комнатной температуры осадок отфильтровали и промыли сначала уксусной кислотой, затем водой до нейтральной реакции. Подбором временного интервала для процесса кипения было определено оптимальное время проведения реакции, ведущее к максимизации выхода продукта и его наибольшей чистоте. Увеличение времени может приводить к осмолению реакционной смеси и значительному уменьшению выхода карбазола, а также к необходимости включать в технологическую схему процесса дополнительные процедуры очистки.

Окисление осуществляли посредством кипячения 6-бром-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола **1** с 1,2-кратным избытком по сравнению со стехиометрическим количеством диоксида селена в значительном избытке безводного диоксана (мольное соотношение субстрат/SeO<sub>2</sub>/диоксан: 1:1,2:195,5). Минимальное время кипячения составило 1 ч, после чего течение реакции и полнота превращения исходного вещества определялись методом ТСХ. По окончании проведения реакции реакционную смесь охладили, отфильтровывали на фильтре Шотта от осадка селена и упарили на роторном испарителе. При необходимости осадок, образывавшийся после отгонки растворителя, подвергался разделению на компоненты методом колоночной хроматографии.

В результате проделанной работы было получено индивидуальное соединение, строение которого подтвердилось методами ТСХ и ЯМР-спектроскопии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дембицкий, В. М. Природные хлорсодержащие алкалоиды / В. М. Дембицкий, Г. А. Толстиков // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2001. – Т. 9, вып. 2. – С. 169–181.
2. Lee, S.-C. Maculalactone L and three halogenated carbazole alkaloids from *Kyrtuthrix maculans* / S.-C. Lee, G.A. Williams, G. D. Brown // *Phytochemistry*. – 1999. – Vol. 52, № 3. – P. 537–540.
3. Fischer, E. Ueber die Hydrazine der Brenztraubensäure/ E. Fischer // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1883. – Bd 16, № 2. – P. 2241–2245.
4. Młochowski, J. Developments in Synthetic Application of Selenium(IV) Oxide and Organoselenium Compounds as Oxygen Donors and Oxygen-Transfer Agents / J. Młochowski, H. Wójtowicz-Młochowska // *Molecules*. – 2015. – Vol.20, № 6. – P. 10205–10243.

УДК 621.792

Студ. Е.С. Запольская  
Науч. рук. проф. Э.Т. Крутько  
(кафедра полимерных композиционных материалов, БГТУ)

### **УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6**

Синтетические полимеры известны лишь на протяжении последних 100 лет и являются наиболее молодой группой материалов. Наряду с такими традиционными материалами, как металл, дерево или керамика, полимеры прочно заняли свое место во всех сферах промышленного производства и повседневной жизни [1].

В настоящее время активно исследуются и широко используются полимерные композиционные материалы. Особый интерес представляют двух- и многокомпонентные полимерные смеси и сплавы. При получении таких полимерных материалов имеется потенциальная возможность сочетать привлекательные качества каждого компонента смеси в конечном продукте. На формирование полезных свойств смесей влияют такие характеристики, как природа дисперсной и дисперсионной фаз, объемное соотношение этих фаз, размеры и распределения по размерам частиц дисперсной фазы, межфазное взаимодействие. Большое внимание исследователи уделяют процессам получе-

ния материалов, при которых химические реакции протекают в ходе смешения компонентов [2].

При реакционном смешении расширяются возможности регулирования параметров фазовой структуры многокомпонентных полимерных материалов. Технология реакционного смешения полимеров открывает не только новые возможности для использования уже имеющихся полимерных продуктов, она позволяет также с меньшими затратами получать смеси, синтез которых другими методами был бы экономически невыгоден. Используя методы органической химии и реакционное смешение, из небольшого числа промышленных полимеров можно получить разнообразные модифицированные высокомолекулярные вещества и полимерные смеси [3, 4].

Общемировой годовой объем производства инженерных пластмасс в 2007 году составил 100-150 тысяч тонн, в 2010 – 120-175 тысяч тонн. Средние темпы ежегодного прироста потребления данных материалов составляют 5-8 %. Главной причиной этому является тот факт, что важнейшими областями применения инженерных пластмасс являются отрасли промышленности, относящиеся к базовым в большинстве развитых стран – транспортное машиностроение, электроника и электротехника, промышленное машиностроение, строительство.

К важнейшим типам конструкционных термопластов относится всего шесть типов полимеров: полиамиды, поликарбонаты, полиацетали, термопластичные насыщенные полиэферы (полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полибутилентерефталат (ПБТ)) и пластики, обладающие повышенной теплостойкостью.

Полиамид 6, который крупнотоннажно производится на ОАО «Гроднохимволокно» (Республика Беларусь) гидролитической полимеризацией капролактама, представляет собой весьма перспективное базовое сырье для создания широкой гаммы марок полимерных материалов разнообразного технического назначения. Причиной этому является уникальный комплекс свойств полиамидов и композиционных материалов на их основе, обусловленный особенностями их физико-химической структуры.

Отличие предлагаемой в данной работе технологии производства композиционных материалов на основе полиамида 6 от существующей на «Заводе Химволокно» филиале «ОАО Гродноазот» состоит в том, что в качестве вещества, повышающего огнестойкость полиамидной композиции, используется меламинафосфорная кислота, для улучшения механических свойств получаемого материала используется добавка бис-малеинимида, синтезированного низкотемпературной поликонденсацией эквимольных количеств 4,4'-диаминодифенилметана с малеиновым ангидридом в полярном апротонном

растворителе (диметилформаиде) с последующей химической циклодегидратацией образующейся бис-амидокислоты в имидизирующей смеси в присутствии борсодержащего катализатора химической имидизации. Борсодержащий катализатор - эфир борной кислоты (ЭБК) получали одностадийным синтезом – нагреванием борной кислоты с пирокатехином и гидроксисоединениями при температуре 70 – 80° С в среде бензола с одновременной отгонкой образующейся воды в виде гетероазетропа. Структура ЭБК доказана данными ИК, ПМР спектроскопии и элементного анализа. Полиамидную композицию получали путем механического смешивания компонентов в лопастном смесителе до получения однородной консистенции. Полученная полиамидная композиция перерабатывается на двухшнековом экструдере, который содержит секционный корпус с размещенными в нем шнеками, которые могут вращаться в противоположных направлениях.

Применяемые усовершенствования позволяют изготавливать трудновоспламеняемую композицию на основе полиамида-6 без применения галогенсодержащих ингибиторов воспламенения, которые могут выделять ядовитые вещества. Помимо этого, использование меламинфосфорной кислоты позволяет обеспечить композиции наивысшую степень стойкости к горению. Используемый модификатор – бис-малеинимид позволяет повысить механические характеристики и термическую стойкость получаемого полимерного материала [5]. Использование конструкции двухшнекового экструдера вместо одношнекового позволяет повысить качество переработки материала за счет интенсификации воздействия сжимающих усилий, которые вызывают многократные деформации расплава, и расширить технологические возможности основного оборудования по переработке полиамида 6.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы / О. В. Ершова [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4–1. – С. 14–18.
2. Современные технологии производства изделий из композиционных материалов / Е. А. Чернышов, А. Д. Романов // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 2. – С. 46–51.
3. Композиционные материалы с использованием бора в авиастроении / Р. А. Туранов // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 8–2. – С. 230–231.
4. Магомадова, Р. А. Влияние наполнителя на физико-механические свойства полимеров / Р. А. Магомадова // Химия, физи-

ка, биология: теоретические и прикладные исследования: сборник статей по материалам 15–17 международной научно-практической конференции, Москва, ноябрь 2018 г. – № 10-11(9). – М.: Изд. «Интернаука», 2018. – С. 32–36.

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

УДК 667.633.26

Студ. М.С. Третьякова, Н.М. Семенович,  
В.В. Кочерга, А.В. Карпицкая  
Науч. рук. доц. А.И. Глоба

(кафедра полимерных композиционных материалов, БГТУ)

## **ОТВЕРЖДЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОВМЕЩЕННЫХ ВОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ ИЗОЦИАНАТНЫМИ ОТВЕРДИТЕЛЯМИ**

Двухкомпонентные адгезионные материалы на основе водных полимерных дисперсий, гидроксилсодержащих полимеров и изоцианатных отвердителей используются для склеивания деревянных изделий. Особенностью таких материалов является то, что при формировании адгезионного шва происходит образование уретановых связей при взаимодействии изоцианатных отвердителей с совмещенными (гибридными) дисперсиями, в которых один из пленкообразующих компонентов обладает высокой реакционной способностью. Это дает возможность получать материалы, которые отвечают широкому диапазону требований, сочетающих высокую твердость, эластичность и хорошую атмосферостойкость и стойкость к органическим растворителям.

Однако, несмотря на большое количество работ [1, 2], посвященных исследованию материалов на основе дисперсий гидроксилсодержащих полимеров и изоцианатов, еще недостаточно изучено влияние состава композиции, вида изоцианата и времени выдержки композиции перед нанесением на реологические характеристики, процесс отверждения и формирования покрытия. Обоснованный выбор состава композиции необходим для получения полимерных адгезивов с заданным комплексом свойств. Этим и определяется актуальность исследования.

Цель работы заключалась в установлении зависимости степени отверждения гидроксилсодержащих водно-дисперсионных пленкообразующих систем от их природы и концентрации изоцианатного отвердителя.

В качестве объектов исследования использовались следующие гибридные водно-дисперсионные пленкообразователи:

- смесь сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) и поливиниловый спирт (ПВС);
- смесь поливинилацетата (ПВА) с ПВС;
- смесь стиролакриловой дисперсии (САД) с ПВС.

Поливиниловый спирт использовали в виде 15%-ного водного раствора в массовом соотношении с другими пленкообразующими водными полимерными дисперсиями 2,1:1. Для достижения требуемой вязкости наполненных композиций, составляющей 6000–8000 Па·с, использовали ПВС двух марок, различающихся молекулярной массой.

Изоцианатный отвердитель вводили в гибридные водно-дисперсионные системы в следующих концентрациях: 3,1 мас.%; 6,2 мас.%; 9,3 мас.%; 12,4 мас.%.

После приготовления составов и нанесения покрытий на фторопластовые пластины, образцы выдерживали в течении суток и определили их степень отверждения по содержанию в пленке гель-золь фракции [3].

Данный метод основан на способности растворимой части пленки вымываться растворителем и заключается в количественном определении золь-фракции, не связанной в полимерную сетку. Для точности определения использовали не менее трех патронов на каждый образец. После заполнения пленкой и запечатывания патронов, их помещали в экстракционный сосуд, присоединенный к обратному холодильнику и колбе, содержащей в качестве растворителя ацетон. Экстракцию проводили на водяной бане при температуре 56 °С в течении 4 часов после чего экстрактор охлаждали, патроны сушили в термостате при 80 °С до постоянной массы. После первого экстрагирования патроны вновь помещали в аппарат Сокслета и проводили повторную экстракцию до установления постоянной массы всех исследуемых образцов. Содержание золь-фракции Z (в %) вычисляется по формуле:

$$Z = \frac{G_0 - G_4}{a} \cdot 100\%,$$

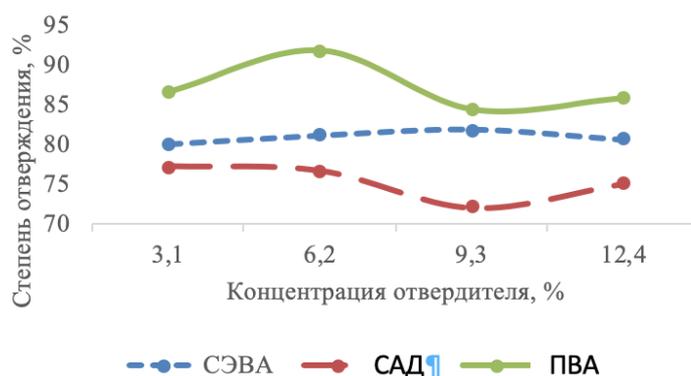
где  $G_0$  – масса патрона с навеской пленки до экстракции;  $G_4$  – масса патрона с навеской после экстракции в течении 4-х часов;  $a$  – навеска пленки, г;

Содержание гель-фракции  $G$  определяли по разности между 100% и величиной  $Z$ .

Для изучения влияния взаимодействия гидроксилсодержащих групп пленкообразователя с изоцианатными группами отвердителя на степень отверждения покрытий был проведен опыт без содержания в композициях поливинилового спирта. Полученные значения степени отверждения в образцах, не содержащих ПВС, оказались существенно меньше, чем у гибридных водно-дисперсионных пленкообразующих систем. При этом данный показатель возрастал в ряду САД, СЭВА, ПВА.

Это свидетельствует о том, что формирование пространственной химической сетки в гибридной пленкообразующей системе происходит в основном за счет взаимодействия гидроксильных групп ПВС с изоцианатным отвердителем, хотя в небольшой степени отверждение происходит и за счет гидроксильных групп, содержащихся в водно-дисперсионных полимерах.

На рисунке представлена зависимость степени отверждения пленкообразующих водно-дисперсионных систем от концентрации отвердителя.



**Рисунок 1 – Зависимость степени отверждения пленкообразующих систем от концентрации изоцианатного отвердителя**

Таким образом на основании проведенных исследований установлено, что в процессе отверждения более высокое содержание гель-фракции соответствует композиции на основе ПВА дисперсии. Это связано с тем, что наряду с гидроксильными группами ПВС в реакции отверждения участвуют реакционноспособные группы ПВА, что обеспечивает более быстрое расходование изоцианатных групп в процессе отверждения композиции и более высокое содержание гель-фракции в покрытии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Потемкина Е. Б. Формирование покрытий из совмещенных водных дисперсий гидроксилсодержащих полиакрилатов и модифицированных изоцианатов. – Ярославль, 2013. – 25 с.
2. Кузнецов С. В. Пленкообразующие системы холодного отверждения на основе водорастворимых эпоксиэфирных олигомеров и исследование их свойств. – Ярославль, 2003. – 162 с.
3. Карякина М. И. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производств лакокрасочных материалов и покрытий: Учеб. пособие для техникумов. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 208 с.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПИГМЕНТИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ**

Широкое использование лакокрасочных покрытий, а также все возрастающие требования к их качеству, обуславливают необходимость получения материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Существует ряд способов и методов с использованием внешних воздействий, позволяющих формировать сплошные слои с требуемыми свойствами. Одним из перспективных методов улучшения эксплуатационных характеристик лакокрасочных материалов является модифицирование поверхностного слоя покрытий посредством облучения ионизирующим излучением, при воздействии которого вследствие радиационно-химических превращений, протекающих в облучаемой среде, возможно формирование пространственно-сшитых систем, регулировка молекулярно-массовых характеристик, формирование структур различной морфологии [1].

Целью данного исследования является разработка метода модификации структуры и свойств лакокрасочных покрытий ионизирующим излучением для формирования защитных слоев с повышенными эксплуатационными свойствами.

В качестве объектов исследования были выбраны лакокрасочные материалы на основе алкидных, меламино-алкидных, алкидно-стирольных, эпоксидных, акриловых пленкообразователей в виде растворов в органических растворителях и водных дисперсий. Выбранные пленкообразователи характеризуются принципиально различными свойствами, процесс пленкообразования происходит по различной схеме. Эпоксидная эмаль и алкидные олигомеры являются термореактивными материалами, формирование покрытия происходит за счет физического процесса удаления растворителя и за счет химических реакций отверждения. В алкидных и меламино-алкидных полимеров отверждение идет за счет реакций поликонденсации, для алкидно-стирольного олигомера характерны реакции окислительной полимеризации, а для эпоксидного олигомера отверждение идет за счет его взаимодействия с отвердителем аминного типа. Таким образом, все это процессы протекают с образованием химических связей и приводят к образованию простран-

ственной сетчатой структуры пленкообразователя. Водно-дисперсионная акриловая краска в качестве пленкообразователя содержит термопластичный полимер и пленкообразование происходит за счет испарения водной среды и коалесценции частиц дисперсной фазы при естественных условиях.

Для исследования влияния активных наполнителей на свойства покрытий были приготовлены смеси с различным их содержанием – от 3 до 30 мас.%. В качестве активных наполнителей ЛКМ исследовали полые стеклянные микросферы. Эти добавки имеют твердость, сопоставимую с большинством минеральных наполнителей, при этом значительно увеличивают объем и снижают плотность материала [3]. Для установления равномерности распределения активного наполнителя объеме лакокрасочного материала и изучения морфологии поверхности покрытий на его основе были сделаны микрофотографии с использованием растрового электронного микроскопа LEO 1455VP. Установлено, что выбранный способ введения микросфер обеспечивает равномерное их распределение в объеме лакокрасочного материала. Увеличение концентрации микросфер в ЛКМ приводит к росту шероховатости в виду увеличения количества включенных микросфер в матрицу покрытия. Среднее арифметическое количество микросфер на единицу площади поверхности покрытия при 5 %-м содержании наполнителя составляет  $4,0 \cdot 10^3/\text{мм}^2$ , а при 10 %-м –  $7,6 \cdot 10^3/\text{мм}^2$ .

Анализа экспериментальных данных по определению физико-механических свойств модифицированной двухкомпонентной эпоксидной лакокрасочной системы стеклянными полыми микросферами позволил сделать вывод, что добавление микросфер положительно сказывается на времени высыхания покрытий (снижается на 11–13 мин), их влагопоглощении (уменьшается на 20–65%), твердости (увеличивается на 10–15%), укрывистости (расход материала понижается 30–40%), и, в то же время, повышается условная вязкость ЛКМ, массовая доля нелетучих веществ и снижая блеск покрытия. Оптимальной концентрацией является добавление 10 масс. % микросфер марки Qsel-6048. Для алкидных лакокрасочных материалов твердость увеличивается в 1,6 раза, сохраняется прочность при ударе (50 см) и адгезия (1 балл) при содержании 5 мас.% данного наполнителя. При анализе свойств водно-дисперсионной акриловой краски, модифицированной стеклянными микросферами Qsel-6048 установлено, что микросферы позволяют увеличить твердость покрытий практически в два раза при сохранении высокой адгезии и прочности при ударе покрытия. Кроме того, введе-

ние 20 мас.% стеклянных микросфер позволяет снизить время высыхания покрытия на 25 мин.

В таблице 1 представлены свойства лаковых покрытий до и после облучения жестким ультрафиолетом.

**Таблица 1 – Свойства лаковых покрытий до и после облучения ультрафиолетовым излучением**

Лак	Твердость*, отн. ед.		Прочность при ударе*, см	
	До облучения	После облучения	До облучения	После облучения
ГФ-01	0,47	0,52	60	80
ПФ-060	0,22	0,26	55	80
МЛ-0136	0,53	0,53	85	75
МЛ-0159	0,27	0,27	65	90
Хим-алкид 40/60	0,20	0,20	65	90

Примечание: измерение твердости и прочности при ударе проводили спустя две недели после облучения.

Для облучения покрытий ультрафиолетовым излучением была использована эксимерная лампа на основе газовой смеси брома, излучающей ультрафиолетовое излучение с длиной волны 207 нм. Плотность мощности излучения КBr-лампы составляла не менее 5 мВт/см<sup>2</sup>. Из таблицы видно, что для алкидных лаковых покрытий твердость после облучения несколько увеличилась, в то время как для меламино-алкидных и стирол-алкидного олигомера не изменилась. Прочность при ударе возросла практически для всех образцов, что свидетельствует об увеличении пластичности облученных покрытий.

В таблице 2 представлены результаты по измерению твердости по Виккерсу для пигментированных наполненных покрытий на основе ПФ-115 до облучения УФ-излучением и после УФ-облучения в течение 30 минут. Измерение твердости после облучения осуществляли как сразу после облучения, так и спустя сутки.

Измерение твердости по Виккерсу проводили на цифровом твердомере KASON 59-HV (ГОСТ 2999) с плавным возрастанием нагрузки до необходимого значения, которое поддерживали в течении 10 с; расстояние между центром отпечатка и краем образца (и краем соседнего отпечатка) было не менее 2,5 длины диагонали отпечатка; испытание проводились при температуре 19 С.

**Таблица 2 – Твердость по Виккерсу до и после УФ-облучения**

Измерения проводили	Твердость по Виккерсу, МПа					
	ПФ 0%	ПФ 3%	ПФ 5%	ПФ 10%	ПФ 20%	ПФ 30%
до облучения	6,4	8,5	7,4	8,7	13,7	15,5
сразу после облучения	4,3	5,6	6,0	6,6	9,7	12,1
спустя сутки после облучения	7,1	8,5	9,1	10,8	15,3	17,4

Из результатов видно, что сразу после облучения твердость существенно уменьшается, в то время как спустя сутки и более она возрастает, достигая значений, превышающих начальные. Такое изменение свойств, возможно, связано с деструктивными процессами на начальном этапе под действием излучения большой энергии, и с последующим образованием более развитой пространственно-сшитой структуры за счет взаимодействия образовавшихся под действием УФ-излучения активных радикалов. Этот эффект наиболее ярко проявляется для ЛКМ на основе алкидного олигомера, содержащего в своем строении неперекрещенные связи в жирнокислотных остатках растительных масел, которые являются наиболее чувствительными к УФ-излучению.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая модификация пленкообразующих веществ: учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько, А. И. Глоба. – Минск: БГТУ, 2012. – 381 с.
2. Нефедов Н.И., Семенова Л.В. УФ-отверждаемые лаковые покрытия / Нефедов Н.И., Семенова Л.В // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – Вып.11. –С. 69–71.
3. Покрытие, наполненное полыми микросферами, предотвращающее обледенение поверхностей различных изделий: пат.2349618 РФ, МПК С 09 D 5/02 С 09 К 3/18/ В.С. Беляев; – №2006144125/04; заявл. 13.12.2006; опубл. 20.03.2009 // – В.С. Беляев. – 2009 – С.9.

Студ. А.С. Даниленко, Д.Г. Марач  
Науч. рук. ст. преп. Л.А. Ленартович  
(кафедра полимерных композиционных материалов)

## **СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ**

Применение полимерных материалов в различных областях жизни требует от них устойчивости к воздействию повышенных температур в присутствии кислорода воздуха, УФ-излучению, улучшенных деформационно-прочностных, диэлектрических, фрикционных и иных свойств. Для этих целей разработан целый ряд функциональных добавок, таких как стабилизаторы, наполнители, скользящие, процессинговые и другие добавки. Совместное использование в композициях таких добавок может приводить как к синергическим, так и антагонистическим эффектам или без видимых эффектов взаимодействия. Данный факт должен быть учтен при составлении рецептур полимерных композиций с целью получения материалов с наилучшим комплексом свойств, а также предупреждения возможного перерасхода дорогостоящих добавок. Важнейшим направлением исследований является изучение влияния компонентов ПКМ на устойчивость к различным видам деструкции как при их использовании в отдельности, так и при совместном введении.

Целью данной работы было изучение совместного влияния различных функциональных добавок на изменение свойств композиций на основе полиамида-6 под влиянием повышенной температуры. В ходе исследований определено изменение деформационно-прочностных свойств композиций, водопоглощение, плотность и твердость по Шору Д, а также расчетные значения энергии активации термоокислительной деструкции. Для модификации ПА-6 применяли следующие функциональные добавки: суперконцентрат мелонаполненный EFPP 1001 E-Filler, скользящая добавка ADDITIVE AX 5540, антистатическая добавка Cromex AE 50025, скользящая добавка ADDITIVE DL 5644, антиблокирующая добавка AB 50035, концентрат пигмента Реалпакс 10030.

Одним из наиболее чувствительных показателей, характеризующим изменение свойств композиций в результате теплового старения, является относительное удлинение при разрыве. В таблице представлены результаты, полученные в результате испытаний после старения в течение 24 ч при температурах  $135\pm 2$ ,  $100\pm 2$  и  $80\pm 2^\circ\text{C}$ .

**Таблица 1 – Значения относительного удлинения при разрыве композиций ПА-6**

Композиция	Значение $\epsilon$ , %			
	25°C	80 °C (24 ч)	100 °C (24 ч)	135 °C (24 ч)
ПА6	407,6	106,4	88,8	6,83
ПА6 + мел 10%	261,87	55,3	52,45	3,35
ПА6 + АВ 50035 2%	256,9	50,4	48,5	3,5
ПА6 + реалпакс 10030 1%	321,33	47,82	44,0	7,75
ПА6 + cromex 2%	436,63	172,2	155,8	36,85
ПА6 + DL 5644 2%	561,8	152,7	104,5	3,95
ПА6 + АХ 5540 2%	499,8	182,8	166,63	4,95
ПА6 + Hostanox 0.3%	435,8	89,8	-	36,0
ПА6 + Hostanox 0.3% + АВ 50035 2%	109,73	58,2	53,15	41,87
ПА6 + Hostanox 0.3% + DL 5644 2%	452,6	34,8	117,5	25,1
ПА6 + Hostanox 0.3% + ре-алпакс 10030 1%	257,23	83,8	80,5	42,93
ПА6 + Hostanox 0.3% + cromex 2%	381	59,4	51,4	43,25
ПА6 + Hostanox 0.3% + мел 10%	164,13	40,43	34,63	19,5
ПА6 + Hostanox 0.3% + АХ 5540 2%	348	57,4	48,77	38,5

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение функциональных добавок даже в относительно небольшом количестве 1-2% масс. приводит к значительному изменению относительного удлинения при разрыве. При введении 10% масс. мела и 2% масс. антиблока наблюдается снижение  $\epsilon$  на 36 и 37% соответственно. Использование таких добавок как cromex, DL 5644 и АХ 5540 приводит к обратному эффекту, относительное удлинение возрастает. Очевидно, введение органических добавок значительно меньшей молекулярной массы, чем полимер, выполняющих роль пластификатора, уменьшает взаимодействие между сегментами макромолекул, облегчая их движение относительно друг друга. Конформационные переходы макромолекул из свернутого в вытянутое состояние под действием приложенной внешней нагрузки происходят гораздо легче, и как результат, наблюдается увеличение относительного удлинения при разрыве.

Из таблицы видно, что в ПА-6 под действием повышенной температуры интенсивно протекают процессы деструкции. При воздействии температуры 80°C в течение 24 ч происходит падение значений  $\epsilon$  на 73%, коэффициент термостабильности ( $K_T$ ) составляет 26. При повышении

температуры старения до 100°C происходит снижение относительного удлинения,  $K_T$  снижается до 21,3. При температуре 135°C происходит активное развитие процессов деструкции,  $K_T$  составляет менее 2. Воздействие повышенной температуры также приводит к снижению относительного удлинения при разрыве и для композиций, содержащих функциональные добавки. Однако, менее интенсивно протекает процесс старения для композиций ПА-6 с stomex, для них коэффициент термостабильности остается на уровне 46,5 и 8,4 соответственно. Следует отметить, что для всех исследуемых композиций наблюдается снижение значений удлинения при разрыве с повышением температуры старения, т.к. при повышении температуры происходит повышение скорости протекания процессов термоокислительной деструкции.

В случае применения для ПА-6 Hostanox в концентрации 0,3% масс. наблюдается выраженный стабилизирующий эффект. Так, после старения при температуре 135°C в течение 24 ч значения удлинения для стабилизированной композиции в 5,4 р выше, чем для композиции без стабилизатора. Для композиций ПА-6 с добавками АВ 50035, реалпакс, stomex и АХ 5540 наблюдается стабилизирующий эффект. Для добавки реалпакс обнаруживается синергетический эффект при совместном использовании со стабилизатором. Так, для нестабилизированной композиции ПА-6+ Реалпакс 1% масс. коэффициент термостабильности ( $K_T$ ) после старения при 100°C в течение 24 ч составляет всего лишь 13, что свидетельствует об интенсивном протекании деструктивных процессов. Использование стабилизатора Hostanox в концентрации 0,3% масс. приводит к повышению устойчивости к тепловому старению, значение  $K_T$  составляет 18. Для композиций ПА-6+ Hostanox 0,3% масс. + Реалпакс 1% масс. коэффициент термостабильности составляет 33, что свидетельствует о выраженном стабилизирующем синергетическом эффекте. Такая зависимость наблюдается и при увеличении температуры старения до 135°C при неизменной продолжительности старения.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии совместного использования функциональных добавок на устойчивость композиций полиамида-6 к воздействию повышенных температур.

Студ. Я.М. Прокопович  
Науч. рук. доц. Ж.С. Шашок  
(кафедра полимерных композиционных материалов, БГТУ)

## **СВОЙСТВА ШИННЫХ РЕЗИН, СОДЕРЖАЩИХ КОМБИНАЦИЮ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

Важным фактором, оказывающим влияние на эксплуатационные характеристики шин является теплообразование: Повышение температуры внутри шины приводит к ускорению старения резины, а также к снижению прочности между слоями резины внутри шины и снижению прочности самой резины. Теплообразование является значительной частью потерей механической энергии в шине (сопротивления качению, гистерезисные потери). Большее теплообразование означает, что в виде тепла рассеивается большее количество механической энергии и, как следствие, увеличивается потребление топлива, что также является важным фактором вследствие постоянного роста цен на углеводородное сырье [1].

Значительное влияние на теплообразование оказывают используемый в качестве полимерной основы эластомер, а также используемый наполнитель. Несмотря на то, что используемый в качестве наполнителя технический углерод обладает уникальным комплексом технологических и технических свойств, приводящих к тому, что он остается наиболее востребованным наполнителем, его введение значительно повышает теплообразование в резинах. Поэтому целесообразным является использование его в комбинации с другими наполнителями, снижающими теплообразование, такими как кремнекислотные наполнители [2].

Целью работы являлось исследование влияния рецептурных факторов на теплообразование в резинах подканавочного слоя шин. Одним из путей снижения теплообразования является частичная замена технического углерода на кремнекислотные наполнители с использованием агентов силанизации.

Объектами исследования являлись резиновые смеси подканавочного слоя и вулканизаты на их основе, содержащие различные системы наполнителей. Образцом сравнения была резиновая смесь с использованием 44,0 масс. ч. технического углерода марки N347.

Начальным этапом исследования являлось определение влияния типа и дозировки наполнителей на вязкость по Муни резиновых смесей (таблица 1). Специфику переработки каучуков и резиновых смесей определяют их вязкоупругие свойства, проявляющиеся в развитии вязкоэластических деформаций, нарастающих до максимума и реализующих

структурную релаксацию напряжений. Вязкость резиновой смеси определяется методом ротационной вискозиметрии [3].

**Таблица 1 – Результаты исследования вязкости по Муни исследуемых резиновых смесей**

Система наполнителей	Вязкость по Муни резиновой смеси, усл. ед.
44 мас. ч. N347	49
34 мас. ч. N347+10 мас. ч. Perkasil-408	44
24 мас. ч. N347+20 мас. ч. Perkasil-408	46
36 мас. ч. N330+10 мас. ч. Perkasil-408	43
38 мас. ч. N650+10 мас. ч. Perkasil-408	42

По результатам испытаний вязкости резиновых смесей выявлено, что замена технического углерода на кремнекислотный наполнитель приводит к снижению вязкости по Муни резиновых смесей от 3 усл. ед. Муни (для системы 24 мас. ч. N347+20 мас. ч. Perkasil-408) до 7 усл. ед. Муни (для системы 38 мас. ч. N650+10 мас. ч. Perkasil-408).

Несмотря на большую удельную поверхность кремнекислотного наполнителя по сравнению с техническим углеродом, он сообщает резиновым смесям меньшую вязкость. Это связано с тем, что поверхность частиц кремнекислоты сильно насыщена полярными группами. Полярная поверхность имеет меньшее сродство к неполярному каучуку, в результате чего снижается взаимодействие наполнитель-каучук, снижается доля связанного каучука и, как следствие, снижается вязкость [4]. Увеличение вязкости смеси с комбинацией 24 масс. ч. N347+20 масс. ч. Perkasil-408 по сравнению со смесью с использованием комбинации 34 масс. ч. N347+10 масс. ч. Perkasil-408 может быть связано с увеличением взаимодействия между частицами полярного наполнителя вследствие увеличения его содержания [2]. Замена технического углерода N347 на менее дисперсный N650 приводит к снижению вязкости из-за снижения площади поверхности взаимодействия каучук-наполнитель и, как следствие, снижения доли связанного каучука. При использовании менее структурного технического углерода N330 вместо N347 снижается вязкость резиновых смесей из-за снижения доли связанного каучука. Таким образом замена части технического углерода на кремнекислотный наполнитель приведет к улучшению перерабатываемости резиновых смесей.

В таблице 2 приведены результаты исследований по определению сопротивления качению, теплообразования по Гудричу, теплообразования при 70°C на приборе RPA2000 исследуемых эластомерных композиций.

**Таблица 2 – Результаты определения сопротивления качению, теплообразования по Гудричу и при 70°C эластомерных композиций**

Система наполнителей	Теплообразование по Гудричу ( $\Delta t$ ), °C	Теплообразование ( $tg\delta$ при 70°C)	Сопротивление качению ( $tg\delta$ при 60°C)
44 мас. ч. N347	27	0,31	0,035
34 мас. ч. N347+ 10 мас. ч. Perkasil-408	17	0,25	0,119
24 мас. ч. N347+ 20 мас. ч. Perkasil-408	20	0,26	0,061
36 мас. ч. N330+ 10 мас. ч. Perkasil-408	18	0,25	0,045
38 мас. ч. N650+ 10 мас. ч. Perkasil-408	18	0,17	0,056

По результатам испытаний на теплообразование выявлено, что замена части технического углерода на кремнекислотный наполнитель снижает теплообразование в резинах. Теплообразование по Гудричу для резин с исследуемыми комбинациями наполнителей ниже на 7–10°C по сравнению с использованием резин с 44 мас. ч. технического углерода марки N347. Теплообразование, измеренное на PPA2000, меньше на 0,05–0,14. Наименьшим теплообразованием по Гудричу обладают образцы с использованием комбинации 34 мас. ч. N347 + 10 мас. ч. Perkasil-408 ( $\Delta t=17^\circ\text{C}$ ). Наименьшим теплообразованием, измеренного на приборе PPA, обладают образцы с использованием комбинации 38 мас. ч. N650+10 мас. ч. Perkasil-408 ( $tg\delta_{70^\circ\text{C}}=0,17$ ). Снижение теплообразования и, как следствие, снижение температуры при динамических нагрузках окажет положительное влияние эксплуатационные характеристики изделия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дик, Дж.С. Как улучшить резиновые смеси. 1800 практических рекомендаций для решения проблем / Дж.С. Дик; пер. с англ. яз. 2-го изд. под ред. Смирнова Б.Л. – СПб.: ПОП «Профессия», 2016. – 352 с.
2. Mark, J.E. The Science and Technology of Rubber / ed. by J.E. Mark, V. Ergman, M.C. Roland. – Oxford: Academic Press, 2013 – 816 p.
3. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учебное пособие / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
4. Пичугин, А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин / А.М. Пичугин. – М.: НТЦ «НИИШП», 2008. – 383 с.

**ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
СО СТАБИЛИЗИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ**

Вулканизация – это комплекс физико-химических процессов, протекающих в резиновой смеси, основным из которых является сшивание макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в единую пространственную вулканизационную сетку. В результате вулканизации уменьшается пластичность резиновых смесей и постепенно увеличивается эластичность вулканизата, улучшаются его физико-механические свойства, сильно возрастают прочность при растяжении, относительное удлинение, морозостойкость, теплостойкость и др. [1].

Серную вулканизацию в присутствии ускорителей можно рассматривать как совокупность последовательных и параллельных каталитических реакций. Процесс начинается со взаимодействия серы, ускорителя и активаторов вулканизации с образованием действительного агента вулканизации (ДАВ). Скорость взаимодействия, образования ДАВ определяет длительность индукционного периода в начале вулканизации: чем он длительнее, тем лучше для переработки резиновых смесей. Далее ДАВ взаимодействует с макромолекулами каучука с образованием активных полисульфидных подвесок ускорителя. В результате взаимодействия активных подвесок между собой или с макромолекулами каучука образуются первичные поперечные химические связи, которые в дальнейшем могут подвергаться перегруппировкам, приводящим к уменьшению их сульфидности или полному разрушению. На окончательной стадии завершается формирование пространственной структуры резины [2–4].

Объектами исследований являлись модельные эластомерные композиции на основе синтетического полиизопренового каучука СКИ-3, в которые вводились стабилизирующие добавки на основе пространственно затрудненных амнофенолов в различных дозировках. Технология получения исследуемых стабилизирующих добавок полифункционального действия была разработана в лаборатории химии свободнорадикальных процессов учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем». Исследуемые аминафенольные добавки

различаются типом заместителя у аминогруппы. Данные добавки вводились в дозировках 0,5 и 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцом сравнения служили эластомерная композиция, не содержащая добавок, а также композиция с промышленным стабилизатором 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (ионол, ВНТ) в равноценных с исследуемыми добавками дозировках. Исследование кинетики вулканизации проводилось на реометре ODR2000 согласно ГОСТ 12535-84. При испытании на данном оборудовании эластомерный материал подвергается постоянным знакопеременным деформациям, что позволяет в процессе испытания получить кривую изменения не только пластоэластических свойств резиновой смеси, но и ее вулканизационные характеристики.

Определение кинетических параметров вулканизации позволяет оценить влияние различных ингредиентов на изменение свойств эластомерных композиций в процессе формирования их вулканизационной структуры. В таблице представлены результаты исследований кинетики вулканизации наполненных резиновых смесей на основе каучуков общего и специального назначения.

На основании полученных результатов определено, что резиновые смеси с ионолом и аминофенольными стабилизаторами характеризуются значительно меньшими значениями минимального крутящего момента по сравнению с базовой смесью без добавок. Так, значение  $ML$  для смеси без добавки составляет 2,83 дН·м, а для исследуемых смесей данный показатель равен 1,29–1,05 дН·м. При этом смеси с опытными добавками имеют значения вязкости по Муни до 18,6% меньше, чем у смеси с промышленным стабилизатором.

Момент при максимальной степени вулканизации  $MH$  используется для оценки свойств вулканизатов [5]. Известна корреляция между показателем  $MH$  и модулем при удлинении 300%, определенным обычным способом [5]. Выявлено, что максимальный крутящий момент для резиновых смесей с опытными добавками изменяется в пределах 11,04–12,86 дН·м, а для образцов сравнения данный показатель составляет  $MH = 11,88–12,31$  дН·м.

Определено, что применение аминофенольных стабилизаторов в ненаполненной резиновой смеси на основе СКИ-3 увеличивает время начала подвулканизации, характеризуемого показателем  $t_{s2}$ , до 8,8% по сравнению с образцом, содержащим промышленный стабилизатор ионол. Увеличение индукционного периода вулканизации обеспечивает более длительное нахождение резиновой смеси в начальный период вулканизации в вязкотекучем состоянии, что особенно важно при вулканизации многослойных резинотехнических изделий.

**Таблица 1 – Кинетика вулканизации ненаполненных резиновых смесей со стабилизирующими добавками**

Наименование добавки	Дозировка стабилизатора на 100 мас. ч. каучука, мас. ч.	<i>ML</i> , дН·м	<i>MH</i> , дН·м	<i>t<sub>s2</sub></i> , мин	<i>t<sub>90</sub></i> , мин	<i>Rh</i> , дН·м/мин	$\Delta S$ , дН
Без добавки	–	2,83	12,31	1,98	29,83	2,62	9,48
Ионол	0,5	1,23	12,01	2,90	26,49	4,04	10,78
	1,5	1,29	11,88	2,83	24,70	3,97	10,59
Стабилизатор 1	0,5	1,20	12,68	3,08	24,77	3,56	11,48
	1,5	1,05	11,86	2,81	29,00	3,25	10,81
Стабилизатор 2	0,5	1,16	11,43	3,03	30,83	3,25	10,27
	1,5	1,13	11,04	3,08	24,86	3,35	9,91
Примечания: <i>ML</i> – минимальный крутящий момент, дН·м. <i>MH</i> – максимальный крутящий момент, дН·м. <i>t<sub>s2</sub></i> – время, необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 ед., мин. <i>t<sub>90</sub></i> – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин. <i>Rh</i> – скорость вулканизации, дН·м/мин. $\Delta S$ – разность максимального и минимального крутящих моментов, дН·м.							

Время достижения оптимума вулканизации ( $t_{90}$ ) композиций с аминифенолами в зависимости от их дозировки изменяется в диапазоне 24,77–30,83 мин. При этом показатель  $t_{90}$  для образца без добавок составляет 29,83 мин, а для образцов с разным содержанием ионола – 24,70–26,49 мин. Следует отметить, что общая скорость вулканизации резиновых смесей с аминифенольными добавками до 19,6% меньше чем у образцов с промышленным стабилизатором. Можно предположить, что исследуемые стабилизаторы оказывают некоторое влияние на скорость отдельных элементарных стадий процесса вулканизации, что может приводить к изменению механизма на данных стадиях и общей скорости процесса образования поперечных химических связей.

Показатель разницы между максимальным и минимальным крутящим моментом  $\Delta S$  позволяет косвенно характеризовать плотность поперечной сшивки вулканизатов [5]. Установлено, что введение ионола в дозировках 0,5 и 1,5 мас. ч. в исследуемую резиновую смесь способствует повышению показателя плотности сшивания резин на 11,7–13,7% по сравнению с композицией без стабилизаторов. В случае аминифенольных производных наибольшее увеличение (на 21,1%) показателя  $\Delta S$  выявлено для резин со стабилизатором 1 в дозировке 0,5 мас.ч. Наименьшее изменение данного показателя определено для композиции, содержащей стабилизатор 2 в дозировке 1,5 мас. ч.

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных исследований установлено, что кинетические параметры вулканизации эластомерных композиций зависят от молекулярного строения и количественного содержания вводимых аминифенольных стабилизаторов. Выявлено, что введение опытных стабилизаторов в определенных дозировках в ненаполненные резиновые смеси на основе СКИ-3 приводит к увеличению индукционного периода и уменьшению оптимума вулканизации по сравнению с образцом без добавок, что позволит улучшить безопасность переработки резиновых смесей, увеличить производительность оборудования за счет сокращения энергозатрат при проведении процесса вулканизации. Изменения кинетических параметров вулканизации при использовании в составе ненаполненных эластомерных композиций на основе СКИ-3 стабилизирующих добавок, по-видимому, обусловлены их участием в образовании действительного агента вулканизации, дальнейшем формировании поперечных связей и плотности вулканизационной структуры резин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. – М.: НППА «Истек», 2009. – 500 с.
2. Шутилин Ю.Ф. Физикохимия полимеров. – Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 2012. – 838 с.
3. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров. – М.: Химия, 1981. – 367 с.
4. Heideman G., Datta R.N., Noordermeer J.W., van Baarle B. Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies // J. Appl. Polym. Sci. – 2005. – Vol. 95, No. 6. – P. 1388–1404.
5. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

## СИНТЕЗ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

В настоящее время в мире одной из самых обсуждаемых тем является экология. В нашей стране проблема экологии так же является очень важной и лакокрасочная промышленность не является исключением. Водно-дисперсионные лакокрасочные материалы являются одними из самых экологически чистых. А водные дисперсии акриловых полимеров не только экологически чистые, но и имеют широчайший спектр свойств из-за многообразия используемых при их синтезе мономеров.

Акриловые сополимеры в настоящее время производят в промышленности методом эмульсионной полимеризации в присутствии эмульгатора. Достоинствами этого метода являются: высокая молекулярная масса продукта, высокая степень превращения исходных мономеров (выше 99%), широкий спектр получаемых полимеров с требуемыми свойствами. Стоит выделить и недостатки: большое количество очищенной воды, требуемой для производства, а также то, что продукт загрязнён эмульгатором, что ухудшает конечные защитные свойства покрытий на основе данных полимеров.

Новым словом в получении акриловых сополимеров является метод эмульсионной полимеризации без эмульгатора. Главным отличием является то, что стабилизация в водной среде происходит за счёт групп мономеров, используемых при синтезе, а не за счёт эмульгатора. Водные дисперсии акриловых сополимеров являются весьма перспективными основами для ЛКМ, что обусловлено рядом причин. К ним можно отнести способность полиакрилатов отверждаться в широком интервале температур, одноупаковочность, требуемый комплекс защитных и декоративных свойств, длительный срок эксплуатации покрытий на их основе и разнообразие способов модификации, обуславливающей изменение свойств сополимеров. Метод безэмульгаторной эмульсионной полимеризации (БЭП) позволяет получать более прочные покрытия, в сравнении с покрытиями, получаемыми методом традиционной эмульсионной полимеризации. Это связано с отсутствием на поверхности частиц дисперсной фазы адсорбированного слоя из поверхностноактивных веществ (ПАВ), который препятствует полному взаимодействию между частицами дисперсии в процессе пленкообразования. В результате этого, формирующиеся при пленко-

образовании гексагональные частицы, состоящие из нелетучей части ЛКМ, не «забывают» прошлого состояния полимерных частиц. Такое состояние приводит к ухудшению качества защитной пленки. Таким образом, использование способа БЭП без применения ПАВ обеспечивает получение дисперсий пленкообразователей, обладающих лучшими защитными свойствами.

В ходе данной работы были проведена аналитическая работа по изучению свойств акриловых сополимеров, мономеров входящих в их состав. Для проведения синтеза в качестве основных мономеров были выбраны акриловая кислота, метилметакрилат, нитрил акриловой кислоты, метилметакрилат, бутилакрилат и стирол. Акриловая кислота и нитрил акриловой кислоты играют роль стабилизаторов. Бутилакрилат является основным мономером, обеспечивающим эластичность сополимера. Метилметакрилат и стирол придают жесткость сополимеру. В качестве инициатора использовался персульфат аммония, а для повышения степени конверсии вводился гидропероксид трет-бутила.

Было проведено 20 синтезов с различными рецептурами, которые представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Рецептуры, используемые в синтезе**

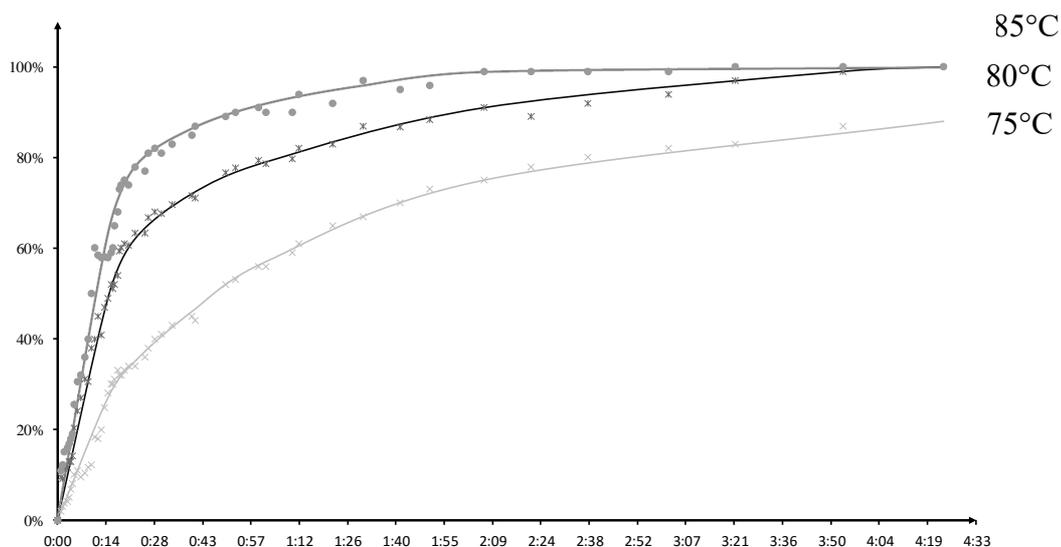
Синтез №	Массовое содержание, %							
	Вода	ММА	Ст	БА	АК	НАК	ПСА	ГПТБ
1	50	0,0	22,5	25,0	2,5	0,0	0,45	0,05
2	50	0,0	22,5	25,0	2,5	0,0	0,45	0,05
3	50	0,0	32,5	15,0	2,5	0,0	0,45	0,05
4	33	0,0	29,6	34,0	3,4	0,0	0,35	0,05
5	60	0,0	0,0	30,0	4,0	5,0	1,0	0,05
6	70	9,4	3,0	9,4	3,2	5,0	1,86	0,05
7	70	18,8	3,0	0,0	3,2	5,0	1,86	0,05
8	70	9,4	3,0	9,4	3,2	5,0	1,28	0,05
9	60	12,6	3,8	12,6	4,5	6,5	1,28	0,05
10	60	12,7	4,6	12,7	4,0	6,0	0,95	0,05
11	60	12,7	4,6	12,7	4,0	6,0	0,86	0,05
12	60	7,7	2,6	7,7	9,0	13,0	0,86	0,05
13	60	15,0	0,0	15,0	5,0	5,0	0,95	0,05
14	60	7,5	7,5	15,0	5,0	5,0	0,95	0,05
15	60	5,0	10,0	15,0	5,0	5,0	0,95	0,05
16	60	0,0	15,0	15,0	5,0	5,0	0,95	0,05
17	50	15,8	4,9	15,8	5,5	8,0	0,94	0,05

Для синтезируемых полимеров были рассчитаны теоретические значения температуры стеклования. Так же были получены практические значения. Эти значения приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Расчетные и практические значения температуры стеклования для синтезированных акриловых сополимеров**

№ синтеза	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	13,5	13,5	44,8	12,5	-3,2	41,8	105,3	41,8	41,5	41,1	31,7	63,6	31,6	31,7	31,8	53,1	32,1

С целью выяснения влияния условий синтеза на степень конверсии мономеров и продолжительность процесса эмульсионной полимеризации были проведены кинетические исследования. Их результаты отражены на рисунке 1.

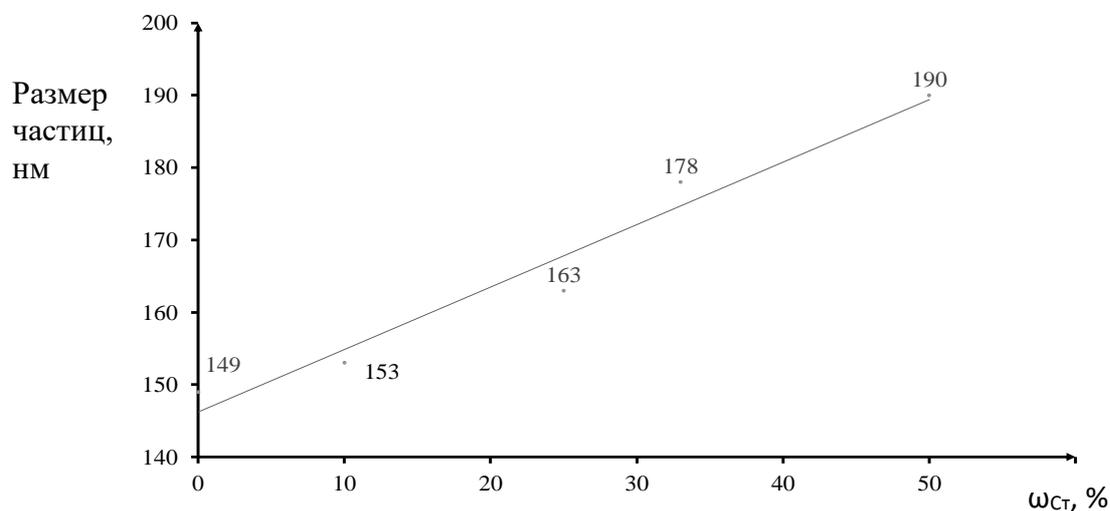


**Рисунок 1 – Кинетические кривые для процесса синтеза при проведении при температурах 75, 80 и 85°C**

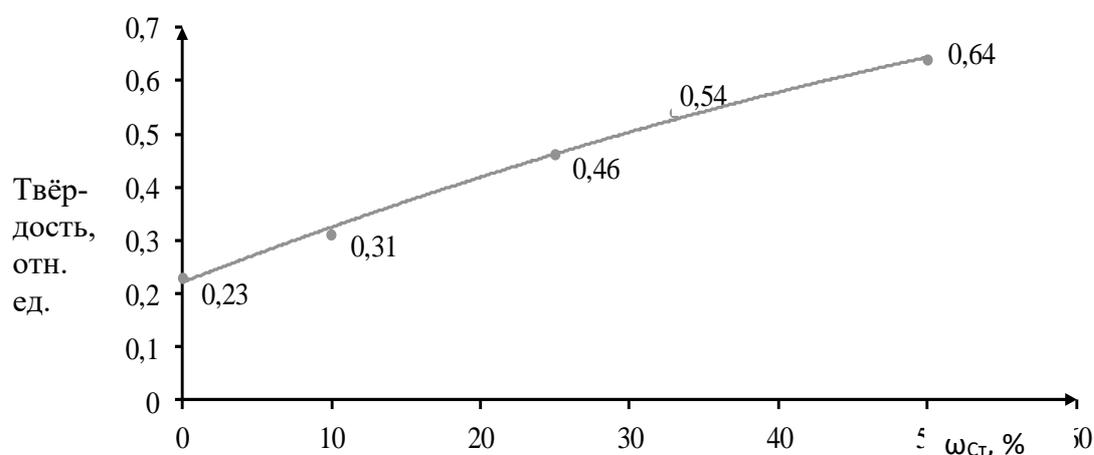
Таким образом, кинетические кривые эмульсионной полимеризации характеризуются наличием трех основных стадий: быстрое нарастание скорости, стационарная реакция, завершение процесса. Ход и продолжительность процесса зависят от индивидуальности мономеров и условий проведения реакции. В результате были выбраны время и температура проведения синтеза методом безэмульгаторной

эмульсионной полимеризации, при которой достигается степень конверсии более 99 %. Они составили 2 часа и 85°C.

Также было установлено влияние содержания стирола на свойства полученных дисперсий (рисунок 2, 3).



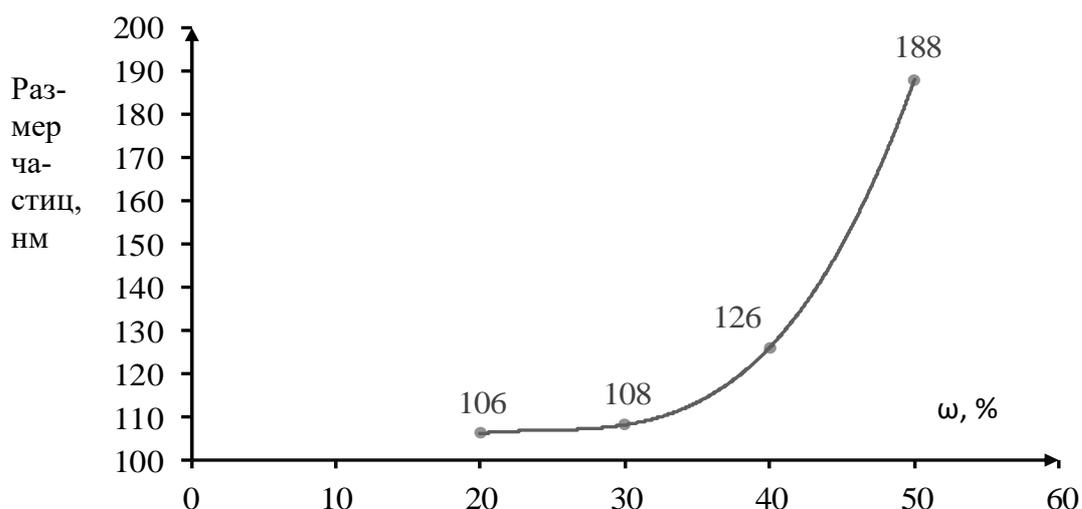
**Рисунок 2 – Зависимость размера частиц дисперсии от массовой доли стирола в составе исходных мономеров**



**Рисунок 3 – График зависимости твердости покрытий от массовой доли стирола в составе исходных мономеров**

При увеличении содержания стирола в составе сополимера повышался размер частиц дисперсии, а также увеличивалась твёрдость покрытия на её основе.

Также была получена зависимость между сухим остатком и размером частиц полиакрилового латекса.



**Рисунок 4 – Зависимость размеров частиц от величины сухого остатка дисперсии**

Из данного графика видно, что при увеличении сухого остатка размер частиц возрастает экспоненциально. Это также приводит к резкому повышению вязкости, что ограничивает возможность синтеза при более высоких значениях сухого остатка, так как нарушается стабильность всей системы.

Таким образом, разработан способ синтеза водной полиакриловой дисперсии по методу безэмульгаторной эмульсионной полимеризации, исследована кинетика этого процесса. Получены образцы водной дисперсии полиакриловых сополимеров, а также покрытий на их основе. Рассчитаны теоретические температуры стеклования сополимеров. На основе результатов исследований установлены зависимости изменения свойств дисперсий и покрытий на их основе от состава сополимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Казакова, Е. Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения / Е. Е. Казакова, О. Н. Скороходова. – 1-е изд. – Москва, 2003. – 136 с.
2. Асламазова Т. Р., Богданова С. В., Мовчан Т. Г. Основы создания экологически безопасной технологии синтеза латексов без использования эмульгаторов. Российский химический журнал. 1993. Т.37. №4. С. 112 – 114.

**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА  
НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ CaO – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Слоистый кобальтит кальция Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> является перспективной основой для разработки материалов р-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов (ТЭГ), предназначенных для эффективного преобразования высокопотенциального тепла в электрическую энергию [1]. Функциональные характеристики керамики Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> значительно хуже, чем для монокристаллических образцов, но могут быть улучшены за счет допирования Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> оксидами различных металлов [2], применением специальных методов синтеза и спекания керамики [3], а также путем создания в ней фазовой неоднородности [4].

В Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> фазовая неоднородность может быть создана добавлением к готовому материалу необходимой добавки в виде микро- и наночастиц, а также путем синтеза керамики состава, выходящего за пределы области гомогенности фазы Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>. В этом случае природа и содержание второй фазы определяются в соответствии с диаграммой состояния системы CaO – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, составом исходной композиции.

В данной работе изучены электротранспортные и термоэлектрические свойства фазово неоднородной керамики в системе CaO – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

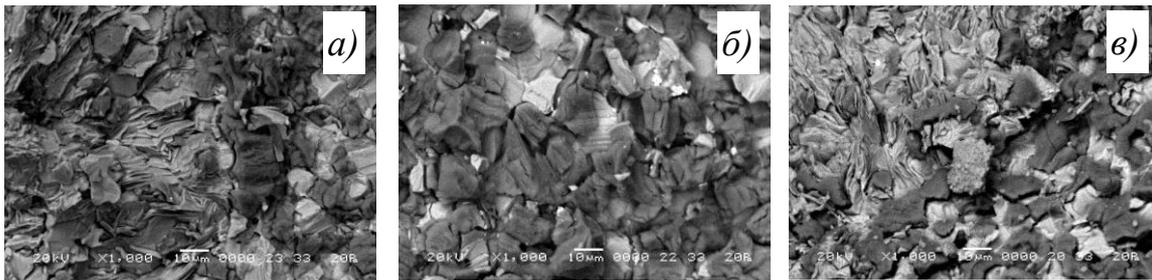
Материалы состава Ca<sub>3-x</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4-y</sub>O<sub>9+δ</sub> (x, y = 0, 0.2, 0.4, 0.6) синтезировали керамическим методом из CaCO<sub>3</sub> (ч.) и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ч.д.а.) при температуре 1173 К в течение 12 ч, затем подвергали спеканию при температуре выше температуры перитектоидного распада (1473 К в течение 12 ч) с последующим длительным низкотемпературным отжигом (973 К – 8ч, 1173 К – 36 ч). Фазовый состав полученных материалов контролировали при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК-Фурье микроскоп NICOLETiN10 (ThermoScientific, США)). Микроструктуру керамики исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM – 5610LV (Япония). Кажущуюся плотность спеченной керамики определяли по массе и геометрическим размерам образцов. Электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S)

материалов  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{O}_{9+\delta}$  исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К перпендикулярно оси прессования керамики по методике [5]. Значения фактора мощности рассчитывали по формуле  $P = S^2 \cdot \sigma$ .

Согласно данным РФА, основной фазой в синтезированных материалах  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{O}_{9+\delta}$  являлся слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , а в качестве примесной выступали  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  (для  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{O}_{9+\delta}$ ) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (для  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ), рефлексy которых, однако, были слабо выражены ввиду небольшого содержания, а также, вероятно, слабой окристаллизованности.

Кристаллиты основной фазы керамики –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  – имели характерную чешуйкообразную форму с размером «чешуек» 5–20 нм и преимущественно были ориентированы перпендикулярно оси прессования, что указывает на частичное текстурирование керамики (рис. 1).

Кажущаяся плотность керамики изменялась в пределах 3,73–4,13 г/см<sup>3</sup> (таблица) и уменьшалась при отклонении состава от квази-

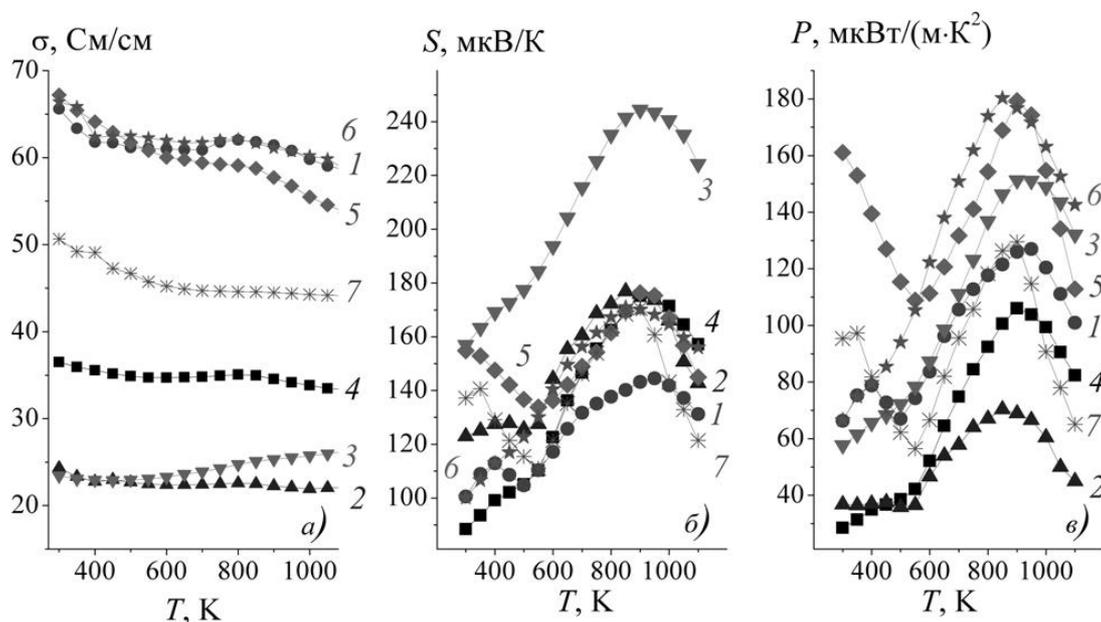


**Рисунок 1 – Электронные микрофотографии сколов керамики составов  $\text{Ca}_{2.4}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (а),  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (б),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.4}\text{O}_{9+\delta}$  (в)**

стехиометрического соотношения ( $\text{Ca}:\text{Co} = 3:4$ ), что указывает на ухудшение спекаемости керамики при создании в ней фазовой неоднородности.

Температурные зависимости электропроводности исследованных материалов носили слабо выраженный металлический характер ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ) (рис. 2, а), а значения их коэффициентов термо-ЭДС во всем исследованном интервале температур были положительными ( $S > 0$ ), из чего следует, что основными носителями заряда в них являются «дырки».

Значения электропроводности и коэффициента термо-ЭДС исследованной керамики немонотонно изменялись при изменении ее состава, при этом наибольшие значения  $\sigma$  наблюдали для образцов со-



**Рисунок 2 – Температурные зависимости удельной электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б), фактора мощности (в) керамики состава  $\text{Ca}_{2,4}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (1),  $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (2),  $\text{Ca}_{2,8}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (3),  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (4),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$  (5),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$  (6) и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_{9+\delta}$  (7)**

става  $\text{Ca}_{2,4}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$  (рис. 2, а), а коэффициента термо-ЭДС – для керамики  $\text{Ca}_{2,8}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (рис. 2, б).

**Таблица 1 – Значения кажущейся плотности ( $\rho$ ), удельной электропроводности ( $\sigma_{1000}$ ), коэффициента термо-ЭДС ( $S_{1000}$ ) и фактора мощности ( $P_{1000}$ ) керамики**

Образец	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{1000}$ , См/см	$S_{1000}$ , мкВ/К	$P_{1000}$ , мкВт/(м·К <sup>2</sup> )
$\text{Ca}_{2,4}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	3,98	59,8	142	120
$\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	3,84	21,9	166	60,4
$\text{Ca}_{2,8}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	3,73	25,7	241	149
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	4,13	33,8	171	99,3
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$	3,77	55,5	167	155
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$	3,89	60,2	165	163
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_{9+\delta}$	3,84	44,3	143	90,7

Сложный ход концентрационных зависимостей электротранспортных свойств изученных в работе материалов  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{O}_{9+\delta}$  обусловлен тем, что эти свойства зависят

не только от химического и фазового состава керамики, но и, в значительной степени, от особенностей ее микроструктуры (распределения частиц примесной и основной фазы по размерам и объему керамики, преимущественной ориентации частиц, природы и характера межзеренных границ и т.д.).

Значения фактора мощности керамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-y}\text{O}_{9+\delta}$  также немонотонно изменялись при изменении ее состава и температуры (рис. 2, в), при этом наибольшие значения  $P$  демонстрирует керамика состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$  – 179 и 180 мкВт/(м·К<sup>2</sup>) соответственно вблизи 850–900 К, что в 1,7 раза больше, чем для керамики квазистехиометричного состава (106 мкВт/(м·К<sup>2</sup>) при 900 К).

Полученные нами результаты, хорошо согласуясь с результатами работы [4], указывают на то, что создание в керамике на основе слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  фазовой неоднородности позволяет существенно улучшить ее функциональные (термоэлектрические) характеристики.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» (задание 1.55).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута / И.В. Мацукевич [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2015. – Т. 88. – Вып. 8. – С. 1117–1123.
2. Чижова, Е.А. Термоэлектрическая керамика на основе слоистого кобальтита кальция с добавками оксидов тяжелых и переходных металлов / Е.А. Чижова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2019. – № 9. – С. 13–17.
3. Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials / M.-G. Kang [et al.] // Acta Materialia. – 2014. – V. 73. – P. 251–258.
4. Klyndyuk, A. Thermoelectric Properties of Inhomogeneous Ceramics Based on the Layered Calcium Cobaltate / A. Klyndyuk, E. Chizhova, I. Matsukevich, E. Tugova // Universal Journal of Materials Science. – 2019. – Vol. 7. – N4. – P. 43–53.
5. Клындюк, А.И. Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$  ( $M$  – Ti–Zn, Mo, W, Pb, Bi) / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // Неорган. матер. – 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 1025–1031.

Студ. С.А. Дашкевич  
Науч. рук. доц. В.В. Носников  
(кафедра лесных культур и почвоведения, БГТУ);  
ст. науч. сотр. Е.П. Шишаков  
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИНОНПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ВСХОЖЕСТЬ И ЭНЕРГИЮ ПРОРАСТАНИЯ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ**

Современное развитие лесного хозяйства невозможно представить без адекватной ростостимулирующей поддержки. Соответствующие препараты активно внедряются многие десятилетия, и процесс антропогенного воздействия на ускорение растительного онтогенеза прогрессирует из года в год, пройдя путь от первых примитивных удобрений до сложных полифункциональных составов со способностью к реструктуризации, и полимерных агентов, в узлах пространственной матрицы которых дополнительные витаминно-минеральные комплексы не только прочно удерживаются, но и способны к оптимальной дозации исходя из условий окружающей среды.

Хинонполикарбонные кислоты – это органические соединения, выделяемые из продукта крупномасштабного деревообрабатывающего цикла: лигноцеллюлозного сырья. Различные лигнинные производные представляют собой не что иное, как побочный отход процесса химической переработки древесной щепы, целевым же продуктом которого является целлюлоза. При химической переработке древесины хвойных пород в процессе варки выделяется порядка 25–30% целлюло-лигнина, при переработке лиственных пород – чуть меньше, около 21–23%. Гидролизный, сульфатный и бисульфитный (в зависимости от способа и условий обработки древесины), – лигнин является сырьевой базой поистине «перпетууммобильной», т. к. по площади распространения на нашей планете он занимает лидирующие позиции, уступая лишь целлюлозе – органическому соединению №1 биосферы Земли. Находя свое применение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства (гранулированные корма для скота, связующие для древесностружечных плит, вспомогательная добавка к цементу, керамическая промышленность, эмульгаторы и стабилизаторы для эмульсий, удобрения и т.д.), лигносодержащие продукты представляют собой перспективный источник эффективных препаратов ростостимулирующего действия, что на данный момент уже подтверждено изысканиями японских ученых (патент 3033825, 1986 г.), американ-

ских (патент 4571254, 1986 г.), французских (заявка 2565965, 1985 г.), немецких (заявка 19757028, 2000 г.), а также российских (патент 2154942, 1999 г.) и белорусских ученых (патент 970345, 2000 г.).

Новые росторегулирующие биопрепараты, имеющие в своей основе природный целлолигнин, нетоксичны, экологически безопасны и, что немало важно, экономически выгодны, т. к. представляют собой побочные продукты целевого крупнотоннажного деревообрабатывающего производства.

В настоящем исследовании оценивалась возможность использования хинонполикарбоновых кислот (ХПКК) в качестве ростостимулирующего препарата при проращивании семян сосны обыкновенной. Эксперимент проводили по ГОСТ 13056.6-75.

На первом этапе готовили растворы ХПКК с заданной концентрацией, которая составляла:

- 0,05% ХПКК (вариант I);
- 0,50% ХПКК (вариант II);
- 0,10% ХПКК (вариант III);
- 0,70% ХПКК (вариант IV);
- 0,80% ХПКК (вариант V).

На втором этапе семена сосны обыкновенной обрабатывали растворами ХПКК в приведенной выше концентрации, при этом все варианты опыта подвергались замачиванию на 6, 10, 14 и 18 часов соответственно. В качестве контрольного образца было выбрано замачивание семян в дистиллированной воде с аналогичными временными интервалами.

Всхожесть и энергию прорастания семян сосны обыкновенной для каждой серии эксперимента определяли проращиванием на аппарате RUMED и вычисляли как среднее значение результатов 4 проб для каждого из вариантов, в то числе, контрольного. Все образцы были продезинфицированы в растворе  $KMnO_4$ , подсушены до состояния сыпучести и уложены на фильтровальную бумагу с помощью счетчика-раскладчика в количестве 100 шт. Началом проращивания считали день, следующий за днем раскладки на проращиватель, а окончанием – 14 день учета всхожести. Учет проводили, начиная с 3 дня по 7 день, ежедневно; далее – на 10 и 14 сут. проращивания соответственно. Нормально проросшие семена, т. е. семена с длиной корешка равной длине семени либо более длины семени, а также явно запаренные и загнившие удаляли с соответствующей пометкой в журнале. Результаты исследования, представленные в таблице 1, наглядно демонстрируют ростостимулирующий эффект хинонполикарбоновых кислот в диапазоне концентраций раствора ХПКК от 0,05% до 0,80%

и с интервалом предварительной мацерации семян сосны обыкновенной 6, 10, 14 и 18 часов.

**Таблица 1 – Энергия прорастания Е, %, (7 сут), и всхожесть семян В, %, (14 сут) сосны обыкновенной в зависимости от времени замачивания в растворе ХПКК**

Вариант	Среднестатистическое значение количества нормально проросших семян при времени замачивания, сут							Е, %	В, %
	3	4	5	6	7	10	14		
<i>После 6 ч замачивания</i>									
Контрольный	7,75	19,75	35,25	12,00	4,50	2,25	1,00	79,25	82,50
Вариант I	6,50	37,00	24,25	11,75	4,25	2,75	0,25	83,75	86,75
Вариант II	7,00	39,25	32,50	8,50	4,50	2,00	0,00	91,75	93,25
Вариант III	7,00	27,75	39,00	9,50	3,50	1,75	0,75	86,75	89,25
Вариант IV	8,25	38,75	28,75	11,00	3,25	1,75	0,50	90,00	92,25
Вариант V	8,75	28,25	26,5	13,25	4,75	2,25	0,50	81,50	84,25
<i>После 10 ч замачивания</i>									
Контрольный	6,00	20,75	27,75	13,50	3,00	3,00	3,00	71,00	77,00
Вариант I	7,75	34,75	22,00	9,75	3,50	3,25	0,00	77,75	81,00
Вариант II	7,25	26,25	22,75	10,75	3,50	3,75	1,00	70,50	75,25
Вариант III	5,25	28,25	33,50	7,00	4,75	2,50	1,00	78,75	82,25
Вариант IV	7,50	26,50	31,50	10,75	6,00	2,00	0,25	82,25	84,50
Вариант V	9,50	27,00	24,00	11,25	3,75	2,25	0,50	75,50	78,25
<i>После 14 ч замачивания</i>									
Контрольный	5,75	20,50	28,00	12,75	4,25	3,00	1,25	71,25	75,50
Вариант I	7,00	39,00	20,75	5,50	3,00	4,00	0,75	75,25	80,00
Вариант II	7,75	38,25	20,25	5,75	1,75	1,75	1,50	73,75	77,00
Вариант III	5,25	22,75	31,50	7,50	4,00	3,50	0,25	71,00	74,75
Вариант IV	8,75	27,50	24,00	10,50	7,00	3,25	0,75	77,75	81,75
Вариант V	9,00	30,75	29,50	11,75	6,25	2,75	0,75	87,25	90,75
<i>После 18 ч замачивания</i>									
Контрольный	11,00	25,50	27,50	12,25	3,25	2,25	1,00	79,50	82,75
Вариант I	10,75	44,00	15,75	6,25	2,75	1,25	1,00	79,50	81,75
Вариант II	15,75	36,00	18,25	9,50	2,50	0,50	1,50	82,00	84,00
Вариант III	11,00	32,25	24,50	9,00	3,00	1,75	0,75	79,75	82,25
Вариант IV	13,75	27,25	27,75	8,00	4,50	3,25	1,00	81,25	85,50
Вариант V	15,25	33,50	21,50	9,75	3,00	1,25	0,50	83,00	84,75

Обработка данных по итогам эксперимента показала, что раствор ХПКК с концентрацией 0.1% (вариант II) при 6 ч предварительного замачивания повысил энергию прорастания семян сосны обыкновенной от контрольных 79,25% до 91,75%, а всхожесть от 82,50% до 93,25%. При 0,7% ХПКК (вариант IV) всхожесть и энергия прорас-

тания после 10-часовой мацерации в растворе лигнинного стимулятора показали 82,25% и 84,50% против соответствующих контрольных значений 71,00% и 77,00%. Результатом пятого варианта с концентрацией ХПКК 0,8% при 14 ч вымачивания стало повышение показателя энергии прорастания до 87,25% (при 71,25% в контрольных образцах); всхожесть здесь значительно возросла от 75,5% до 90,75%. Также пробы варианта V, но уже после 18 ч предварительного замачивания, показали увеличение энергии прорастания семян от 79,5% до 83%. Всхожесть в варианте IV с концентрацией 0,7% ХПКК и временем мацерации 18 ч составила 85,5% против 82,75% контрольных проб.

Результаты измерения среднестатистической длины проростков и корешков для сосны обыкновенной приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Среднестатистическая длина проростков L и корешков l сосны обыкновенной в зависимости от времени замачивания и концентрации растворов ХПКК**

Время замачивания				
	6 ч	10 ч	14 ч	18 ч
<i>Длина проростка L, мм</i>				
Контрольный	80,98	78,09	85,32	83,87
Вариант I	84,01	76,93	78,72	85,7
Вариант II	83,72	91,63	84,56	85,57
Вариант III	78,47	81,14	81,41	91,24
Вариант IV	79,02	88,76	72,15	85,86
Вариант V	77,09	87,91	78	86,59
<i>Длина корешка l, мм</i>				
Контрольный	50,29	49,26	55,01	54,74
Вариант I	52,53	38,86	39,68	44,16
Вариант II	49,53	53,81	47,02	54,61,
Вариант III	57,22	50,42	38,53	58,38
Вариант IV	47,28	55,38	42,25	49,31
Вариант V	43,86	52,93	52,25	52,32

По данным эксперимента к 14-му дню наибольшая длина проростков сосны обыкновенной составила 91,63 мм после 10-часовой обработки 0,1% раствором ХПКК (вариант II), а контрольные образцы здесь выросли лишь до 78,09 мм. В то же время, при 14 ч вымачивания пробы контроля выросли более любого из обработанных раствором ХПКК образцов.

Среднее значение длины корешков показывает наилучший результат у варианта III (0,5% ХПКК) после 18-часовой обработки раствором – 58,38%.

Статистическая обработка результатов исследования показала (таблица 3), что по значениям критерия Стьюдента полученные данные являются достоверными.

**Таблица 3 – Значения критерия Стьюдента  $t_{ст.}$  в зависимости от времени вымачивания семян сосны обыкновенной в растворе ХПКК**

Время, ч	L, мм	Стандартная ошибка, $\delta$	Кол-во проросков, п	Критерий Стьюдента $t_{ст.}$	
				расчетные зна- чения $t_{ст., расч.}$	табличные зна- чения $t_{ст. табл.}$
t-критерии Стьюдента, вариант I					
6	84,01	16,210	76	1,000	1,664
10	76,93	17,886	30	0,301	1,697
14	78,72	13,265	44	2,250	1,684
18	85,7	15,534	54	0,560	1,671
t-критерии Стьюдента, вариант II					
6	83,72	14,055	73	0,980	1,664
10	91,63	16,134	69	4,791	1,664
14	84,56	13,098	72	0,287	1,664
18	85,57	16,236	89	0,562	1,66
t-критерии Стьюдента, вариант III					
6	78,47	14,761	40	0,772	1,684
10	81,14	18,544	83	1,055	1,664
14	81,41	11,840	43	1,394	1,684
18	91,24	17,80461	77	2,294	1,664
t-критерии Стьюдента, вариант IV					
6	79,02	12,620	50	0,680	1,684
10	88,76	20,270	60	3,207	1,671
14	72,15	18,167	44	3,784	1,684
18	85,86	16,949	91	0,650	1,660
t-критерии Стьюдента, вариант V					
6	77,09	18,198	43	1,086	1,684
10	87,91	14,186	72	3,708	1,664
14	78	18,401	60	2,2861	1,671
18	86,59	16,658	81	0,876	1,664

Таким образом, результатами нашего эксперимента показана возможность применения хинонполикарбоновых кислот для регулирования прорастания семян сосны обыкновенной.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Носников, В. В. Оценка возможности применения хинонполикарбоновых кислот для регулирования прорастания семян сосны обыкновенной / В.В. Носников, Е.П. Шишаков, С.А. Дашкевич // Лесное хозяйство : тезисы 84-й науч.-технич. конференции, посвященной 90-летию юбилею БГТУ и Дню белорусской науки (с международным участием), Минск, 03–14 февраля 2020 г.

## **РАЗРАБОТКА ГИГИЕНИЧЕСКОЙ ПОМАДЫ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ С ПРОТИВОГЕРПЕТИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ**

Роль лечебных, косметических и профилактических средств в обеспечении здоровья и красоты кожи губ современного человека становится все более значимой.

В последнее время по данным ВОЗ во всем мире отмечается тенденция к увеличению тяжелых проявлений герпеса, причем треть больных поражается несколько раз в течение года [1]. Герпес – вирусная инфекция, проявляется в виде высыпаний и язвочек вокруг рта, носа, слизистых оболочках, доставляющих дискомфорт, зуд и жжение, передается контактным путем. Несмотря на то, что вирусом инфицировано около 90 % людей, симптомы герпеса проявляются далеко не у всех [2, 3, 4]. Эти данные свидетельствуют о том, что вопросы терапии герпеса остается актуальной и требует разработки новых эффективных методов профилактики и лечения.

Лечение герпетической инфекции принято в качестве стандарта в европейских странах и в России, замыкается на основных трех лекарственных средствах: Ацикловир (Зовиракс<sup>®</sup>), Валцикловир (Валтрекс<sup>®</sup>), Фамцикловир (Фамвир<sup>®</sup>). Их преимуществом является содержание активных компонентов и высокая эффективность. Недостатком – наличие синтетических лекарственных веществ и, соответственно, аллергического и раздражающего действия, свойственного препаратам данного класса. К сожалению, несмотря на преимущества лекарственных препаратов в лечении заболевания губ, ассортимент их ограничен.

Внимание практической косметологии и научный интерес, способствуют изысканию новых лекарственных и косметических форм для лечения, профилактики и защиты кожи губ, которые оказывали бы выраженный восстанавливающий эффект.

Наиболее перспективным направлением в косметологии и фармации является разработка жировосковых лечебно-косметических средств (помады, бальзамы и др.), содержащих растительные экстракты и их производные, способствующие защите и регенерации кожи губ.

Для доставки этих ингредиентов в кожу, необходимо создать косметическую композицию типа эмульсии вода в масле.

Была составлена базовая рецептура бальзама для губ (таблица 1) на основе приведённых ранее исследований [5] и обзора литературных данных.

**Таблица 1 – Базовая рецептура бальзама для губ**

Фаза А	Фаза В	Фаза С
Липидная композиция растительных масел Эмульгатор	До 100% вода Глицерин	Алое Вера гель

Технология приготовления готовой продукции заключалась в следующих операциях: смешивали компоненты фазы А, нагревали до жидкого состояния, тщательно перемешивали. Далее смешивали компоненты фазы В, нагревали до 75°C, вводили фазу В при интенсивном перемешивании. Затем смесь охлаждали, по достижении температуры смеси 45°C, последовательно вводили компоненты фазы С при медленном перемешивании.

Идентификацию метиловых эфиров жирных кислот проводили по временам удерживания при разделении стандартных смесей этих веществ и оценивали в процентах от весового суммарного содержания по отношению к внутреннему стандарту. Результаты хроматографического анализа представлены в таблице 2.

Разработанная рецептура бальзама для губ по липидному составу соответствует оптимальному [5].

Была разработана методика анализа качества полученного продукта. Определены ключевые физико-химические показатели, характеризующие качество применяемых жировых ингредиентов, а именно, перекисное и кислотное числа.

**Таблица 2 – Содержание жирных кислот в составе липидов гигиенической помады**

Жирные кислоты	Содержание кислот в образце, %	Рекомендованное содержание [5], %
Пальмитиновая C16:0	2	2–3
Стеариновая C18:0	2	1–2
Пальмитолеиновая C16:1	15	13–17
Олеиновая C18:1	32	30–36
Линолевая C18:2	24	20–26
Линоленовая C18:3	2	2–3

Результаты представлены в таблице 3. Для создания бальзама для губ с направленным фармакологическим действием, в него необ-

ходимо ввести активные компоненты, обладающие противогерпетическими свойствами.

**Таблица 3 – Физико-химические показатели губных помад**

Показателя	Фактическое значение	Нормативное значение в соответствии с ГОСТ 31649-2012
Кислотное число	0,6 мг КОН/г	не более 15,0 мг КОН/г
Перекисное число	5,5 ммоль $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> /кг	не более 8,0 ммоль $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> /кг

Были разработаны 4 образца бальзамов для губ на основе базовой рецептуры с содержанием противогерпетических активных компонентов, подобранных по результатам анализа литературы:

Образец №1 содержит эфирное масло лаванды. Образец №2: ввели сверхкритический CO<sub>2</sub> экстракт прополиса натурального. Образец №3: в составе присутствует сверхкритический CO<sub>2</sub> экстракт коры берёзы (бетулин). Образец №4: к базовой основе добавили коммерческий препарат «Драконья кровь», представляющий собой водно-гликолевый раствор БАВ (содержит таспин, катехин и проантоцианидины) и эфирное масло чайного дерева. Все активные компоненты вводятся в рецептуру в фазе С.

Для изучения стабильности разработанных составов планируется определение кислотного числа, перекисного числа, а также микробиологических показателей. Будет определен срок годности по методу «ускоренного старения». Оценка эффективности разработанных составов в отношении вируса герпеса, а также органолептические показатели будут устанавливаться методом социальных опросов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кошевенко, Ю.Н. Справочник по дерматологии / Ю.Н. Кошевенко. - М.: Академия косметологии, 2009. - 122 с.
- 2 Анисимова, И.В. Комплексный подход к диагностике и лечению заболеваний губ / И.В. Анисимова, В.Б. Недосеко, А.А. Перемоган // Инст-т стоматологии. - 2006. - Т. 1, № 30. - С. 84-87.
- 3 Халдин, А.А. Простой герпес / А.А. Халдин // Рос. журн. кожных и венерических болезней. - 2002. - № 2. - С. 42-50.
- 4 Горячкина, М.В. Герпес-вирусная инфекция в дерматокосметологической практике / М.В. Горячкина, Т.А. Белоусова // Рус. мед. журн. - 2013. - Т. 21, № 8. - С. 397-400.
- 5 Современные подходы к созданию гигиенической помады на основе растительных масел / М.С. Землянская [и др.] // Труды БГТУ, 2019, серия 2, №1, С.43-48.

## **РАЗРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

Биологически активные добавки – природные (идентичные природным) биологически активные вещества, которые предназначены для употребления одновременно с пищей или введения в состав пищевых продуктов. БАД не являются лекарственными средствами и относятся к пищевым продуктам.

В составе биологически активных добавок важную роль играют активно действующие компоненты, к которым относятся разнообразные по химической структуре вещества с различными биологическими свойствами. Эссенциальные жирные кислоты являются одними из представителей биологически активных веществ (БАВ), а традиционными их источниками являются растительные масла и животные жиры. Одним из популярных источников полиненасыщенных жирных кислот является рыбий жир. Однако, данный вид жира имеет очень специфический вкус и запах и, в связи с этим, возникают трудности при применении его у детей детского возраста. Зачастую его выпускают в виде капсул, что также ограничивает его применение у детей в связи с тяжестью глотания.

Цель работы заключалась в изучении жирнокислотного состава растительных масел для разработки биологически активной добавки (в виде эмульсии). Ненасыщенные жирные кислоты являются важной частью клеточных мембран, участвуют в обмене веществ, положительно влияют на состояние кожи и стенок кровеносных сосудов. Однако, вследствие присутствия ненасыщенных жирных кислот, масла легко окисляются, и данный процесс усиливается при повышении температуры, что, в свою очередь, негативно сказывается на свойствах получаемых продуктов: изменяется цвет продукта, запах, снижается эффективность активных компонентов, эмульсия становится нестабильной. Поэтому одной из важных задач данной работы также являлся подбор антиоксиданта, для предотвращения окислительной порчи и увеличения сроков хранения биологически активной добавки.

Для разработки биологически активной добавки в данном исследовании в качестве одних из основных компонентов были выбраны конопляное и рыжиковое масла, содержащие большое количество полиненасыщенных жирных кислот, которые положительно влияют на

организм (оптимизируют различные виды обмена веществ, нормализуют и/или улучшают функциональное состояние органов и систем, снижают риск заболеваний, нормализуют микробиоту желудочно-кишечного тракта и др).

Был разработан купаж в соотношении  $\omega$ -3: $\omega$ -6 кислот 1:5. Для поддержания оптимального здоровья человека необходим баланс  $\omega$ -3 и  $\omega$ -6 кислот в организме (оптимальное соотношение  $\omega$ -3: $\omega$ -6 от 1:4 до 1:6 соответственно) [2]. Значительное преобладание в рационе  $\omega$ -3 жиров приводит к склонности к различным кровотечениям. При недостаточном поступлении  $\omega$ -6 жиров в питание человека возникает сухость кожи, утолщение ее и шелушение, а также происходит нарушение роста. Недостаток жиров  $\omega$ -3 имеет менее заметные клинические симптомы: отклонения в развитии нервной системы, нарушения зрения и периферическая нейропатия.

Кроме того, совместное применение рыжикового и конопляного масел существенно снижает затраты на производство биологически активной добавки.

Также, в состав разрабатываемой БАД в качестве биологически активного вещества был включен соевый лецитин, содержащий фосфор и холин, которые препятствуют действию холестерина. Соевый лецитин также выполняет функцию натурального эмульгатора.

В качестве антиоксидантов выбраны: аскорбиновая кислота, витамин Е, лимонен и эфирные масла, действие которых зависит от активных компонентов в их составе, что определяется сырьем, а также условиями получения. Для исследования в составе БАД были выбраны эфирные масла укропа, белого грейпфрута и имбиря свежего из следующих соображений [3]:

- эфирное масло укропа обладает муколитическим действием: помогает при бронхите, кашле, простудах, способствует отхождению мокроты. По эффективности оно сопоставимо с антибиотиками даже при более низких дозировках. Укропное масло имеет свежий, пряный аромат;

- эфирное масло грейпфрута белого применяется при простудах и заболеваниях дыхательной системы, помогает быстрее вылечить грипп, снимает боль в мышцах и суставах. Имеет характерный цитрусовый аромат, с небольшой приятной горечью;

- эфирное масло имбиря помогает при простудных заболеваниях, вызванных переохлаждением, при проблемах с пищеварением и кашле. Оно обладает свежим древесно-пряным ароматом с нотами апельсина, лимона, перца и кориандра.

Составы образцов разработанной биологически активной добавки представлены в таблице.

**Таблица 1 – Составы образцов биологически активной добавки**

Фаза	Компонент	Номера образцов			
		1	2	3	4
		Количество, масс. %			
Жировая	Смесь растительных масел (конопляное: рыжиковое 15,72:1)	25	25	25	25
	Фосфолипиды	2	2	2	2
Водная	Глицерин	50	50	50	50
	Вода очищенная	до 100	до 100	до 100	до 100
Термолабильные компоненты	Смесь токоферолов	–	0,20	–	0,20
	Эфирное масло белого грейпфрута	–	–	–	0,1
	Эфирное масло укропа	0,1	–	–	–
	Лимонен	–	0,1	0,1	–
	Эфирного масла свежего имбиря	–	–	0,1	–
	Аскорбиновая кислота	–	–	0,2	0,2

Полученные образцы далее анализировали по органолептическим и физико-химическим показателям. Все образцы имели термическую и коллоидную стабильности, однородную массу без посторонних примесей, оранжево-желтый цвет, приятный запах используемого сырья (преимущественно эфирных масел).

Кроме того, в течение 3 месяцев проводили анализ эмульсии на устойчивость к окислению путем измерения кислотного и перекисного чисел. Данные показатели соответствовали нормам, а также, такие компоненты, как эфирные масла, лимонен, аскорбиновая кислота и витамин Е в составе образцов эмульсии замедляли процессы окисления, из чего можно сделать вывод об эффективности их применения в качестве антиоксидантов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Садонян, В. А. Биологически активные добавки на фармацевтическом рынке: справ. руков. / В.А.Садонян, Л.В. Мошкова. – М.: Литтерра, 2006. – 200 с.
2. Николайчук Л. В. Целебные растительные масла / Л.В. Николайчук. /Д.: Феникс, 2007. – 320 с.
3. Кустова С. Д. Справочник по эфирным маслам / С.Д. Кустова, Е.Н. Андреевич. – М.: Пищевая промышленность, 1978. – 206 с.

Студ. М.С. Хамрителева,  
И.Р. Коломийцев, Т.А. Финогенов  
Науч. рук. зав. кафедрой В.Н. Леонтьев  
(кафедра биотехнологии, БГТУ)

## **СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ В РАЗРАБОТКЕ ВЕТЕРИНАРНОГО ПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ ФЛОРФЕНИКОЛА**

В настоящее время в секторе животноводства производится более 50 % продукции сельского хозяйства. Именно оно формирует экспортный потенциал и является основой обеспечения продовольственной безопасности страны.

В животноводстве значительную долю лекарственных препаратов занимают антибиотики. Флорфеникол – синтетический антибиотик, активный в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов [1, 2].

Существуют разнообразные лекарственные формы, содержащие флорфеникол. Одной из наиболее распространенных форм является 10%-ный раствор флорфеникола для орального применения. Данный препарат используют в качестве лечебно-профилактического средства при колибактериозе и сальмонеллезе, пастереллезе, микоплазмозе птицы; плевропневмонии, пастереллезе, бордетеллезе, гемофилезе свиней и других заболеваниях, вызванных возбудителями, чувствительными к флорфениколу [1, 2].

Однако значительным недостатком препарата является плохая растворимость флорфеникола в воде, в результате чего при разведении препарата выпадает осадок.

Цель исследования – спектральный анализ различных компонентных составов растворителей для флорфеникола.

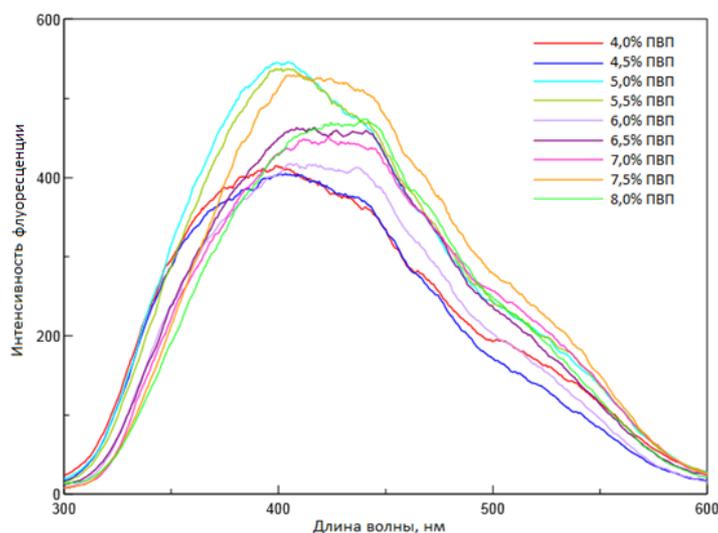
Для повышения растворимости флорфеникола в воде в качестве комплексообразователя использовали поливинилпирролидон К-17 (ПВП), в качестве основного растворителя – полиэтиленгликоль-400 (ПЭГ-400).

ПВП К-17 – низкомолекулярный водорастворимый полимер (15 000-20 000 г/моль), состоящий из мономерных единиц N-винилпирролидона, применяется в качестве солубилизирующего агента, ингибитора кристаллизации и комплексообразователя [3].

ПЭГ-400 – водорастворимый полимер этиленгликоля со средней молекулярной массой 400 г/моль, представляющий собой бесцветную вязкую жидкость [3].

Основным методом исследования является флуоресцентная спектрофотометрия – измерение интенсивности фотолюминесценции, испускаемой веществом, подвергнутому воздействию электромагнитного излучения ультрафиолетовой или видимой области спектра.

Проводили анализ образцов, содержащих от 4% до 8% ПВП, растворенного в ПЭГ-400. Результаты приведены на рисунке 1.



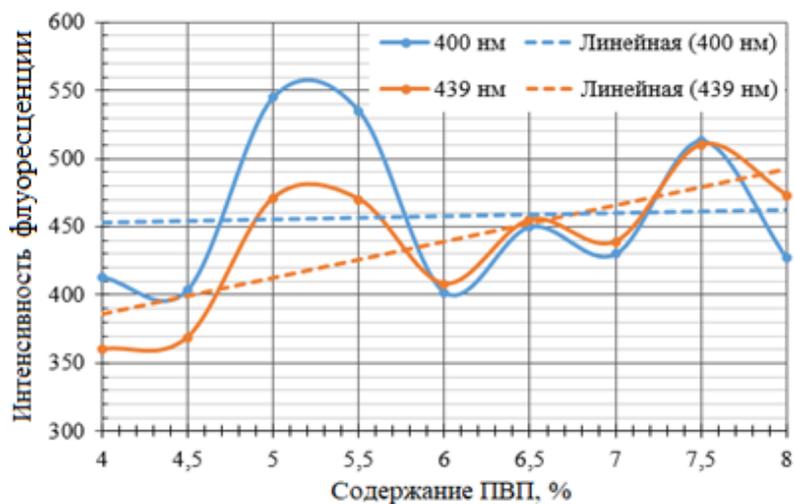
**Рисунок 1 – Спектры флуоресценции ПВП в ПЭГ-400**

С помощью полученных спектров было обнаружено, что наибольшая интенсивность флуоресценции наблюдается при длинах волн 400 нм и 439 нм. Значения интенсивности флуоресценции для образцов, содержащих различное количество ПВП, приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Интенсивность флуоресценции при 400 нм и 439 нм**

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание ПВП, %	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
Интенсивность флуоресценции при 400 нм	413	404	545	535	402	450	430	513	427
Интенсивность флуоресценции при 439 нм	360	369	471	470	408	455	439	510	473

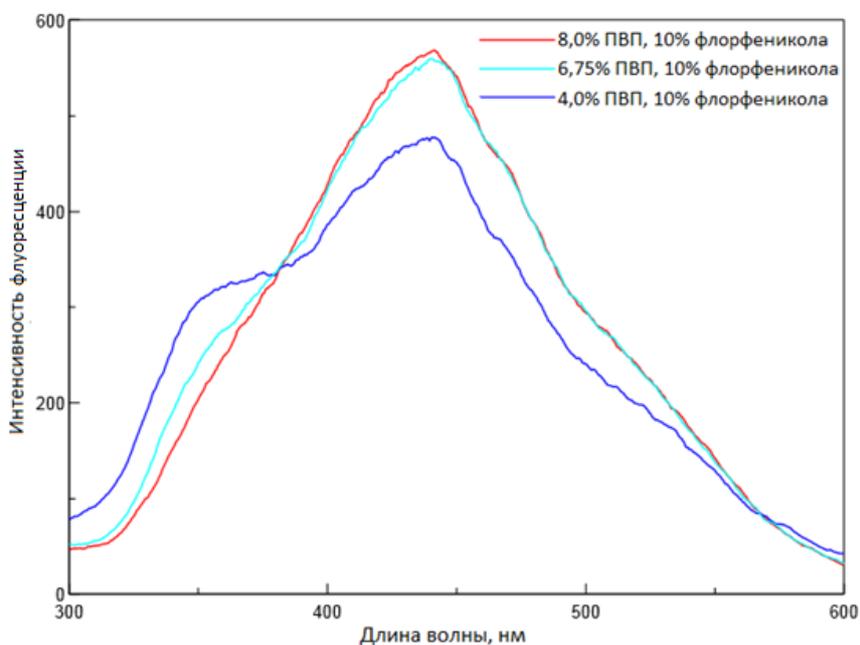
На рисунке 2 представлены зависимости интенсивности флуоресценции от содержания ПВП в соответствующем образце при длинах волн 400 нм и 439 нм.



**Рисунок 2 – График зависимости интенсивности флуоресценции при 400 нм и 439 нм от концентрации ПВП**

Результатом линеаризации являются прямые, пересекающиеся в точке 6,75% ПВП.

Далее анализировали образцы, состоящие из ПВП (4,0%, 6,75% или 8,0%), 10% флорфеникола и ПЭГ-400. Результаты спектрофотометрического анализа приведены на рисунке 3.



**Рисунок 3 – Спектры флуоресценции ПВП и флорфеникола в ПЭГ-400**

Из данных спектров следует, что при добавлении флорфеникола в систему «ПВП – ПЭГ» наблюдается смещение максимума интенсивности флуоресценции к 442 нм.



**ФОРМИРОВАНИЕ НИТРИФИЦИРУЮЩЕГО  
АКТИВНОГО ИЛА ПРИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ  
ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД**

Биологическая очистка сточных вод основана на селекции определенных видов микроорганизмов в соответствующих зонах биореактора. Процесс нитрификации происходит, если условия среды способствуют развитию нитрифицирующих бактерий. К числу факторов, влияющих на нитрификацию, относятся концентрация субстрата (благоприятно низкое содержание органического вещества), степень аэрации (процесс нитрификации протекает в аэробных условиях), температура, рН 7–9. Благодаря условиям естественного отбора, идет формирование биоценоза, наиболее приспособленного к таким искусственно созданным условиям [1, 2].

Хлопья нитрифицирующего ила крупные, компактные, хорошо оседающие. Биоценоз нитрифицирующего активного ила характеризуется в целом наиболее сложной экологической структурой с высоким таксономическим разнообразием (до 45 видов) без численного преобладания отдельных видов. Нитчатые бактерии, мелкие бесцветные жгутиконосцы, мелкие формы как голых, так и раковинных амёб практически полностью вытесняются из биоценоза или их численность минимальна. Из инфузорий преобладают брюхоресничные и прикрепленные формы, жизнедеятельность которых тесно связана с хорошо сформированными хлопьями активного ила. Присутствуют представители последнего, высшего звена – хищники, что положительно влияет на степень очистки воды от органических загрязняющих веществ за счет повышения интенсивности обмена. В нитрифицирующем иле всегда присутствуют (не достигая массового развития) хищные коловратки, сосущие инфузории, хищные грибы и черви [3].

Целью данной работы являлось накопление нитрифицирующих микроорганизмов в условиях иммобилизованного и взвешенного активного ила. Объектом исследования послужила иловая смесь городских очистных сооружений. В качестве носителя использовалась строительная фасадная сетка (полотно из полиэтиленовых нитей). Задача исследования состояла в накоплении нитрифицирующего активного ила в несколько этапов путем выдерживания иловой смеси при низких концентрациях органических веществ с последующей подпит-

кой и далее – снова выдерживание до снижения содержания органических веществ. Контролируемый параметр – ХПК, мг/дм<sup>3</sup>. Иловую смесь инкубировали в шейкере-инкубаторе при комнатной температуре и рабочей частоте 140 мин<sup>-1</sup>. Ежедневно путем случайной выборки отбиралось 2 пробы (из колб с носителем и без) для определения ХПК. Подпитка микроорганизмов проводилась по мере снижения ХПК до значений 100–200 мг/дм<sup>3</sup>. Для подпитки использовался мясо-пептонный бульон (азотное питание) в количестве, необходимом для установления первоначального значения ХПК.

Для оценки состояния активного ила проводилось микроскопическое исследование микробиоты иловой суспензии. Для микроскопирования использовался световой микроскоп. Готовился препарат «раздавленная капля», изучение проводилось на увеличениях 40х и 100х. Идентификация микроорганизмов осуществлялась по основным индикаторным группам. Сравнивался состав ила в начале эксперимента и в период предполагаемой активной нитрификации.

Биоценоз активного ила в начале исследования представлял собой сообщество следующих микроорганизмов:

- нитчатые бактерии (массовое развитие, связано с высоким ХПК);
  - коловратки;
  - раковинные амебы (*Centropyxis* sp., *Euglypha* sp., *Arcella vulgaris*) с преобладанием последних. Такая ситуация типична для активного ила очистных сооружений в весенний период);
  - свободноплавающие инфузории (*Trachelophyllum pusillum*).
- Присутствие таких видов микроорганизмов может свидетельствовать о наличии диспергированных, не связанных с хлопками ила бактерий);
- круглые черви *Nematodae* (зафиксированы в единичных экземплярах).

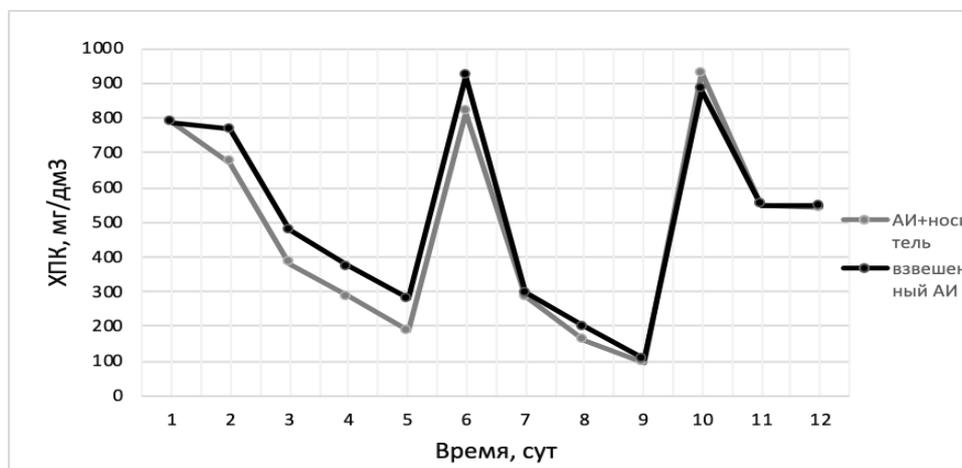
Хлопки активного ила были недостаточно сформированными, хотя зооглейные скопления хорошо просматривались.

Определение ХПК проводилось ускоренным методом. В качестве окислителя применяется бихромат калия. Количество восстановленного хрома, равное количеству кислорода, израсходованного на окисление определялось по разнице между исходным и не вступившим в реакцию количеству бихромата. Концентрация бихромата устанавливалась титрованием раствором соли Мора.

Динамика снятия ХПК в процессе формирования нитрифицирующего активного ила представлена на рисунке 1.

Как видно из графика, за 10 суток эксперимента удалось задать четкую периодичность процесса снижения-возрастания ХПК с помощью своевременных подпиток. На 12-е сутки процесс снятия ХПК за-

тормозился, что могло быть следствием накопления нитратов в процессе нитрификации и угнетением функций активного ила, т.к. система в целом являлась замкнутой, без возможности отведения продуктов метаболизма микроорганизмов активного ила.



**Рисунок 1 – Динамика снятия ХПК в процессе формирования нитрифицирующего активного ила**

По окончании исследования (на 12-е сутки) было проведено повторное микрокопирование в период предполагаемой активной нитрификации. Были получены следующие результаты:

- практически полное вытеснение нитчатых бактерий из сообщества микроорганизмов активного ила;
- преобладание крупных раковинных амёб и прикрепленных инфузорий (*Vorticella* sp.);
- развитие хищных форм (коловратки, мицелиальные грибы, круглые черви).

В целом, биоценоз активного ила соответствовал понятию нитрифицирующий. Дальнейшие исследования будут посвящены изучению иммобилизации данного активного ила на носителе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы / М. Хенце [и др.]; под общ. ред. С.В. Калюжного. – М.: Мир, 2006. – 480 с.
2. Харькина, О.В. Эффективная эксплуатация и расчет сооружений биологической очистки сточных вод / О.В. Харькина. – Волгоград: Панорама, 2015 – 433 с.
3. Экология. Справочник. — Режим доступа: <https://ru-ecology.info>. – Дата доступа: 12.04.2020.

## СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА АММОНИЙНОГО В ВОЗВРАТНЫХ ПОТОКАХ СТОЧНЫХ ВОД

В условиях увеличения содержания соединений азота в сточных водах, поступающих на городские очистные сооружения, и ужесточения требований по удалению указанных соединений важной проблемой является дополнительная нагрузка на очистные сооружения за счет возвратных потоков сточных вод. Эти потоки поступают с прудов-накопителей, песколовок, илоуплотнителей и содержатся в фугате после механического обезвоживания осадка [1].

Целью работы являлся мониторинг изменения количественного содержания азота аммонийного, возвращаемого в голову очистных сооружений, по сезонам. Объектами исследования послужили возвратные потоки сточных вод за период 2017-2019 гг.

Лабораторный контроль по концентрациям азота аммонийного проводился ежемесячно для возвратных вод с пескоплощадок, прудов-накопителей и фугата, и еженедельно для надиловой воды илоуплотнителей. В результате получены статистические данные о сезонных концентрациях азота аммонийного в возвратных потоках сточных вод за 2017-2019 гг. Расчетным путем получены сезонные массы азота аммонийного в потоках сточных вод, возвращаемые в голову очистных сооружений, которые представлены на рисунках 1-4.

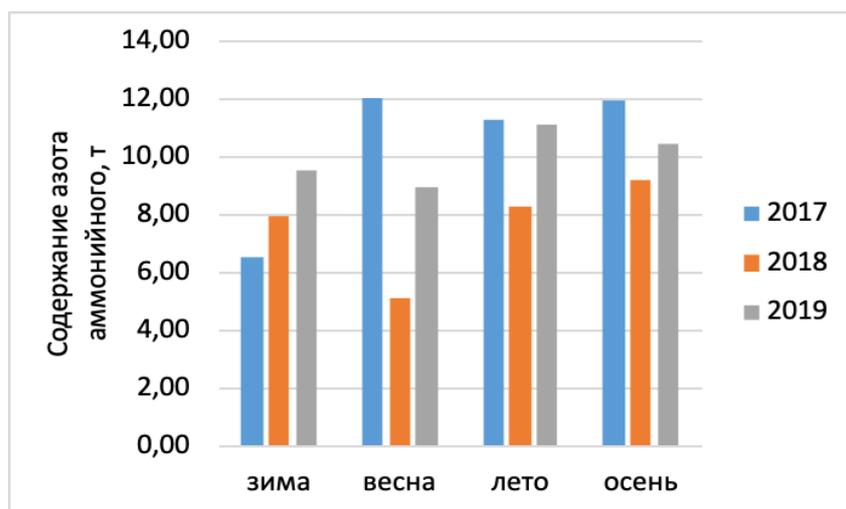
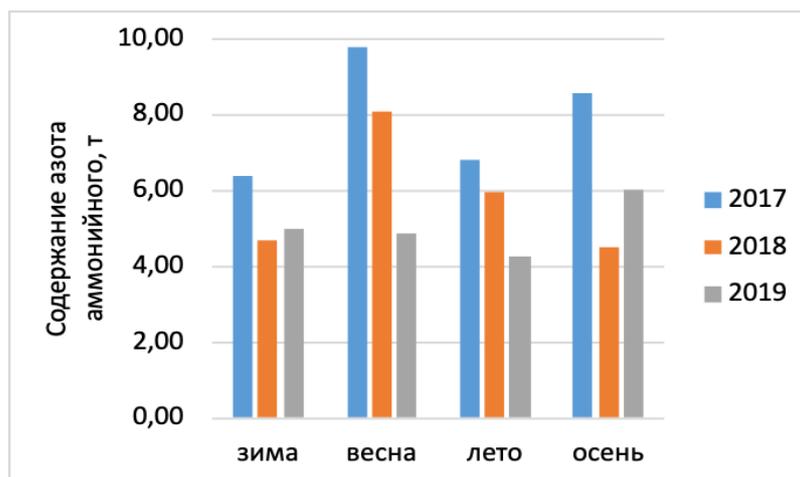
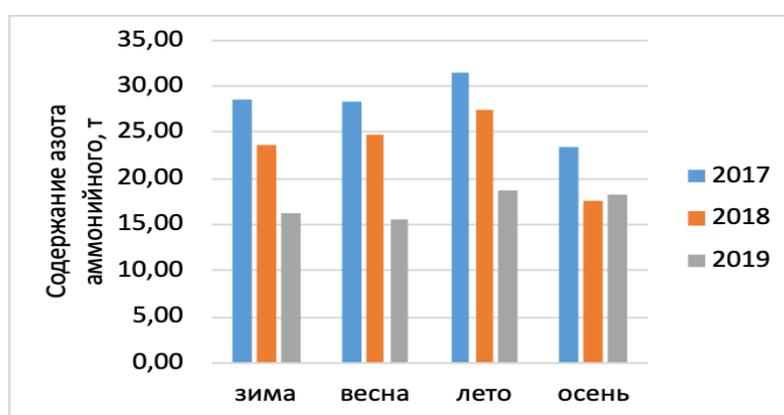


Рисунок 1 – Содержание азота аммонийного в возвратных водах с пескоплощадок по сезонам за 2017-2019гг.



**Рисунок 2 – Содержание азота аммонийного в надилловых водах с илоуплотнителей по сезонам за 2017-2019г.**



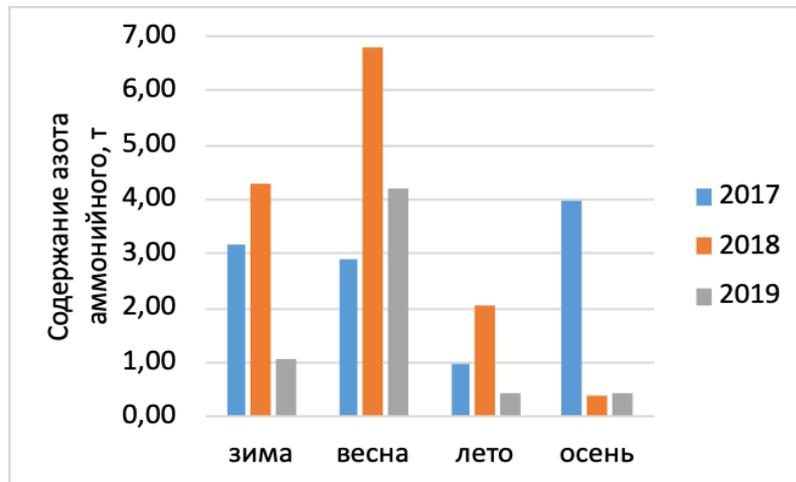
**Рисунок 3 – Содержание азота аммонийного в фугате по сезонам за 2017-2019 г.**

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что наибольшую вторичную нагрузку по азоту аммонийному оказывает фугат после механического обезвоживания осадка. Вместе с тем, отмечено уменьшение содержания азота аммонийного в фугате во все сезоны 2018 года по сравнению с 2017, и дальнейшее существенное снижение в зимний, весенний и летний сезоны 2019 года (рисунок 3).

Аналогичная тенденция прослеживается для содержания азота аммонийного в надилловых водах с илоуплотнителей (рисунок 2). Во все сезоны, за исключением осеннего, наблюдается снижение нагрузки по азоту аммонийному с 2017 по 2019 годы.

Оценивая сезонные изменения содержания азота аммонийного в возвратных потоках сточных вод, выявить точную закономерность, которая наблюдалась бы каждый год из анализируемого нами периода не удалось. Однако можно выделить наибольшие колебания в сторону

увеличения содержания азота аммонийного в весенне-летний период. При этом, более существенные колебания характерны для возвратных потоков с пескоплощадок (рисунок 1) и прудов-накопителей (рисунок 4), как наиболее зависимых от сезонно-климатических условий.



**Рисунок 4 – Содержание азота аммонийного в возвратных водах с прудов-накопителей по сезонам за 2017-2019 г.**

Таким образом, показано, что в период с 2017 по 2019 годы прослеживается тенденция снижения нагрузки по азоту аммонийному для возвратных потоков надилловых вод после илоуплотнителей и фугата после механического обезвоживания осадка. Данный факт может быть свидетельством более полного удаления соединений азота из сточных вод в результате процессов нитри-денитрификации.

Поскольку в большинстве случаев городские очистные сооружения не имеют изолированной схемы очистки возвратных потоков сточных вод, полученные данные позволяют прогнозировать увеличение количества азота аммонийного в весенне-летний период и учитывать данное явление при выборе технологических решений для осуществления глубокой биологической очистки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Удаление азота из возвратных потоков сооружений обработки осадка путем нитри-денитрификации без дополнительного источника углерода / О.В. Харькина // Водоснабжение и санитарная техника. – 2010. – №10. – с. 60-64.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АНАТОМО-МОРФОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ СЫРЬЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТАБЛЕТИРОВАННОГО ФИТОЧАЯ**

**Введение.** Современное общество ежедневно сталкивается с огромными психосоциальными нагрузками, наблюдается интенсификация труда, в тоже время экологическая обстановка в городах, в настоящее время, весьма непростая. Однако необходимо отметить, что количество городского населения с каждым годом увеличивается. Такая тенденция привела к возникновению, так называемых «болезней цивилизации». Эти заболевания наблюдаются у большого количества людей, у многих они стали хроническими. К сожалению, в группе риска находятся абсолютно все возрастные категории граждан. К «болезням цивилизации» можно отнести: раковые, психические, эндокринные, метаболические, болезни пищеварительной и дыхательной систем и др. В настоящее время выделяют несколько основных способов профилактики «болезней цивилизации». Во-первых, соблюдение здорового образа жизни. Это один из самых эффективных и действенных методов. Во-вторых, использование в пищу продуктов питания функционального назначения.

Функциональный пищевой продукт – это пищевой продукт, предназначенный для систематического употребления в составе пищевых рационов всеми возрастными группами здорового населения, снижающий риск развития заболеваний, связанных с питанием, сохраняющий и улучшающий здоровье за счёт наличия в его составе физиологически функциональных пищевых ингредиентов [1].

Кроме того, люди стараются обогатить свой рацион растительной пищей. Растения, как известно, не только питательны и полезны, но и обладают рядом лечебных свойств. Терапевтические свойства растительного сырья были установлены давно, ещё на заре человечества, благодаря этому растения стали использовать в лечении и профилактике заболеваний. Таким образом, фитотерапию можно назвать основным видом лечения в народной медицине.

Необходимо отметить, что в Республике Беларусь имеется целый ряд государственных программ, например, Государственная программа «Здоровье народа и демографическая безопасность Республики Беларусь» на 2016-2020 годы [2] направленных на поддержание здоровья нации.

Одним из продуктов, которые можно отнести к функциональным, является фиточай (чай) – свежеприготовленное водное извлечение из растительных чаёв для внутреннего применения.

Таким образом, разработка новых высокоэффективных фиточаёв из местного растительного сырья является весьма важным и перспективным направлением исследований.

Целью работы было изучение анатомо-морфологического строения растительного сырья используемого для получения таблетированного фиточая, для определения его подлинности.

**Основная часть. Исследуемое сырьё.** Красные листья голубики (*Folia rufus Vaccinium*) – заготовку сырья осуществляли с растений, культивируемых на территории Витебской области, Щарковщинского района, ГЛХУ «Поставский лесхоз» (сбор июль 2018 г.). Листья сушили при 50°C (бытовая сушилка Scarlett SC-421, «Хоум Электроникс Лимитед», Китай).

Кожура яблока (*Excorio Malus*) – содержит смесь кусочков кожуры разных сортов яблок, приобретённых в розничной сети г. Минска, высушенных при комнатной температуре.

Крапива (*Folia Urtica*) – измельчённое сырьё, влажность 14% (производитель ООО «Падис С»).

Мята перечная (*Folia Mentha piperita*) – порошок крупный, влажность 14% (производитель ООО «Падис С»).

Цветы ромашки (*Matricariae flos*) – измельчённое сырьё (производитель ЗАО «Эвалар»).

Исследования анатомо-морфологического строения изучаемого сырья проводили с использованием светового цифрового микроскопа (Altami, Россия), с кратностью увеличения ×40; ×100; ×400.

**Результаты и их обсуждение.** На рисунке 1 представлены образцы исследуемого растительного сырья, использованного в рецептуре нового таблетированного фиточая.

При исследовании анатомо-морфологического строения сырья опирались на описание микроскопических признаков представленных в Государственной фармакопее Республики Беларусь.



Рисунок 1 – Растительное сырьё, используемое для приготовления таблетированного фиточая:

- а) красные листья голубики; б) кожура яблок; в) цветки ромашки;  
г) мята перечная; д) крапива

На рисунке 2 представлены фотографии одного из образцов с диагностическими признаками. Как видно клетки эпидермы листа извилистостенные, боковые оболочки пористые, устьица располагаются в основном на нижней стороне листа.



**Рисунок 2 – Красные листья голубики при увеличении  $\times 40$ ,  $\times 100$ ,  $\times 400$  соответственно**

**Заключение.** Таким образом, сырьё, которое будет в дальнейшем использоваться для получения таблетированного фиточая, полностью соответствует всем диагностическим признакам, которые используются для его идентификации. Необходимо отметить, что идентификацию данного сырья необходимо проводить до измельчения растительного сырья, т. к. идентификация измельчённого сырья сильно затруднена.

Дальнейшая работа будет направлена на определение содержания биологически активных веществ в используемом сырье, а также на разработку технологии получения таблетированного чая на основе выбранного растительного сырья.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. СТБ 1818-2007. Государственный Стандарт Республики Беларусь пищевые продукты функциональные. Термины и определения; Введён 29.12.2007 г. – Минск: 2007. – 6 с.

2. Государственная программа «Здоровье народа и демографическая безопасность Республики Беларусь» на 2016-2020 гг. [Электронный ресурс] / Министерство здравоохранения Республики Беларусь. – 2017-2019. – Режим доступа: <http://www.government.by/upload/docs/filecdf0f8a76b95e004.PDF>. – Дата доступа: 19.03.2020.

Студ. Е.С. Салов, А.С. Сакович;  
асп. Д.С. Сергиевич; асп. А.В. Пянко  
Науч. рук. ассист. Е.Ф. Чернявская  
(кафедра биотехнологии, БГТУ)

## **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ РАЗНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К УСЛОВНО-ПАТОГЕННОЙ МИКРОБИОТЕ**

В настоящее время антимикробные покрытия применяются для обеспечения дополнительных защитных свойств, поддержки соблюдения гигиенических стандартов и охраны здоровья, уменьшения риска заражения поверхности и попадания микроорганизмов в пищу и организм человека, сокращения частоты мытья и дезинфекции (уменьшение расходов) и сокращения использования обычных биоцидов. Создание композиционных покрытий с антибактериальным эффектом позволяет решить проблему дезинфекции и обеззараживания поверхностей общего пользования [1]. В связи с этим целью данной работы являлась оценка антибактериальных свойств защитных композиционных покрытий, а также определение потенциала использования данных покрытий.

В качестве объектов исследования выступили:

1) металлические пластинки размером  $2,5 \times 3,0$  см с нанесенным на них фотокаталитическим покрытием, содержащим 65% олова и 35% никеля. Для придания поверхности антибактериальных свойств в сплав олово-никель введены наночастицы золя  $TiO_2$  в концентрации 2, 4, 6, 8 и 10 г/л.

2) пластинки размером  $0,5 \times 1,0$  см, со стальной подложкой и нанесенным на них органическим покрытием на основе N-додецилпиридиний бромида.

3) пластинки размером  $2,0 \times 2,0$  см, со стальной подложкой и нанесенным на них медным покрытием с различным потенциалом осаждения (180, 200, 240 В).

Антибактериальные свойства пластинок с нанесенным фотокаталитическим покрытием определяли при помощи метода, изложенного в ISO 27447:2009, с некоторыми изменениями: 1) в ФР для лучшего смыва вводится детергент ( $\sim 0,1\%$ ), 2) время облучения УФ-светом сокращено до 30 минут. Также для определения антибактериальных свойств использовали респираторный метод [2]. При определении антибактериальных свойств с помощью первого метода, в каче-

стве тест-культур использовали: *E. coli* ATCC 8739, *St. aureus* ATCC 6538 и *Serratia sp.* 1.6. Оценку антибактериальных свойств проводили, сравнивая факторы редукции (RF) [3]. Результаты представлены в таблицах 1, 2 и 3.

**Таблица 1 – Антибактериальные свойства фотокаталитических покрытий по отношению к *E. coli* ATCC 8739**

Образец	Концентрация бактериальных клеток С, КОЕ/мл		Факторы редукции (RF)
	Под UV облучением	Без UV облучения	
Sn-Ni	$8,2 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^4$	1,4
Sn-Ni-TiO <sub>2</sub> 4 г/л	$3,2 \cdot 10^2$	$3,6 \cdot 10^4$	2,1
Sn-Ni-TiO <sub>2</sub> 6 г/л	$3,0 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^4$	3,1
Sn-Ni-TiO <sub>2</sub> 10 г/л	$5,0 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^4$	2,6

**Таблица 2 – Антибактериальные свойства фотокаталитических покрытий по отношению к *St. aureus* ATCC 6538**

Образец	Концентрация бактериальных клеток С, КОЕ/мл		Факторы редукции (RF)
	Под UV облучением	Без UV облучения	
Sn-Ni	$2,8 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^6$	1,8
Sn-Ni-TiO <sub>2</sub> 2 г/л	$1,2 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^6$	2,1
Sn-Ni-TiO <sub>2</sub> 4 г/л	$3,0 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^6$	2,1
Sn-Ni-TiO <sub>2</sub> 8 г/л	$3,0 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^6$	2,8

**Таблица 3 – Антибактериальные свойства фотокаталитических покрытий по отношению к *Serratia sp.* 1.6**

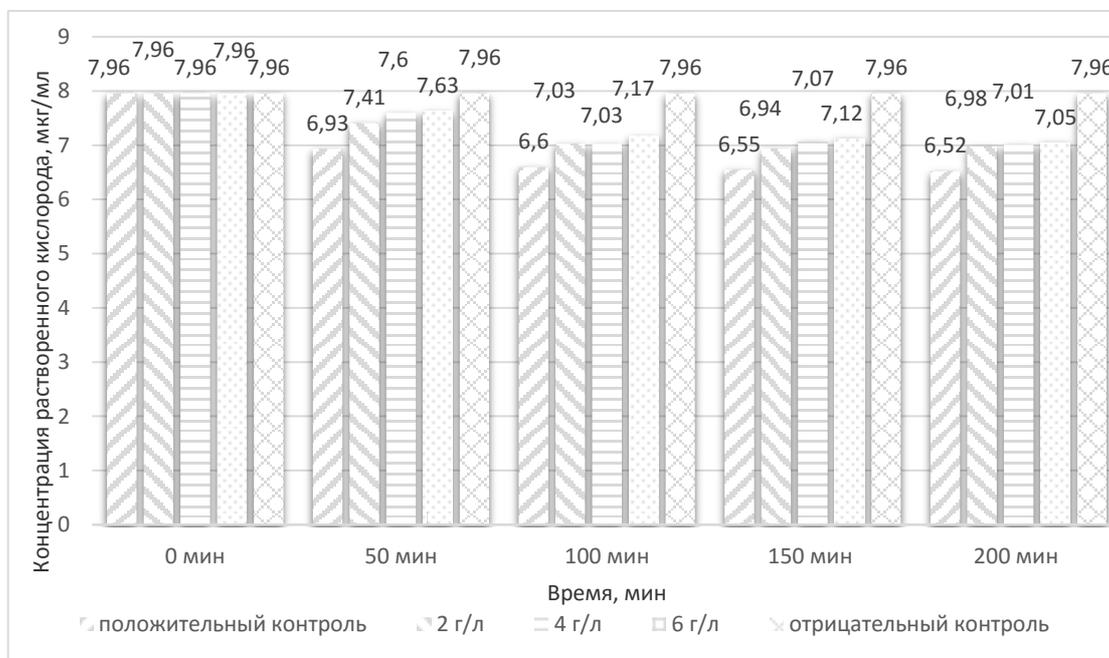
Образец	Концентрация бактериальных клеток С, КОЕ/мл		Факторы редукции (RF)
	Под UV облучением	Без UV облучения	
Sn-Ni	$6,2 \cdot 10^4$	$8,7 \cdot 10^6$	2,1
Sn-Ni-TiO <sub>2</sub> 2 г/л	$6 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^6$	2,9
Sn-Ni-TiO <sub>2</sub> 4 г/л	$2 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^6$	3,3
Sn-Ni-TiO <sub>2</sub> 6 г/л	$4,8 \cdot 10^4$	$6,8 \cdot 10^6$	2,2
Sn-Ni-TiO <sub>2</sub> 8 г/л	$2 \cdot 10^3$	$9,6 \cdot 10^6$	3,7

Таким образом, из таблиц 1, 2 и 3 следует, что образцы Sn-Ni-TiO<sub>2</sub> 2 г/л Sn-Ni-TiO<sub>2</sub> 4 г/л, Sn-Ni-TiO<sub>2</sub> 6 г/л Sn-Ni-TiO<sub>2</sub> 8 г/л, Sn-Ni-TiO<sub>2</sub> 10 г/л сильнее воздействуют на тест-бактерии и проявляют бактерицидные свойства; их применение совместно с обработкой УФ-светом позволяет снизить на три порядка концентрацию микроорганизмов (FR>2). Образец Sn-Ni, в свою очередь, проявляют бактериостатические свойства (FR>1).

Для определения антибактериальных свойств фотокаталитических покрытий без их активации УФ-светом, использовали респираторный метод. Данный метод характеризуется большей точностью и позволяет более досконально оценить антибактериальные свойства данных покрытий. В качестве исследуемых образцов использовали Sn-Ni-TiO<sub>2</sub> 2 г/л (2), Sn-Ni-TiO<sub>2</sub> 4 г/л (4), Sn-Ni-TiO<sub>2</sub> 6 г/л (6). В качестве тест-культуры использовали санитарно-показательные бактерии *St. aureus* ATCC 6538. Результаты представлены на диаграмме (рисунок 1).

Из рисунка 1 следует, что концентрация растворенного кислорода в положительном контроле значительно ниже, чем в опытных образцах, что свидетельствует о наличии антибактериальных свойств у фотокаталитических покрытий. Полученные результаты не дают возможности провести сравнительную характеристику используемых в опыте образцов и определить, какие из них сильнее воздействуют на тест-культуру, так как разница концентраций кислорода невелика. Однако проведенное исследование показало, что данные покрытия проявляют антибактериальные свойства и без обработки УФ-светом, что упрощает и расширяет возможности их использования.

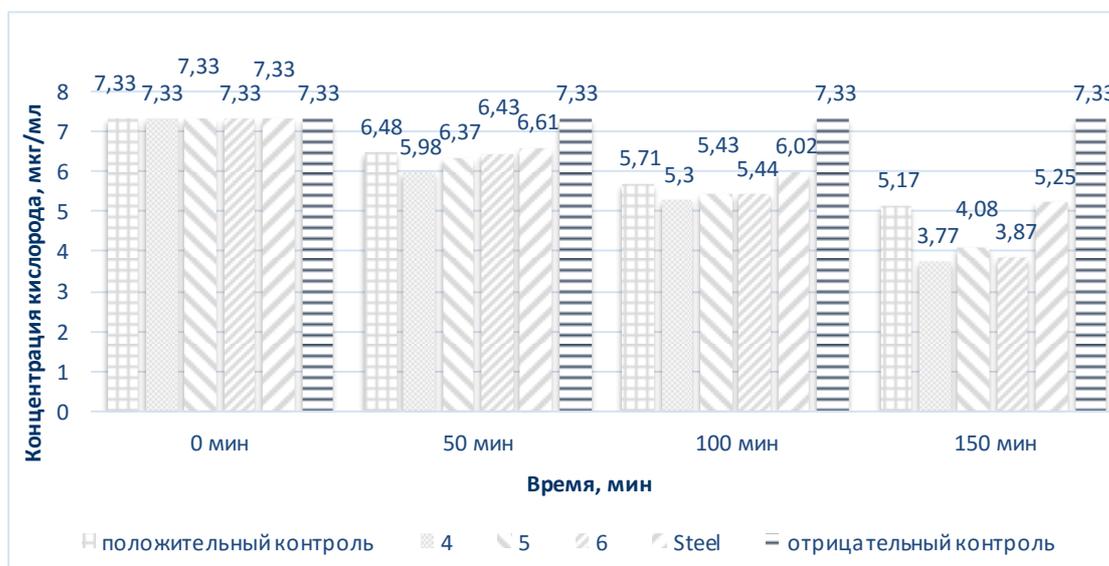
Определение антибактериальных свойств органических покрытий методом, изложенным в ISO 27447:2009 оказалось невозможным в связи с слишком малым размером образцов, вследствие чего оценку проводили только респираторным методом.



**Рисунок 1 – Зависимость концентрации растворенного кислорода при совместном культивировании образцов с нанесенным фотокаталитическим покрытием и КЖ**

В качестве исследуемых образцов выбраны 4 пластинки (Steel, 4, 5, 6). В качестве тест-культуры использовали санитарно-показательные бактерии *E. coli* ATCC 8739. Результаты представлены на диаграмме (рисунок 2).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что спустя 150 минут концентрация растворенного кислорода в контроле и Steel (5,25 и 5,17 мкг/мл соответственно) значительно выше, чем в образцах 4, 5 и 6 (3,77, 4,08 и 3,87 мкг/мл соответственно). Это может быть связано с: 1) адсорбцией кислорода на поверхности образцов из-за их высокой пористости и неровности; 2) возможным растворением активного вещества покрытия и его взаимодействием с кислородом. Полученные результаты свидетельствуют о том, что респираторный метод также не может быть использован для оценки антибактериальных свойств анализируемых образцов. В данный момент ведутся поиски методов, позволяющих оценить антибактериальные свойства органических покрытий.



**Рисунок 2 – Зависимость концентрации растворенного кислорода при совместном культивировании образцов с нанесенным органическим покрытием и КЖ**

Антибактериальные свойства пластинок с нанесенным на них медным покрытием с различным потенциалом осаждения (180, 200, 240 В) определяли при помощи метода, изложенного в ISO 27447:2009, но без облучения УФ-светом. В качестве исследуемых образцов выбраны пять пластинок: сталь (контроль), Сu, Е-180 (медное покрытие с потенциалом осаждения 180 В), Е-200 (медное покрытие с потенциалом осаждения 200В), Е-240 (медное покрытие с потенциалом осаждения 240В). В качестве тест-культуры использовали санитарно-показательные бактерии *St. aureus* ATCC 6538. Результаты представлены в таблице 4.

**Таблица 4 – Антибактериальные свойства медных покрытий по отношению к *St. aureus* ATCC 6538**

Образец	Концентрация бактериальных клеток С, КОЕ/мл	Факторы редукции (RF)
Контроль	$1,3 \cdot 10^6$	-
Cu	$2,4 \cdot 10^5$	0,7
Е-180	$1,2 \cdot 10^5$	1,0
Е-200	$6,8 \cdot 10^5$	0,3
Е-240	$1,6 \cdot 10^5$	0,9

Из таблицы 4 следует, что медные покрытия по отношению к тест-культуре проявляют слабые бактериостатические свойства. В данный момент определяется антибактериальная активность данных покрытий по отношению к другим тест-культурам, а также оценка их свойств более точными методами.

Исходя из полученных результатов, можно сделать следующие выводы:

1) наиболее ярко выраженными антибактериальными свойствами обладают образцы с нанесенным фотокаталитическим покрытием, проявляющие биоцидные свойства как при активации УФ-светом, так и без нее. Все это свидетельствует о том, что такие покрытия могут широко применяться в различных сферах. Однако, значительным недостатком данных покрытий является их высокая стоимость.

2) медные покрытия проявляют бактериостатические свойства, что также говорит о возможности их применения. Однако по своим антибактериальным свойствам они значительно хуже фотокаталитических покрытий.

3) примененные в исследовании методы не позволили доказать наличие антибактериальных свойств органических покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гатауллин Б.Ф., Галимуллина Э.И. Антибактериальные и противомикробные покрытия их виды и применение // Вектор развития современной науки. 2018. №16. С. 389-392.

2. Шевеленко, С. В. Сопоставительный анализ метаболической активности участвующих в биообрастании аэробных и анаэробных бактерий под действием биоцидов/ С. В. Шевеленко, А. А. Кучко, Н. А. Белясова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. 2010. Вып. XVIII. С. 290–296.

3. Белясова Н. А., Антоновская Л. И. Антимикробные свойства дисперсных форм липидов и полигексаметиленгуанидина // Вести Национальной Академии Наук Беларуси. 2014. №3. С. 66-69.

Студ. Я.А. Шевчик; асп. А.И. Савельев  
Науч. рук. ассист. Е.Ф. Чернявская (кафедра биотехнологии, БГТУ);  
зав. кафедрой С.Г. Михалёнок (кафедра органической химии, БГТУ)

## **ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ ТЕТРАГИДРОКАРБАЗОЛОНОВ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ**

В настоящее время остро стоит проблема поиска эффективных малотоксичных антимикробных веществ. Микроорганизмы могут наносить вред как человеку, так и окружающей его среде. Одной из наиболее существенных особенностей микроорганизмов является высокая пластичность их метаболизма, что приводит к быстрому приспособлению к меняющимся условиям окружающей среды. Отличительным свойством микроорганизмов является также их способность к быстрому размножению. [1]. Широкое использование антибиотиков привело к тому, что со временем, при неправильном лечении человека, у микроорганизмов может появляться устойчивость к антимикробным препаратам, что в свою очередь вызывает снижение эффективности применяемых средств, а также заставляет повышать дозу используемого препарата. Повышение дозы используемого препарата приводит к тому, что препарат начинает проявлять побочные эффекты, увеличивается токсическое действие препарата на организм человека. Распространение антимикробной резистентности является одной из самых острых проблем современности, несущей биологические и экономические угрозы для всех стран. Производные тетрагидрокарбазола привлекают всё больший интерес в качестве перспективных фармацевтических средств, обладая широким спектром биологической активности в отношении бактерий [1, 2], грибов [3, 4]

Для анализа отобраны 6 производных, модифицированного по 9-му положению вещества: 1 - 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазол-1-он. Сравнение антимикробного потенциала проводили относительно 1 вещества, оценивая влияние наличия различных радикалов в структуре исследуемых веществ. Для определения антифунгальной активности использовали диффузионный метод, в качестве тест-культур выступали *Aspergillus niger*, *Penicillium sp.*, *Saccharomyces carlsbergensis*, *Kluveromyces marxianus*, *Candida albicans* ATCC 10231. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Ширина зон ингибирования роста микроорганизмов

Исследуемое вещество	Конц. в-ва, мкг/мл	Ширина зон ингибирования, мм				
		<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium sp.</i>	<i>Saccharomyces carlsbergensis</i>	<i>Kluyveromyces marxianus</i>	<i>Candida albicans</i> ATCC 10231
1	10	30	24	29	26	21
	5	25	22	30	25	21
	1	25	17	32	25	19
	0,1	-	-	32	26	18
2	10	26	22	28	24	23
	5	30	22	30	23	21
	1	28	23	30	26	20
	0,1	-	-	29	26	19
3	10	27	27	27	25	23
	5	25	22	29	23	23
	1	25	17	28	23	21
	0,1	-	-	28	32	20
4	10	35	23	26	25	20
	5	30	22	26	24	20
	1	25	17	31	24	21
	0,1	-	-	31	27	21
5	10	32	23	27	30	22
	5	34	24	28	27	21
	1	30	18	36	25	21
	0,1	-	-	34	25	21
6	10	28	22	27	26	22
	5	29	20	34	29	20
	1	26	20	32	26	20
	0,1	-	-	27	27	19
7	10	30	20	24	27	21
	5	30	24	28	25	22
	1	24	25	27	25	20
	0,1	-	-	28	25	21
DMSO		18	10	24	23	18

Примечание: диаметр сверла для лунки составляет d=10 мм

В ходе выполнения исследования мы столкнулись с фунгицидной активностью, проявляемой растворителем (DMSO), что значительно усложнило оценку полученных результатов. *Saccharomyces carlsbergensis* проявил большую чувствительность по отношению к анализируемым веществам по сравнению с *Kluyveromyces marxianus*, однако наибольшую устойчивость по сравнению с другими штаммами, проявила культура *Candida albicans* ATCC 10231. Влияние растворителя (DMSO) на *Candida albicans* ATCC 10231 является мини-

мальным, что позволило получить достоверные результаты. Для минимизации влияния растворителя на исследуемые культуры необходимо переходить к другим методам анализа, при которых данный эффект будет минимальным. Снижения степени влияния растворителя можно достигнуть введением меньших объемов биоцидов, но с большей концентрацией.

Ориентировочно можем сравнить активности веществ относительно друг друга по диаметру зон ингибирования для дрожжей *Saccharomyces carlsbergensis* и *Kluveromyces marxianus*: можно отметить, по полученным данным, что вещества 6, 5 оказывают более сильное воздействие по сравнению с исходным веществом 1, вещества 7, 3 оказывают более слабое воздействие, остальные вещества проявляют примерно такую же активность, как и исходное вещество. Однако, концентрация при которой вещества не проявляют свою активность достигнута не была. Таким образом можно сделать вывод о том, что введение аллильной и метильной группы усилило влияние веществ на *Kluveromyces marxianus* и *Saccharomyces carlsbergensis*.

По данным таблицы 1 можно сказать, что вещество 1 по отношению к *Candida albicans* ATCC 10231, при концентрации 0,1 мкг/мл не проявляет активности, об это свидетельствует равная ширина зон ингибирования чистого DMSO и исследуемого вещества, что касается степени влияния других веществ, можно отметить следующее: вещества 3, 5, 7 проявили большую активность нежели другие исследуемые вещества, причем концентрация вещества 0,1 мкг/мл не является пределом, активность веществ 2, 6 в концентрациях 0,1 мкг/мл примерно равна активности чистого растворителя, что говорит о незначительном влиянии данных веществ в данных концентрациях. Таким образом введение 4-(бензилокси)бут-2-ин-1-илового, метилового и оксиран-2-илметилового радикала повысили активность веществ относительно исходного вещества. Повышение активности, обусловленное модификацией соединения, вызывает особый интерес в процессе поиска и открытия новых антимикробных препаратов.

Стоит так же отметить что *Aspergillus niger* проявил большую чувствительность по отношению к анализируемым веществам по сравнению с *Penicillium sp.*

Ориентировочно можем сравнить активности веществ относительно друг друга по диаметру зон ингибирования, для мицелиальных грибов *Penicillium sp.*, можно выделить, по имеющимся данным, два вещества (7 и 2), оказывающих более сильное воздействие по сравнению с исходным веществом 1, которое может быть обусловлено тем, что бензильная группа в положении 9, а также оксиран-2-

илметильильная имеют повышенную проникающую способность. Эти данные коррелируют с результатами полученными Vublitz M. et al [5].

Для грибов *Aspergillus niger*, большую активность по сравнению с исходным веществом показали вещества 2,5,7 – это в свою очередь говорит о том, что введение в исходную структуру бензилового, метильного и оксиран-2-илильного радикала повысило антифунгальные свойства исследуемых антимикробных препаратов.

Так как применение суспензионного метода для мицелиальных грибов невозможно, дальнейшее изучение антифунгальных свойств проводили респираторным методом являющимся более точным. В качестве тест культуры использовали *Aspergillus niger*. Динамика изменения содержания кислорода в среде представлена в таблице 2.

**Таблица 2 – Содержание молекулярного кислорода, при совместном культивировании тест культуры *Aspergillusniger* и биоцида 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбозол-1-она (вещество 1)**

Время измерения, ч	Содержание кислорода, мг/мл					
	СБ	Положительный контроль	Контроль (DMSO)	Проба, содержащая в-во 1 С=100 мкг/мл	Проба, содержащая в-во 1 С=10 мкг/мл	Проба, содержащая в-во 1 С=1 мкг/мл
0	4,10	4,1	4,10	4,10	4,10	4,10
1	4,00	1,07	1,07	1,15	1,49	1,55
2	3,98	0,9	0,90	1,10	1,47	1,43
3	3,80	0,75	0,75	0,78	1,03	1,28
4	3,80	0,38	0,38	0,39	0,58	0,81

Анализируя полученные данные можно с уверенностью сказать, что исходное вещество 1 оказывает влияние на рост и развитие *Aspergillus niger*, о чем свидетельствует разница в скорости потребления кислорода контрольными пробами и пробами с антимикробным препаратом. Резкое снижение содержания молекулярного кислорода в среде в первый час, видимо, обусловлено задержкой диффузии вещества в клетку [5].

Интересным является тот факт, что скорость потребления кислорода минимально в пробе, содержащей минимально анализируемую концентрацию, что говорит о большем фунгицидном потенциале разведенного биоцида (1 мкг/мл), чем биоцида с концентрацией (100 мкг/мл). Данный феномен требует дальнейшего изучения.

Проведенный эксперимент продемонстрировал возможность применения респираторного метода для оценки антимикробных свойств тетрагидрокарбазолов и будет применяться в дальнейшем.

По совокупности проведенных исследований можно отобрать образцы модифицированных тетрагидрокарбазолов, обладающим большим фунгицидным потенциалом по отношению к широкому кругу тест-культур: введение метильной группы по положению 9 приводит к увеличению активности в отношении дрожжеподобных грибов (*Saccharomyces carlsbergensis*, *Kluyveromyces marxianus*, *Candida albicans* ATCC 10231), а также некоторым мицелиальным грибам (*Aspergillus niger*).

Для мицелиальных грибов (*Aspergillus niger*, *Penicillium sp.*) аналогичный эффект достигается введением бензильной и оксиран-2-илметильной группы по положению 9.

Проведенные исследования позволили определить перспективные направления модификации тетрагидрокарбазолов, позволяющие получать антимикробные вещества с повышенным биоцидным потенциалом по отношению к широкому кругу микроорганизмов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Design, synthesis and evaluation of hybrid of tetrahydrocarbazole with 2,4-diaminopyrimidine scaffold as antibacterial agents / L. Su [et al.] // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2019. – Vol. 162. – P. 203-211.

2. Mahboobi, S. Antimycobakteriell wirksame Carbazolderivate / S. Mahboobi, S. Kuhr, W. Meindl // Archiv der Pharmazie. – 1994 – Vol. 327, № 10. – P. 611–617.

3. Sangeetha, V. Synthesis of pyrimido annelated carbazoles and 2-methyl-6-oxo-bisindolo[1,2-*b*:5,4-*b'*] cyclohexanones using 2-hydroxymethylene-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydrocarbazoles / V. Sangeetha, K. J. Rajendra Prasad // Indian Journal of Chemistry. – 2006 – Vol. 45B – P. 1028-1033.

4. Synthesis and In-vitro Antitumor Activities of Some Mannich Bases of 9-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazole-1-ones / J. Chen [et al.] // Archiv der Pharmazie. – 2009 – Vol. 342, № 3. – P. 165–172.

5. Bublitz M, Kjellerup L, Cohrt KO, Gordon S, Mortensen AL, Clausen JD, et al. (2018) Tetrahydrocarbazoles are a novel class of potent Ptype ATPase inhibitors with antifungal activity.

## **ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ БИОУДОБРЕНИЙ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ПАСЛЕНОВЫХ КУЛЬТУР**

Разнообразные биохимические процессы, протекающие в почве обусловлены прежде всего жизнедеятельностью многочисленной армии почвенных микроорганизмов. Среди огромного количества разнообразных микроорганизмов имеются виды, особенно тесно связанные с растениями и приносящие им несомненную пользу. Это послужило основанием для создания и применения различных биопрепаратов, содержащих те или иные виды полезных микроорганизмов. [1].

Больше всего почвы нуждаются в соединениях азота и фосфора, что ведет к дефициту данных важных компонентов и у растений. После того, как было установлено положительное влияние почвенной микробиоты на жизнедеятельность и продуктивность растений, возник вопрос о практическом применении микроорганизмов фиксирующих азот атмосферы, а также повышающих доступность труднорастворимых фосфатов почвы для растений за счет биологической фосфатмобилизации [2], [3]. Наиболее эффективным является совместное применение азотфиксирующих и фосфатмобилизующих микроорганизмов, так как при этом частично устраняется конкуренция между азотфиксаторами и растением-хозяином за источники фосфатного питания [4].

Целью исследовательской работы является разработка новых комплексных биоудобрений и изучение влияния применения разработанных биоудобрений при выращивании пасленовых.

Объектом исследования являлось комплексных биологических удобрений азотфиксирующих и фосфатмобилизующих почвенных микроорганизмов. Тестовыми сельскохозяйственными культурами являются томаты «Примадонна» и перцы «Желтый бык».

На предыдущих этапах исследования нами проведена проверка эффективности применения комплексных биоудобрений на основе азотфиксирующих и фосфатмобилизующих микроорганизмов, выделенных из почвы, при выращивании томатов [5].

На следующем этапе анализировали влияние применения подобранных ассоциаций на рост и развитие перцев. Семена перцев предварительно замачивали в 1%-ном растворе перманганата калия, заво-

рачивали в х/б ткань, увлажненную водой, до проклевывания. Пророщенные перцы высеивали в три контейнера с подготовленным грунтом. Первый полив после посева зерен в грунт выполняли на третий день. Периодичность всех последующих поливов до вырастания первых полноценных листков на растении составляла 2-3 дня. После появления полноценных листков (возраст рассады – 1 месяц) начали подкормку перцев биоудобрениями два раза в неделю. Первый контейнер поливали водой, второй – суспензией Ф17+1', третий – суспензией Ф17+2'.

На рисунке 1 слева изображены перцы после трех месяцев выращивания, справа – после четырех.



**Рисунок 1 – Рассада перцев, используемая в качестве тест-культуры**

После месяца подкормки из каждого контейнера вырезали по семь стеблей и измеряли их массу и размер, определяли индекс качества рассады. Средние значения длины и массы стеблей перцев после 2 и 3 месяцев подкормки, а также рассчитанный нами индекс качества рассады приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Оценка качества рассады тест-культуры перцев**

Биоудобрение	Масса стеблей перцев, г		Длина стеблей перцев, мм		Индекс качества рассады	
	2 месяц	3 месяц	2 месяц	3 месяц	2 месяц	3 месяц
Вода	0,50	0,84	110,00	129,10	0,05	0,07
Ф17+1'	0,84	1,37	128,29	143,72	0,07	0,10
Ф17+2'	0,63	0,98	109,86	130,31	0,06	0,08

Из таблицы 1 видно, что перцы, которые поливали суспензией Ф17+1', имеют большую массу и длину по сравнению с теми, которые поливали только водой. Перцы, подкармливаемые суспензией Ф17+2', имеют менее развитые стебли в сравнении с теми, которые обрабатывали суспензией Ф17+1', но масса и длина стеблей из этого контейнера тем не менее превышает таковые показатели рассады в контрольном контейнере.

Индекс качества рассады, представляющий собой отношение массы (в г) растения к его длине (в см), показывает, что эффективность применения разрабатываемых биоудобрений значительно превышает результаты, полученные при поливе рассады водой. Вместе с тем, обработка рассады штаммами Ф17+1' показала несколько большую эффективность по сравнению со штаммами Ф17+2'.

Следует отметить, что результаты, полученные в ходе данной работы, коррелируют с данными, полученными в ходе аналогичного эксперимента с томатами [5].

Для количественной оценки эффективности разработанных биоудобрений определили содержание общего азота в стеблях томатов и перцев после 3 месяцев выращивания. Результаты данного исследования представлены в таблицах 2 и 3.

**Таблица 2 – Содержание общего азота в стеблях томатов**

Биоудобрение	Объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование, мл	Масса навески, г	Содержание общего азота в пробе, %
Вода контроль)	20,4	2,00	1,07
Ф17+1'	18,6	1,97	2,23
Ф17+2'	19,2	1,98	2,17

**Таблица 3 – Содержание общего азота в стеблях перцев**

Биоудобрение	Объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование, мл	Масса навески, г	Содержание общего азота в пробе, %
Вода (контроль)	46,5	0,53	0,92
Ф17+1'	34,4	0,55	3,97
Ф17+2'	40,7	0,56	2,33

Проанализировав данные таблиц 2 и 3, можно сказать, что применение биоудобрений положительно влияет на накопление азота в зеленой массе тест-культур.

В ходе исследования проводили определение содержания аммонийного азота в почве до и после выращивания в ней томатов. Содержание аммонийного азота в анализируемых вытяжках определяли с помощью калибровочной кривой, построенной на основании значений оптической плотности образцовых растворов. По значениям оптической плотности анализируемых образцов определили концентрацию аммонийного азота в растворе.

Сделав пересчет на 100 г почвы с учетом коэффициента перевода в аммонийный азот (0,778) получили данные, представленные в таблице 4.

**Таблица 4 – Содержание аммонийного азота в почве**

Проба почвы	Количество NH <sub>4</sub> в растворе, мг/мл	Содержание аммонийного азота, мг/100 г почвы
До выращивания томатов	0,439	0,016
После выращивания с удобрением Ф17+1'	0,0287	0,0098
После выращивания с удобрением Ф17+2'	0,0268	0,0093
После выращивания с поливом водой	0,0220	0,0079

Из таблицы 4 видно, что содержание аммонийного азота в почве в ходе роста растений снизилось, что объясняется его активным потреблением. Однако использование выбранных нами комбинаций микроорганизмов обеспечивает замедление снижения аммонийного азота в почве, что положительно влияет на рост и развитие растений.

#### ЛИТЕРАТУРА

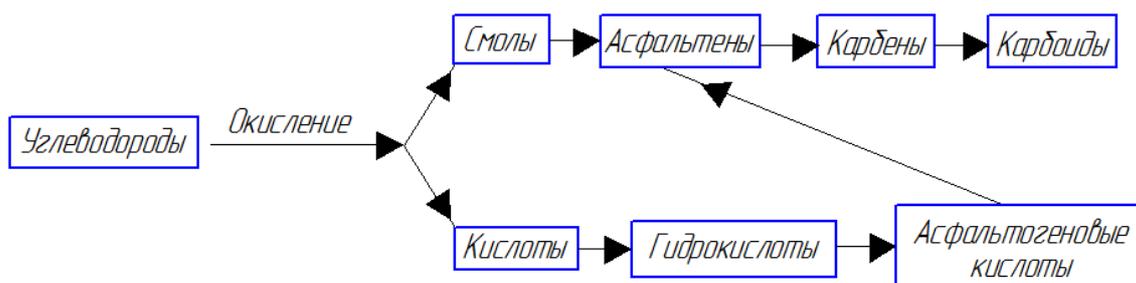
1. Терещенко Н.Н. Биодобрения на основе микроорганизмов. / Томский государственный университет. – Томск. – 2003. – 60 с.
2. Завалин А.А. Биопрепараты, удобрения и урожай / ВНИИА. – Москва. – 2005. – 302 с.
3. Босак В.Н. Способ оптимизации фосфатного режима почвы при возделывании сельскохозяйственных культур / В Н. Босак [и др.] // Микробные биотехнологии : фундаментальные и прикладные аспекты : сборник научных трудов. - Минск : Беларуская навука, 2016. - Т. 8. - С. 148-162.
4. Кононов А.С. Роль азотфиксирующих микробиологических удобрений в повышении урожайности бобово-злакового агроценоза / Журнал «Вестник» Брянского государственного университета. – Брянск. – 2010. – 4с.
5. Граник, А.М., Альшевская, Л.В. Применение комплексных биодобрений при выращивании томатов // Наука – шаг в будущее : тезисы докладов XII студенческой научно- практической конференции факультета технологии органических веществ, 5 декабря 2019 года, г. Минск. – Минск : БГТУ, факультет ТОВ, 2019. – 119 с.

## ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ГУДРОНА

Нефтяные битумные вяжущие широко используются в дорожном и гражданском строительстве, так как являются самым дешевым и универсальным материалом, который обладает высокой пластичностью, способностью выдерживать без разрушений воздействие низких температур, температурных перепадов, различные деформационные нагрузки. Однако в условиях постоянного роста грузоподъемности и интенсивности движения транспортных средств, приводящих к значительному росту динамических нагрузок на дорожные покрытия, существенно ужесточаются требования, предъявляемые к качеству важного компонента асфальтобетонов – нефтяному битумному вяжущему [1].

Одним из эффективных методов целенаправленного придания битумному вяжущему новых качественных свойств является их структурирование. В настоящее время для этих целей используют модификацию битума полимерами путем связывания структуры молекул полимеров в матрице битума [2]. Однако для успешной реализации данного технического решения требуются полимеры с определенными свойствами, а также значительные временные и энергетические затраты на их реализацию. Более того, анализ тенденций по модификации битумных вяжущих полимерами показывает, что технология введения готовых полимеров в битум приближается к своим максимально достижимым возможностям [3]. По-видимому, более эффективным методом структурирования битумного вяжущего является окисление нефтяного гудрона совместно с добавками функционализированных соединений.

Как известно [4], реакции, протекающие при высокотемпературном окислении гудрона можно представить следующей схемой:



Согласно приведенной схемы в составе окисляемой реакционной массы, особенно при относительно низких температурах окисления, присутствуют соединения, содержащие реакционные гидроксильные, карбоксильные группы. Если в такую систему ввести добавки бифункциональных соединений, способных взаимодействовать с реакционными группами окисляемого сырья, то протекание реакций, например, дегидратации, этерификации между компонентами окисляемой системы может внести существенный вклад в формирование структуры битума. Сополимеризация битума с функционализированными соединениями позволит сделать каркасную структуру в модифицированном битуме более развитой. При этом, варьируя природу и концентрацию добавки в гудроне, температуру окисления, можно регулировать процесс структурирования.

В данной работе для структурирования окисляемого гудрона использовали тяжелую смолу пиролиза (ТСП), основные характеристики которой представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Свойства ТСП**

Наименование показателя	Значение	Метод измерения
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,045	ГОСТ 3900-85
Вязкость кинематическая при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	15,6	ГОСТ 33-2016
Температура перегонки 3 % объема, °С	195	ГОСТ ISO 3405-2013
Доля отгона при 340 °С, мас. %	56,5	ГОСТ ISO 3405-2013
Массовая доля воды, %	0,12	ГОСТ 2477-2014
Массовая доля механических примесей, %	0,0089	ГОСТ 6370-83
Содержание серы, мас. %	0,037	ГОСТ 32139-2013
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	58,8	ГОСТ 2070-82

В тяжелой смоле пиролиза содержится много ароматических углеводородов, в том числе с ненасыщенными связями, что свидетельствует о склонности ТСП к реакциям уплотнения, конденсации, полимеризации, сополимеризации и окисления в условиях процесса получения окисленного нефтяного битумного вяжущего. По-видимому, использование ТСП в качестве добавки к окисляемому гудрону позволит повлиять на процесс структурирования нефтяной дисперсной системы.

В таблице 2 приведены основные характеристики образцов битумов, полученных при окислении системы гудрон – ТСП по известной методике [5], при температуре t=200 °С и в течение 6 часов.

**Таблица 2 – Характеристики окисленных битумов**

Показатель	Вводимая добавка		
	Без добавки	1% ТСП	2% ТСП
Температура размягчения по КиШ, °С	42	41	44
Пенетрация при 25 °С, ×0,1 мм	155	152	137

Согласно данным, представленным в таблице, в установленном интервале температур добавка ТСП практически не влияет на процесс окисления. По-видимому, для инициирования воздействия ТСП на процесс структурирования необходимо ввести промотор (активатор) окисления. Роль такого компонента могут выполнять доноры гидрид-ионов. Можно также увеличить время пребывания реакционной смеси в зоне высоких температур, количество вводимого в окисляемый гудрон модификатора, т.е. ТСП.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллин, А.И. Высококачественные асфальтобетоны трехмерной структуры для дорожных покрытий / А.И. Абдуллин, Е.А. Емельянычева, И.А. Абдуллин, Н.Е. Тимофеев // Вестник казанского технологического университета. - 2006. - №2. - С.152-155
2. Кутын, Ю. А. Об особенностях производства и применения модифицирующих нано-структурных битумных композиций / Ю. А. Кутын, Э. Г. Теляшев, Г. Н. Викторова // Мир нефтепродуктов. – 2011. – №3. – С. 51–55.
3. Использование отходов полимеров в производстве окисленных битумов / Ю. А. Степанович, Б. Ж. Хаппи Вако, А. О. Шрубок // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. - Минск : БГТУ, 2019. - № 1. - С. 72-77.
4. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
5. Влияние добавки пентаэритрита на свойства нефтяного битумного вяжущего / Е. И. Грушова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. - Минск : БГТУ, 2019. - № 2. - С. 86-89.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОХЛОРТИАЗИДА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ**

Гидрохлортиазид (ГХ) является фармацевтической субстанцией для производства лекарственных средств с мочегонным действием. Было выявлено, что попадание ГХ в организм человека повышало риск немеланомного рака кожи и плоскоклеточной карциномы [1]. Поэтому определение предельно допустимой концентрации этого вещества в воздухе рабочей зоны является актуальной задачей.

Таким образом, целью данного исследования является определение предельно допустимой концентрации (ПДК) гидрохлортиазид в воздухе рабочей зоны.

Для расчета ПДК любого вещества необходимо осуществить его первичную токсикологическую оценку в соответствии с [2]. Инструкция предполагает проведение экспериментальных работ и обработке результатов по оценке острой, субхронической токсичности ГХ, а также проведение работ по оценке:

- раздражающего действия ГХ на слизистые глаз лабораторных животных;
- местно-раздражающих и кожно-резорбтивных свойств ГХ;
- кумулятивных свойств ГХ;
- сенсибилизирующих свойств ГХ.

Также для определения ПДК необходимы данные о хроническом воздействии ГХ на лабораторных животных. Ранее нами была оценена острая токсичность этого соединения в исследованиях *in vivo*. В результате для крыс самок и самцов линии Вистар была определена полуметальная доза ( $LD_{50}$ ), которая составила для самцов 3651 мг/кг, а для самок – 3163 мг/кг [1].

### **Исследование раздражающего действия ГХ на слизистые глаз лабораторных животных.**

При внесении ГХ в нижний конъюнктивальный свод глаза кроликов в дозе 100 мкг в виде порошка наблюдалось отсутствие раздражающего действия субстанции, что позволяет отнести данную субстанцию к классу 0 (отсутствие выраженности раздражающего действия) [2].

**Оценка местно-раздражающих и кожно-резорбтивных свойств ГХ.** Местно-раздражающее действие субстанции ГХ изучено

путем однократных аппликаций на кожные покровы крыс в дозе 20 мг/см<sup>2</sup> (водная суспензия). Признаков раздражающего действия не отмечено (0 баллов – отсутствие раздражающего действия) [2].

Изучение кожно-резорбтивного действия субстанции ГХ проводили на крысах линии Вистар. Было сформировано две серии крыс: опытная и контрольная (по 10 самцов в каждой, массой 250–300 г). Животных обеих серий помещали в специальные индивидуальные фиксаторы с отверстиями для хвоста. Хвосты крыс опытной серии на 2/3 длины погружали в исследуемую субстанцию в нативном виде (порошок) на 6 часов (длительность экспозиции соответствовала ожидаемому периоду воздействия на человека 20-кратно 5 раз в неделю в течение 20 дней, при этом обеспечивали герметичность для исключения возможности ингаляционного воздействия вещества (испарение из пробирки) на подопытных животных; хвосты крыс контрольной серии – по аналогичной схеме помещали в пробирки без порошка.

Оценку функционального состояния кожных покровов хвостов крыс проводили через 1 и 16 часов после каждого эпикутанного воздействия, по показателям, указанным в приложении 5 [2]. Оценку степени выраженности местно-раздражающего действия в баллах и ее классификационную оценку осуществляли в соответствии с приложением 5 [2]. В результате проведенного исследования установлено, что при длительном курсовом (20-дневном) нанесении на кожу хвостов крыс субстанции ГХ, происходило повышение значений ряда показателей «красной» крови, которое, тем не менее, не выходило за пределы физиологической нормы для данного вида животных.

Таким образом, длительное кожно-резорбтивное воздействие субстанции ГХ оказывало незначительное воздействие на изученные показатели биохимического состава сыворотки крови животных.

При изучении показателей плазменного гемостаза самцов крыс после курсового 20-дневного нанесения субстанции ГХ статистически достоверных различий при сравнении с контрольной серией животных не выявлено.

Общий анализ мочи крыс проводили на 1 сутки после окончания курса нанесения субстанции ГХ на кожу хвостов крыс. Установлено, что в образцах мочи крыс контрольной и опытной серий отсутствовали лейкоциты, кровь, кетоны, белок, нитриты, билирубин, уробилиноген, глюкоза, аскорбиновая кислота. При межгрупповом сравнении не было выявлено достоверных изменений значений показателей рН и плотности мочи.

Проведенное патоморфологическое исследование не выявило наличие в органах патоморфологических изменений в обеих сериях,

этот факт дает право предположить отсутствие системного токсического эффекта у субстанции ГХ.

Таким образом, у субстанции ГХ наблюдается отсутствие системного и местного токсического эффекта.

**Исследование кумулятивных свойств ГХ.** Способность субстанции ГХ к кумуляции в организме изучена путем ежедневных пероральных введений крысам-самцам линии Вистар ( $n=10$ ) в нарастающих дозировках ( $0,1-1,12 LD_{50}$ ) на протяжении 28 дней. Суммарная доза субстанции, которую получили крысы в течение 28 дней введения, составила 46451,2 мг/кг. Животные контрольной серии ( $n=10$ ) получали в эквивалентных объемах 1 % крахмальный гель (растворитель).

В ходе данного исследования не было зарегистрировано гибели животных; не отмечено клинических проявлений интоксикации; установлено снижение прироста массы тела в запланированных контрольных точках эксперимента в сравнении с исходными значениями данного показателя.

Отсутствие смертности животных на протяжении всего исследования, свидетельствует о развитии повышенной резистентности к исследуемой субстанции.

**Оценка сенсибилизирующих свойств ГХ.** Потенциальная возможность субстанции ГХ проявлять аллергенные свойства была изучена путем однократной внутрикожной сенсибилизации беспородных мышей.

Были сформированы опытная и контрольная серии мышей (по 10 самцов в каждой). Животных опытной серии сенсибилизировали раствором изучаемой субстанции в смеси с иммуностимулятором полным адьювантом Фрейнда (ПАФ) (60 мкл (30 мкл 0,35% раствора ГХ в растворе Хенкса, 30 мкл ПАФ)), контрольную – растворителем (раствор Хенкса) в смеси с иммуностимулятором ПАФ (60 мкл (30 мкл раствора Хенкса, 30 мкл ПАФ)), однократно внутрикожно в основание хвоста в соответствии с [2]. Выявление сенсибилизирующей способности исследуемой субстанции проводили на 6-е сутки провокационной пробой (введением разрешающей дозы – 40 мкл 0,35% раствор ГХ в растворе Хенкса *под апоневроз задней лапы*) – по тесту опухания лапы мыши (ТОЛМ). Для этого до и через 24 часа после введения разрешающей дозы проводили измерение толщины задней лапы мышей опытной и контрольной серий с помощью микрометра. Сравнивали среднегрупповые показатели ТОЛМ животных опытной и контрольной серий в абсолютных (мм) и относительных (балл) единицах.

При изучении сенсibiliзирующего действия субстанции ГХ на беспородных мышах не выявлено достоверных изменений среднегрупповых показателей ТОЛМ между животными опытной и контрольной серий, что свидетельствует об отсутствии у нее сенсibiliзирующей способности.

**Изучение субхронической токсичности ГХ.** Проводили на крысах обоего пола при ингаляционном пути поступления субстанции ГХ ежедневно непрерывно по 6 часов на протяжении 28 дней в дозах: 316, 633, 949 мг/м<sup>3</sup>. В ходе исследования регистрировали летальность, прирост массы тела – 1 раз в неделю в течение курса ингаляций; клинический осмотр – еженедельно в течение периода ингаляции.

На 1 сутки после окончания введения исследуемой субстанции от крыс брали мочу для анализа, после чего животных подвергали эвтаназии ингаляцией СО<sub>2</sub>, в ходе которой проводили взятие крови для определения гематологических, биохимических и гемостазиологических показателей.

После вскрытия и выделения органов из полости тела, проводили их макроскопическое описание и взвешивание для расчета весовых коэффициентов. Ткани органов животных контрольной серии и серии с максимальной концентрацией ГХ фиксировали в 10% формалине для гистологического исследования.

В результате исследования ингаляционной субхронической токсичности субстанции Гидрохлортиазид установлено, что в группах экспериментальных животных отсутствовали как макро-, так и микроскопические патологические изменения. Не было выявлено отличий в гистологическом строении исследованных органов животных экспериментальных и контрольных групп.

**Оценка хронической токсичности ГХ и расчет ПДК.** О хроническом воздействии (для определения порога хронического действия в воздухе рабочей зоны –  $Lim_{ch}$ ) судили по данным зарубежных исследователей [3], полученным при 26 недельном (5 раз в неделю) исследовании на крысах обоего пола в дозах 1000, 1500 и 2000 мг/кг/день субстанции ГХ. При дозе 1500 мг/кг/день наблюдалось незначительное снижение набора массы тела, незначительные изменения состава клеток красной крови, которые могли быть следствием фармакологического действия ГХ, и они не имели достоверного токсического влияния. Доза 1000 мг/кг/день считалась дозой, не вызывающей негативных эффектов и использовалась для установления порога хронического действия  $Lim_{ch}$ .

Также порог хронического действия определяли с использованием экспериментально установленных параметров токсикометрии для крыс: полулетальной дозы ( $LD_{50}$ ) [3], коэффициента видовых раз-

личий – КВР, коэффициента кумуляции –  $K_{cum}$ , зоны острого действия –  $Z_{ac}$ ; суточных терапевтических доз (минимальное значение суточной терапевтической дозы – МСТД и высшая суточная терапевтическая официально регламентируемая доза – ВСТД в граммах).

Таким образом, порог острого действия  $Lim_{ac}$  составил 1000 мг/м<sup>3</sup>, а порог хронического действия  $Lim_{ch}$  – 9,56 мг/м<sup>3</sup>. Зона острого действия составила 6,96, что позволяет отнести данное вещество ко 2 классу опасности.

Величина ПДК рассчитывалась путем уменьшения величины порога хронического действия на коэффициент запаса ( $K_3$ ):

$$ПДК = \frac{Lim_{ch}}{K_3} = 9,56:8 = 1,2 \text{ мг/м}^3,$$

где  $Lim_{ch}$  – порог хронического действия;  $K_3$  – коэффициент запаса.

Решение о величине коэффициента запаса для расчета ПДК субстанции ГХ в воздухе рабочей зоны принимали с учетом особенностей действия субстанции в соответствии с [4].

Таким образом, по результатам проведенных исследований и с учетом полученных данных величина ПДК гидрохлортиазида в воздухе рабочей зоны составила 1,2 мг/м<sup>3</sup>, зона острого действия – 6,96, что позволяет отнести данное вещество ко 2 классу опасности (высокоопасные вещества).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лось, В.А. Исследование токсичности гидрохлортиазида в экспериментах *in vivo* / В.А. Лось [и др.] // Труды БГТУ. – 2020. – № 1, серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология – С. 226–230.
2. Инструкция 1.1.11-12-35-2004 «Требования к постановке экспериментальных исследований для первичной токсикологической оценки и гигиенической регламентации веществ».
3. Monograph «Hydrochlorothiazidum», 2014.
4. Смирнов, В.Г. Расчетные методы оценки опасности и гигиенического нормирования вредных веществ в разных средах. / В.Г. Смирнов [и др.] – М., 2002. – 130 с.

Магистрант Е.В. Гиль  
Науч. рук. доц. С.А. Ламоткин  
(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ

Антимикробная активность эфирных масел различных хвойных растений широко изучается учеными России, Латвии, Турции, Румынии и Канады. Эфирные масла хвойных растений обладают высокими бактерицидными свойствами, играют важную роль в очищении воздуха от болезнетворных микроорганизмов, в охране здоровья человека. Они могут служить прекрасными транспортными средствами для лекарственных веществ, помогая им проникать в различные органы и ткани человека, обеспечивая достаточный точно направленный терапевтический эффект [1,2].

На территории Республики Беларусь распространенным видом является сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.) и ель европейская (*Picea abies* L. Karst). Кроме того, произрастают интродуцированные виды растений, в частности ель канадская (*Picea glauca*).

В качестве объекта исследования были выбраны эфирные масла, полученные из хвои деревьев сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), ели европейской (*Picea abies* L. Karst) и ели канадской (*Picea glauca*). Деревья произрастали в условиях городской среды (образцы 1, 2) и на экологически чистой территории (образцы 3, 4). Кроме того, образцы отбирались в зимний (образцы 1, 3) и летний (образцы 2, 4) период времени. Выделение эфирного масла осуществляли методом гидроdistилляции, а количественный выход определяли волюметрически.

Качественный и количественный анализ состава масел осуществляли методами газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) без предварительного фракционирования. Хроматографический анализ выполняли на хроматографе Кристалл 5000.1 с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной фазой 100% диметилсилоксаном.

Антибактериальную активность эфирных масел определяли диффузионным методом (метод бумажных дисков). Принцип метода основан на диффузии антимикробных агентов в агар и определении диаметра зон ингибирования роста тест-культур бактерий на агаризованной среде, формирующихся под действием диффундирующих в среде веществ, обладающих антимикробной активностью [3]. Опреде-

ление антибактериальной активности эфирных масел проводили с использованием 6 санитарно-показательных микроорганизмов.

По результатам эксперимента был проведен сравнительный анализ антимикробной активности эфирных масел ряда хвойных растений в зависимости от условий их произрастания и времени заготовки хвои.

В таблице 1 представлены результаты качественного и количественного анализа эфирных масел выбранных хвойных растений.

**Таблица 1 – Групповой состав и содержание основных компонентов эфирных масел хвойных растений**

Хвойные растения	№ образца	Групповой состав и содержание основных компонентов, %								
		$\alpha$ -пинен	3-карен	Камфен	Лимонен	1,8-цинеол	Камфора	Монотерпены	Кислородсодержащие терпены	Сесквитерпены
Сосна обыкновенная ( <i>Pinus sylvestris</i> L.)	1	26,6	6,5	2,9	1,0	–	–	40	3	50
	2	27,2	7,1	3,0	0,8	–	–	40	3	55
	3	18,1	24,5	1,9	2,1	–	–	60	2	30
	4	19,3	25,1	2,1	1,1	–	–	55	2	40
Ель европейская ( <i>Picea abies</i> L. Karst)	1	7,2	–	18,3	8,8	13,2	1,5	45	45	2
	2	6,8	–	19,1	7,3	15,1	1,1	50	45	2
	3	10,1	–	13,1	15,2	7,5	3,0	60	30	3
	4	10,5	–	14,0	14,8	4,2	2,8	55	35	3
Ель канадская ( <i>Picea glauca</i> )	1	1,6	–	6,0	6,9	2,2	20,9	35	60	2
	2	1,4	–	4,2	5,0	6,3	27,0	30	65	2
	3	9,0	–	16,0	4,1	0,9	5,0	45	55	1
	4	8,8	–	18,0	4,0	1,0	4,9	40	60	1

Из таблицы 1 видно, что основными компонентами эфирного масла сосны являются моно- и сесквитерпеновые углеводороды. Удельный вес этих групп зависит как от времени заготовки образцов, так и от степени загрязненности хвои токсичными элементами. Монотерпены преобладают в образцах, выделенных из загрязненного сырья. Основными компонентами масла являются  $\alpha$ -пинен, камфен, 3-карен и лимонен, суммарное содержание которых может достигать 50%. Следует отметить, что существенно зависит от источника сырья содержание пинена и карена: в образцах 3, 4 преобладает карен, а в образцах 1, 2 –  $\alpha$ -пинен. Вероятно, такая тенденция связана с конкурирующими реакциями в процессе биосинтеза данных компонентов.

Эфирное масло елей напротив богато кислородсодержащими компонентами, а также монотерпеновыми углеводородами. Среди основных компонентов следует особо выделить камфен, лимонен, 1,8-цинеол и камфору. Содержание этих компонентов существенно меняется от времени и места заготовки сырья.

Для образцов 1 и 2 эфирного масла ели европейской возрастает содержание камфена и 1,8-цинеола по сравнению с образцами 3, 4, и снижается содержание лимонена и камфоры. Для ели канадской напротив содержание камфоры в образцах 1, 2 значительно выше, чем в образцах 3, 4, а содержание камфена снижается в образцах 1, 2.

В таблице 2 приведены результаты определения диаметра зон ингибирования роста тест-культур бактерий растворами эфирного масла (50% раствор эфирного масла в этаноле).

**Таблица 2 – Результаты определения диаметра зон ингибирования роста тест-культур бактерий растворами эфирных масел**

Хвойные растения		№ образца	Тест-культуры бактерий					
			<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Salmonella enterica</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Clostridium sp.</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
Сосна обыкновенная ( <i>Pinus sylvestris</i> L.)	Диаметр зоны ингибирования роста (мм) тест-культур бактерий	1	22	23	21	24	23	22
		2	22	23	22	25	24	23
		3	19	19	17	20	19	18
		4	20	20	18	20	22	19
Ель европейская ( <i>Picea abies</i> (L) Karst)	Диаметр зоны ингибирования роста (мм) тест-культур бактерий	1	24	25	27	29	27	29
		2	25	26	28	29	28	27
		3	21	22	24	27	24	26
		4	21	23	25	27	25	26
Ель канадская ( <i>Picea glauca</i> )	Диаметр зоны ингибирования роста (мм) тест-культур бактерий	1	22	23	23	24	24	23
		2	23	23	24	26	25	24
		3	20	20	21	21	22	20
		4	20	21	22	23	23	22

Эфирное масло во всех случаях обладает достаточно высокой антибактериальной активностью по отношению ко всем исследованным микроорганизмам. Антибактериальная активность образцов 1 и 2 для всех видов растений выше, чем для образцов 3 и 4. Следует отметить, что масла, выделенные в летний период времени (образцы 2 и 4 всех видов растений), демонстрируют несколько более высокую антибактери-

альную активность по сравнению с образцами, выделенными в зимний период (образцы 1 и 3 всех видов растений).

Такой результат, вероятно, связан с различием в содержании основных компонентов в загрязненных и чистых образцах, а также с более высоким содержанием в «летних» маслах кислородсодержащих терпенов.

Так для эфирного масла сосны антибактериальная активность связана скорее всего с высоким содержанием  $\alpha$ -пинена, антибактериальные свойства которого хорошо изучены авторами работы [4]. Кроме того в эфирном масле сосны наблюдается высокое содержание кариофиллена, также обладающего антимикробными свойствами. Антибактериальные свойства эфирных масел елей обусловлены высоким содержанием камфоры и 1,8-цинеола.

Таким образом, исследованные эфирные масла обладают высокой антимикробной активностью, что позволяет рекомендовать их в качестве сырья для производства лекарственных препаратов. Кроме того, при заготовке сырья следует учитывать, что антимикробная активность эфирных масел существенно зависит от семейства хвойных растений, а также от условий произрастания растений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Siksna S. Coniferous greenery – valuable natural raw material of biologically active substances // *Medicines teoriija in praktika*. 2012. Vol. 18, No. 2. P. 146–148.
2. Radulescu V. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil from shoots spruce (*Picea abies* L) // *Revista de chimie*. 2011. Vol. 62, No. 1. P. 69–74.
3. Jirovetz L. Analysis of the essential oil volatiles of Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) from Bulgaria // *Chem. Soc.* 2000. № 15. P. 434–437.
4. Решетников В. Н., Шутова А. Г., Спиридович Е.В. Биологическая активность эфирных масел растений в связи с составом и оптической активностью компонентов // *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2015. Т. 59, № 1. С. 74–79.

Студ. А.А. Невар, А.В. Стрибуть  
Науч. рук.: доц. А.Н. Никитенко; доц. С.А. Ламоткин  
(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## **ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА ОКИСЛЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

Окисление липидов является одним из основных процессов, ограничивающих сроки хранения многих пищевых продуктов. Липиды присутствуют почти во всех видах пищевого сырья, чаще всего в виде триглицеридов, накапливающихся в клетках животных и растений, фосфолипидов, которые входят в состав биологических мембран. Растительные масла являются одним из основных компонентов многих продуктов, в том числе майонеза, маргарина и различных продуктов на основе масел. Состав компонентов растительных масел становится основным потенциальным источником посторонних привкусов.

Целью исследования было оценка влияния компонентного состава растительных масел на окисление липидов. Общеизвестно, что факторами, влияющими на окисление растительных масел, являются жирнокислотный состав, доступ кислорода, температура. В связи с этим, образцы хранились в закрытых ёмкостях при температуре  $(20\pm 5)^\circ\text{C}$  без доступа света и кислорода воздуха.

В качестве объектов исследования были выбраны купажи растительных масел кукурузы, льна, тыквы, рыжика. Масла оценивались по органолептическим и физико-химическим показателям.

Переокисное число растительных масел оценивали титриметрическим методом по СТБ ГОСТ Р 51487. Традиционный метод определения переокисного числа включает титрование проб масла, содержащего йодид калия, в смеси хлороформ – уксусная кислота. Гидропероксиды окисляют йодид до молекулярного йода, который оттитровывают тиосульфатом натрия. Высокие значения переокисного числа свидетельствуют либо о высокой скорости образования гидропероксидов, либо о низкой скорости их разложения.

Кислотное число растительных масел определяли титриметрически по ГОСТ 5476. Кислотное число характеризует присутствие свободных жирных кислот в растительных маслах и выражается количеством гидроксида калия (мг), необходимым для нейтрализации свободных жирных кислот и нейтрализуемых щелочью сопутствующих триацилглицеридам веществ, содержащихся в 1 г продукта (мг КОН/г). Метод определения кислотного числа основан на кислотно-основном титровании масла гидроксидом калия в присутствии фе-

нолфталеина. Кислотное число изменяется в зависимости от глубины очистки масла. При несоблюдении условий и продолжительном хранении масел кислотное число увеличивается.

Для растительных масел, содержащих ненасыщенные жирные кислоты характерно окисление. Количество используемого кислорода для окисления зависит от состава кислот и их положения в триглицериде [1].

Ранее проведенные исследования [2] показали, что состав жирных кислот растительных масел не оптимален. На долю мононенасыщенных жирных кислот приходится от 15 % (рыжиковое) до 45 % (кукурузное), полиненасыщенных от 50% (кукурузное) до 68 % (льняное). Наибольшее количество линолевой кислоты обнаружено в кукурузном, а линоленовой – в льняном и рыжиковых маслах.

Известно, что относительная скорость окисления основных жирных кислот: олеиновой ( $C_{18:1}$ ), линолевой ( $C_{18:1}$ ), линоленовой ( $C_{18:3}$ ) в указанном ряду увеличивается. Для линоленовой кислоты, состоящей из трех двойных связей, относительная скорость окисления в два раза выше, чем для линолевой (две двойных связи). Среди рассмотренных кислот олеиновая кислота наиболее устойчива.

О протекающем окислении можно судить по изменению органолептических характеристик купажей растительных масел. Дегустационная оценка включала описание вкуса и аромата. Испытания проводила комиссия, в состав которой входило 4 обученных испытателя. Для каждого исследования использовали 5 – 20 см<sup>3</sup> образца.

Для описания органолептических характеристик использовали набор дискрипторов, включающий травяной, горький, кормовой, бобовый, характерный для масла, плесневый, металлический, окисленный, прогорклый.

Исследователями были получены согласующиеся результаты органолептической оценки купажей растительных масел (отличающиеся не более 1 баллом). В результате проведенных исследований опытных образцов купажей растительных масел можно сделать вывод о несущественном ухудшении вкуса и аромата. Прогорклость, возникающая в результате накопления продуктов гидролиза и окисления, масел в испытанных образцах не характерна. При хранении интенсивность вкуса и аромата становилась слабее.

Вкусовые и ароматические дискрипторы были менее выражены, что указывает на то, что данного периода времени было недостаточно для появления компонентов, влияющих на органолептические свойства.

Оценка физико-химических показателей после хранения показала, что произошло увеличение перекисного числа в 2,5 и более раз, нормируемая величина технического регламента ТР ТС 024/2011 «Технический регламент на масложировую продукцию» была превышена.

Таким образом, в результате проведенных исследований определено, что несмотря на превышение величины перекисного числа требований технического регламента существенного ухудшения органолептической оценки не произошло.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О'Брайн, Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Р. О'Брайн; пер. с англ. 2-го изд. В.Д. Широкова, Д.А. Бабейкиной, Н.С. Селивановой, Н. В. Магды – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с.

2. Никитенко, А.Н. Исследование влияния термообработки на окислительную устойчивость купажей растительных масел в различных средах / А.Н. Никитенко, С.А. Ламоткин, М.И. Леснева, А.В. Стрибуть, В.О. Мартинчик, Г.Н.Ильина // Труды БГТУ. Серия 2 – № 1 (217), Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – Минск, 2019. – С.54–61.

УДК 665.333.4

Студ. А.В. Фещенко, Ю.С. Война

Науч. рук. доц. А.Н. Никитенко

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

#### **КЛАССИФИКАЦИЯ И ОБОРОТ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК**

Неблагоприятная экологическая обстановка, несбалансированное питание, недостаточность физических нагрузок приводят к тому, что применение БАД становится важнейшим условием современной жизни человека. Также биологически активные добавки к пище (БАД) относят к одному из основных составляющих здорового питания человека.

БАД – биологически активные вещества и их композиции, предназначенные для непосредственного приёма с пищей или введения в состав пищевых продуктов. Они используются как дополнительный источник пищевых и биологически активных веществ, для оптимизации различных видов обмена веществ, нормализации и улучшения функционального состояния органов и систем, снижения

риска заболеваний, нормализации микрофлоры желудочно-кишечного тракта.

Торговля БАД является одним из наиболее динамично развивающихся направлений. Ежегодный прирост рынка БАД достигает 14 %. Однако окончательно не сложилась единая система их классификации.

Поэтому, целью исследования являлся анализ существующих классификаций БАД и документов, регулирующих их оборот.

Объектами исследования были технические нормативные правовые акты, научно-методическая литература, электронные информационные ресурсы, требования к обороту БАД.

В результате проведенных исследований определено, что существуют различные классификации БАД в зависимости от их состава, функциональной активности, спектра действия. По составу БАД подразделяются на следующие группы: нутрицевтики, парафармацевтики и эубиотики.

Нутрицевтики – биологически активные добавки к пище, применяемые для коррекции химического состава пищи человека. Нутрицевтики – это незаменимые пищевые вещества или их близкие предшественники. Эту группу БАД можно причислить к пище, поскольку она в большинстве случаев представлена хорошо изученными естественными ее компонентами, для которых установлена физиологическая потребность и биологическая роль. К нутрицевтическим средствам относятся: витамины, провитамины, макро- микроэлементы, полиненасыщенные жирные кислоты, аминокислоты, углеводы, пищевые волокна.

Использование нутрицевтиков в повседневном питании позволяет:

- устранить недостаток эссенциальных пищевых веществ, который повсеместно выявляется у большинства взрослого и детского населения;

- максимально учесть в питании конкретного человека индивидуальные потребности, которые значительно отличаются не только по возрасту, полу, интенсивности физических нагрузок, но и вследствие генетически детерминированных особенностей метаболизма отдельного индивидуума, экологических условий региона, физиологических состояний (беременность, стресс) и т.д.;

- за счет усиления элементов защиты клеточных ферментных систем повысить общую, неспецифическую резистентность организма к действию неблагоприятных факторов окружающей среды у людей,

проживающих как в экологически чистых, так и в экологически неблагоприятных регионах;

- воздействовать на ферментные системы, направленно изменять метаболизм отдельных веществ, ксенобиотиков;

- усиливать и ускорять связывание и выведение из организма токсических веществ.

Таким образом, использование нутрицевтиков является эффективным средством профилактики, а также дополнительного (и основного) лечения при распространенных хронических заболеваниях.

В соответствии с классификацией по составу БАД-нутрицевтики делятся на следующие группы:

- преимущественно на основе белков, аминокислот и их комплексов;

- на основе преимущественно липидов животного и растительного происхождения (растительных масел, рыбьего жира, животных жиров);

- на основе преимущественно усвояемых углеводов, в т.ч. мед с добавками биологически активных компонентов, сиропы и др.;

- на основе преимущественно пищевых волокон (целлюлоза, камеди, пектин, гумми, микрокристаллическая целлюлоза, отруби, хитозан и др.);

- БАД на основе чистых субстанций (витамины, минеральные вещества и др.) или концентратов (экстракты растений) с использованием различных наполнителей;

- на основе природных минералов (цеолиты и др.), в т.ч. мумиё, таблетированные, капсулированные, порошкообразные, жидкие асептического разлива;

- на основе продуктов переработки мясо-молочного сырья, в т.ч. субпродуктов, птицы; членистоногих, земноводных, продуктов пчеловодства (маточное молочко, прополис и др.);

- на основе рыбы, морских беспозвоночных, ракообразных, моллюсков и др. морепродуктов, растительных морских организмов (водоросли и др.);

- на основе пробиотических микроорганизмов;

- БАД – на основе чистых культур микроорганизмов;

- на основе одноклеточных водорослей (спирулина, хлорелла и др.), дрожжей и их лизатов.

Парафармацевтики – биологически активные добавки к пище, применяемые для профилактики, вспомогательной терапии и поддержки в физиологических границах функциональной активности органов и систем. Это продукты, содержащие минорные компонен-

ты пищи – биофлавоноиды, органические кислоты, гликозиды, биогенные амины, регуляторные олигопептиды, полисахариды, олигосахара и т.д.

Действие парафармацевтиков реализуется по следующим направлениям:

- регуляция в физиологических границах функциональной активности отдельных органов и систем;
- активация систем, участвующих в развитии адаптационных компенсаторно-приспособительных реакций организма;
- регуляция деятельности нервной системы, включая высшую нервную деятельность;
- регуляция микробиоценоза желудочно-кишечного тракта.

Такие свойства парафармацевтиков позволяют адаптировать организм человека к измененным, экстремальным условиям, и обеспечивают проведение дополнительной, вспомогательной терапии различных заболеваний, что качественно расширяет возможности основных методов лечения.

В подавляющем большинстве парафармацевтики безопасны в применении. Они имеют более широкий, чем у лекарств, диапазон при которых оказывают свое нормализующее или корригирующее действие на функции отдельных органов и систем организма человека при значительно более низкой вероятности проявления, в сравнении с лекарственными средствами, токсических и побочных эффектов. Хотя при применении парафармацевтиков могут быть явления индивидуальной непереносимости отдельных их компонентов.

В соответствии с классификацией по составу БАД-парафармацевтики делятся на следующие группы: БАД на растительной основе: сухие, жидкие, таблетированные, капсулированные, порошкообразные, смеси высушенных лекарственных растений (чай); БАД на основе переработки животного сырья: мясомолочного сырья и субпродуктов, рыбы и морепродуктов.

Эубиотики (пробиотики) – биологически активные добавки к пище, в состав которых входят живые микроорганизмы и (или) их метаболиты, оказывающее нормализующее воздействие на состав и биологическую активность микрофлоры пищеварительного тракта.

В соответствии с классификацией по составу БАД-эубиотики делятся на следующие группы: бактериальные препараты-эубиотики на основе чистых культур микроорганизмов; бактериальные препараты-эубиотики смешанного состава с добавлением аминокислот, микроэлементов, моно- и дисахаридов.

*DSM Group* предложена классификация основанная на физиологическом действии на органы, системы и организм человека: действующие на пищеварительную, кроветворную, сердечно-сосудистую, репродуктивную системы, применяемые при пробелам с кожей и волосами, вирусных, бактериальных и грибковых, онкологических заболеваний и др. [1] .

В Беларуси оборот БАД регламентируется ТР ТС 021/2011, ТР ТС 029/2012, Постановлением Совета Министров РБ № 1537 от 2.12.2004 года, утверждено "Положение о порядке производства и оборота биологически активных добавок к пище", с изменениями от 16.11.2018 г. № 831, законом РБ "О качестве и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов для жизни и здоровья человека".

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гаммель, И.В. Современные аспекты классификации и регулирования оборота биологически активных добавок к пище / И.В. Гаммель, О.В. Суворова, Л.И. Запорожская // Медицинский альманах. – № 1 (46). – Нижний Новгород, 2017. – С.94–98.

УДК 665.333.4:665.328

Студ. Ю.С. Война

Науч. рук. доц. А.Н. Никитенко, доц. С.А. Ламоткин  
(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## **ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

Использование растительных масел в пищевой, парфюмерно-косметической и фармацевтической промышленности невозможно без знаний показателей качества продукции. Исследование органолептических, физико-химических, микробиологических показателей являются важным условием разработки новых видов продукции и оценки ее свойств.

Применение физико-химических методов позволяет провести идентификацию растительных масел с целью выявления ботанического происхождения сырья, определить причины возникновения дефектов продукции, установить пригодность сырья и способы технологической обработки продукции.

Традиционно при выборе методов определения выбор отдаётся общепринятым методикам, основанным на международных (AOCS – *American Oil Chemists Society*, AOAC – *Association*

*of Official Analytical Chemists, ASTM – American Society for Testing Materials, ISO, EN*), региональных (*ГОСТ*), национальных (*СТБ, ГОСТ Р, РК*) стандартах.

Безопасное применение растительных масел в пищу требует контроля содержания пестицидов, токсичных элементов, микотоксинов, диоксинов, бенз(а)пирена, эруковой и синильной кислот, транс-изомеров жирных кислот. Присутствие меди, железа, кальция, магния, натрия, свинца, цинка и никеля снижают качество растительных масел и определяются методами атомно-абсорбционной спектроскопией с графитовой кюветой, эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связной плазмой.

Присутствие влаги в растительных маслах вызывает гидролиз, обуславливающий образование свободных жирных кислот и появление нежелательного привкуса. Обнаружение влаги проводят гравиметрическим методом, высушиванием под вакуумом, объемным методом по Карлу Фишеру.

Достаточное качество готового продукта характеризуется отсутствием посторонних нежировых примесей (жмых, грязь, кусочки семян и др.), нерастворимых в гексане, петролейном эфире или бензине.

Малое количество мыла, полученного в результате реакции между введенным на стадии рафинации гидроксидом натрия и свободными жирными кислотами, оказывают плохое влияние на стабильность дезодорированных масел. Мыла определяют титриметрическим и кондуктометрическим методами.

Определение содержания свободных жирных кислот растительных масел является критерием качества продукции и проведения процессов рафинации и дезодорации. Показателем, характеризующим содержание свободных жирных кислот в маслах, является кислотное число.

Предварительные испытания при оценке качества масла включают определение числа омыления. Низкомолекулярные жирные кислоты имеют более высокие числа омыления. Содержание ненасыщенных жирных кислот характеризует величина йодного числа, выраженная в граммах йода, поглощенного 100 г образца.

Исследовательской характеристикой растительных масел является оценка показателя преломления. Более точным методом идентификации растительных масел и определения состава жирных кислот является газожидкостная хроматография (ГЖХ). Метод применим к рафинированным и нерафинированным маслам, одна-

ко требует наличия стандартных образцов исследуемых жирных кислот.

Широко распространенным маслом с приемлемой ценой является кукурузное. Целью работы было использовать физико-химические методы исследования для оценки показателей качества кукурузного масла.

Цветность масла определяли по ГОСТ 5477 – 2015, кислотное число – по ГОСТ 31933 – 2012. Определение массовой доли влаги и летучих веществ масла проводили по ГОСТ 11812. Массовую долю нежировых примесей оценивали по ГОСТ 5481 – 2014. Мыла по качественной пробе определяли по ГОСТ 5480. Перекисное число исследовали по ГОСТ Р 51487, йодное число – ГОСТ 5475. Массовую долю неомыляемых веществ масла испытывали по ГОСТ 5479.

Содержание жирных кислот в исследуемых образцах исследовали методом газожидкостной хроматографии по ГОСТ 30418–96. Подготовку метиловых эфиров жирных кислот проводили по ГОСТ 31665. Результаты исследования кукурузного рафинированного дезодорированного марки П масла представлены в таблице.

**Таблица 1 – Физико-химические показатели кукурузного масла**

Наименование показателя	Норма для рафинированного дезодорированного марки П	Результат исследований
Цветное число, мг йода, не более	20	15
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,4	0,3
Массовая доля влаги и летучих веществ, %, не более	0,10	0,05
Массовая доля нежировых примесей, %, не более	отсутствие	отсутствуют
Мыло (качественная проба)	отсутствие	отсутствуют
Перекисное число, ммоль/кг $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> , не более	10	2,8
Йодное число, мг/100 г	111–133	122
Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более	1,0	0,3

Как видно из проведенных результатов исследований, масло соответствовало заявленной марке и может быть использовано для изготовления пищевой продукции на его основе.

Исследование состава жирных кислот показало, что на долю насыщенных жирных кислот пришлось около 12 % (к сумме жирных кислот), среди ненасыщенных кислот доминировали олеиновая (42 %), линолевая (43%). Количество линоленовой кислоты не

превысило 2%. Основываясь на полученных данных, можно сделать вывод о том, что состав жирных кислот не оптимален. Повысить уровень потребления полиненасыщенных жирных кислот можно путем разработки купажей на основе растительных масел.

Таким образом, физико-химические методы исследования растительных масел позволяют выполнить оценку потребительских свойств, контроль протекания технологических процессов переработки, выбрать направления разработки новых видов продукции.

УДК 665.71:678.6

Магистранты К.В. Киргизова<sup>1</sup>, О.А. Токарева<sup>2</sup>  
Науч. рук.: д-р техн. наук, проф. О.В. Карманова<sup>1</sup>;  
д-р техн. наук, проф. С.Г. Тихомиров<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>кафедра технологии органических соединений,  
переработки полимеров и техносферной безопасности,  
<sup>2</sup>кафедра информационных и управляющих систем ВГУИТ)

### **ЦИФРОВАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Современное нефтехимическое производство – это комплекс технологических линий, цехов, агрегатов, вспомогательных служб включающий огромное количество автоматики и контрольно-измерительных приборов. Автоматизируются не только отдельные операции, но целые технологические установки и их комплексы.

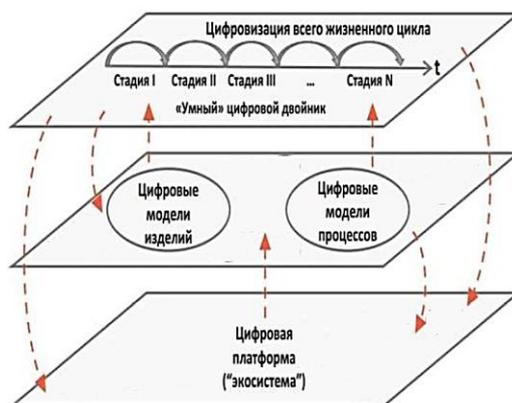
Системы управления технологическим процессом могут вести технологический процесс в режиме автопилота, самостоятельно корректируя различные параметры и оставляя оператору установки лишь функцию контроля и экстренного управления. Для более успешного производства цифровые технологии открывают новые возможности управления. Цифровизация производства способствует повышению технологичности, эффективности, безопасности [1].

Целью работы явился анализ существующих технологических процессов территории опережающего развития (ТОР) «Нефтехимический» и поиск решений их дальнейшей цифровизации.

Необходимо решить ряд задач по поиску решений по автоматические управления энергетически выгодными производственными проектами с помощью цифровых технологий, направленных на повышение экономической эффективности и безопасности производственных процессов. К задачам относятся: цифровизация, автоматизация; интеллектуализация производства; объединение материального, цифрового и виртуального миров; создание «умного склада» и конкурентно способной продукции нового поколения.

Уникальность решений заключается в том, что в начале выстраивается «Цифровое» производство. Это системы комплексных технологических решений, обеспечивающие в кратчайшие сроки производство глобально конкурентоспособной продукции нового поколения от заготовки до готового изделия, отличительными чертами которого является высокий уровень автоматизации и роботизации, исключая человеческий фактор и связанные с этим ошибки, ведущие к потере качества. Здесь «безлюдное производство» характеризуется наличием оборудования для производства – станков с числовым программным управлением, промышленных роботов, а также автоматизированных систем управления технологическими процессами (Industrial Control System, ICS) и систем оперативного управления производственными процессами на уровне цеха (Manufacturing Execution System, MES).

Для решения необходимы: тотальная цифровизация всего жизненного цикла изделий; разработка систем цифровых моделей изделий и процессов; создание цифровой платформы - «экосистема» (рис. 1). В итоге получим 95 % цифровизации бизнес процессов («все в цифре»): производство нового поколения; массовая кастомизация продукции; «цифровая сертификация».



**Рисунок 1 - Многоуровневая структура «экосистемы»:  
I – цифровое производство; II – кадры; III – система регламентов**

Одним из элементов цифровизации нефтехимического производства является создание эргастической системы управления для еще большего исключения влияния человеческого фактора на технологический процесс, то есть требуется создание автоматической системы принятия решений в управлении технологическим процессом. Система собирает психофизиологический портрет человека, на его основе оценивает время реакции принятия решения человеком-оператором в критической ситуации. На основе полученных данных для обеспечения нормального функционирования производства строится техноло-

гический процесс. Разработка позволяет повысить надежность и безопасность всего производства. Решением может служить синтез модели оценки времени реакции человека-оператора и разработка программного обеспечения для построения психофизиологического портрета (рис. 2). Эффект - повышение надежности системы обеспечения безопасности технологического процесса. В итоге - снижение рисков и повышение глобальной безопасности на предприятии.

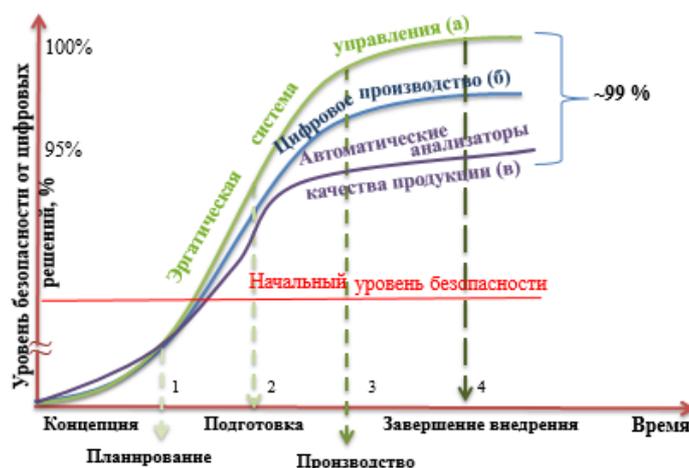


**Рисунок 2 - Схема информационных потоков данных между элементами разрабатываемой системы**

Следующий элемент цифровизации - автоматические анализаторы качества продукции, которые обеспечивают неинвазивный анализ; контроль молекулярной массы полимера на стадии синтеза; контроль степени конверсии. Для этого предлагается непосредственно в технологической линии использовать ультразвуковой непрерывный контроль и БИК-спектроскопию. Анализы проводятся на расстоянии при помощи оптоволоконных датчиков, обеспечивающих доступ к труднодоступным точкам измерения. Такое решение позволяет осуществлять системный онлайн анализ качества, снизить долю брака продукции на выходе. Итог - оценка параметров качества и степени конверсии полимера в режиме реального времени; снижение брака ПП на выходе до 80-90 %; отсутствие дополнительных ресурсов.

С целью обеспечения безопасности производственных процессов разрабатываются комплексные цифровые решения (рис. 3), позволяющие успешно функционировать в условиях внешней и внутренней среды. Безопасность достигается путем: создания адаптивных интел-

лектуальных систем, учитывающих целесообразное распределение нагрузки между искусственным интеллектом и интеллектом человека; создания цифровой платформы с комплексной автоматизацией технологических процессов производства при помощи промышленных роботов и использованием «умного склада»; рационального размещения анализаторов качества на производственные участки для контроля показателей продукции на стадиях производства.



**Рисунок – Влияние комплексных цифровых решений на безопасность процессов**

Таким образом, цифровая трансформация является одним из важнейших направлений, которое может помочь сделать новейший технологический рывок в мировой экономике, при этом значительно сократив издержки и оптимизировав бизнес-процессы. Цифровое производство позволит сократить затраты на логистику сырья и сбыт готовой продукции, сэкономить капитальные и операционные затраты, развить мощности по производству и переработке нефтегазохимической продукции, прежде всего – пропилена, этилена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шинкевич А. И., Барсегян Н. В. Совершенствование методов управления производственными процессами на нефтехимических предприятиях / Матер. конф. ММТТ. – Саратов: СГТУ им. Гагарина Ю.А. , 2020, С. 35-40.
2. Цифровое производство России: мнение профессионалов. 20.05.2017. URL: <http://www.up-pro.ru>
3. Амелин С.В. Совершенствование организации управления производством в условиях новых информационных технологий // Вестник Воронежского государственного технического университета, 2013, №9, С. 159-162.

Студ. А.А. Прач, А.А. Кузьмина, В.В. Горбунова, А.В. Назарьева  
 Науч. рук. проф. В.А. Седых  
 (кафедра технологии органических соединений,  
 переработки полимеров и техносферной безопасности, ВГУИТ)

## ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ПОДГОТОВКЕ СЫРЬЯ К ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ПЭТФ УПАКОВКИ

Высокие цены на первичные полимеры и активно развивающиеся технологии переработки обуславливают рост интереса к рециклингу и использованию вторичных пластмасс [1-5].

Несмотря на высокий темп роста сбора ПЭТФ - бутылок их содержание в твердых бытовых отходах по-прежнему остается на низком уровне (ниже 30%). Постановление «О запрете захоронения отходов производства и потребления» создает предпосылки к увеличению использования ПЭТФ сырья.

На рис. 1 представлена схема технологической модернизации основного производства ПЭТФ с использованием технологии ввода вторичного ПЭТФ. Также в этой схеме предусмотрена стадия по подготовке сырья вторичного ПЭТФ [6].

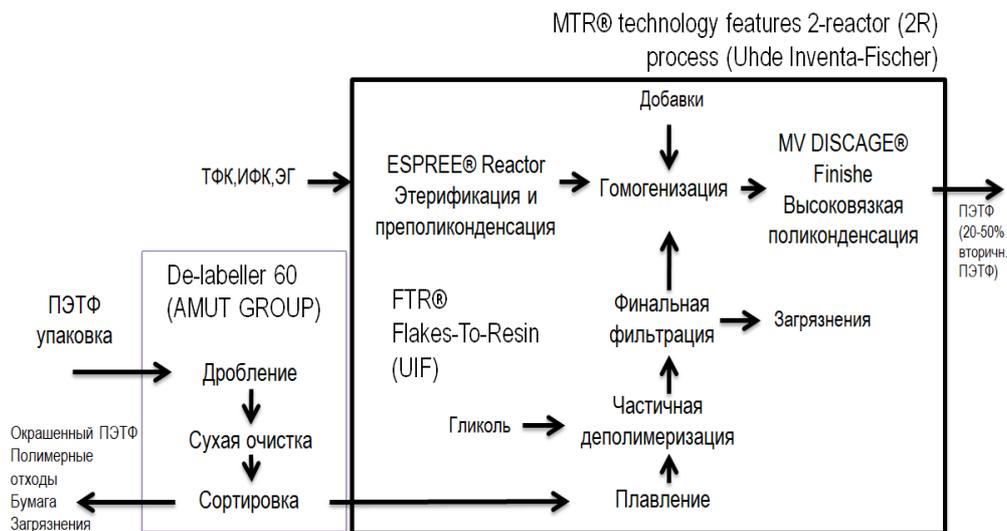


Рисунок 1 – Схема модернизации производства ПЭТФ

Схема предусматривает комбинацию различных технологий: De-labeller 60 (AMUTGROUP); FTR (UIF); MTR (2R) (UhdeInventa-Fischer).

Технология AMUT (Италия) предполагает сухую очистку отходов ПЭТФ производительностью 6 тонн хлопьев в час.

Переработанные хлопья пригодны для упаковки пищевых продуктов благодаря процессу многократной градации. Запатентованная

машина AMUTDelabeller использует сухой процесс для удаления этикеток и предварительной очистки. Также хлопья очищают по технологиям Frictionwasher для удаления мельчайших загрязнений и клея. Такая комбинация обеспечивает высокое качество даже в случае значительных загрязнений.

Распознавание вида и цвета полимера происходит с помощью электронных детекторов.

На выходе получают отдельные отходы: бумага, органические загрязнения, полимерные отходы, окрашенный ПЭТФ и хлопья ПЭТФ для дальнейшей переработки. Все перечисленные отходы выходят из аппарата в сухом виде, что снижает затраты на их утилизацию и повышает ценность от сортированных полимеров как сырья для вторичной переработки.

В сравнении с мокрой очисткой данный способ является более экологичным и экономичным, т.к. нет необходимости в трудоемких водоочистных системах и использовании больших объемов воды.

Технология 2R-MTR (Melt-to-Resin) (рис. 2) от компании «UhdeInventa-Fischer» является наиболее современной из существующих технологий производства ПЭТФ пищевого назначения бутылочной марки. Использование технологии 2R-MTR исключает необходимость поликонденсации в твердой фазе (SSP) и позволяет получать высокомолекулярный ПЭТФ пищевого назначения с улучшенными характеристиками, такими как меньшая степень кристалличности и высокая вязкость. Пониженная степень кристалличности продукта в свою очередь приводит к снижению температуры плавления и экономит до 10% энергии в процессах сушки и экструзии. Отсутствие установки SSP позволяет сократить время получения полимера, что положительно отражается на качественных характеристиках ПЭТФ и обеспечивает минимальное содержание пыли в составе продукта. Так же сокращение количества реакторов и занимаемых площадей и оборудования SSP приводит к общей экономии затрат проекта на 15–20%, а меньшее количество движущегося оборудования приводит к снижению расходов на техническое обслуживание. Преимуществами этой технологии так же выступают пониженная температура плавления и отсутствие необходимости дорогостоящего инертного газа [1, 2].

Технологическая схема 2R-MTR включает в себя принципиально новый реактор башенного типа ESPREE и финишер DISCAGE.

Запатентованный реактор ESPREE®- это энергоэффективный и экономичный башенный реактор, который заменяет несколько реакторов установок поликонденсации. Он предусматривает все реакционные секции в одном реакторе.

Техническим преимуществом ESPREE является жидкая пленка, которая стекает по внутренней поверхности его вертикальных трубок для получения преполимера. Из-за больших поверхностей теплообменника и низких температур стенок снижается образование побочных продуктов. А вакуум в реакторе генерируется паром, получаемым в ходе протекающих реакций. Также к особенностям этого реактора относят: автогенное перемешивание (отсутствие мешалок), поток жидкости сверху вниз, преполиконденсация, небольшие конструкционные размеры реактора, полная рециркуляция этиленгликоля, минимальные потери. Производительность реактора до 1200 тн/сутки.

Реактор DISCAGE является последним реактором процесса поликонденсации. Реактор генерирует поверхность, необходимую для наращивания полимерной цепи. Создается идеально однородный полимер с минимальной полидисперсностью.

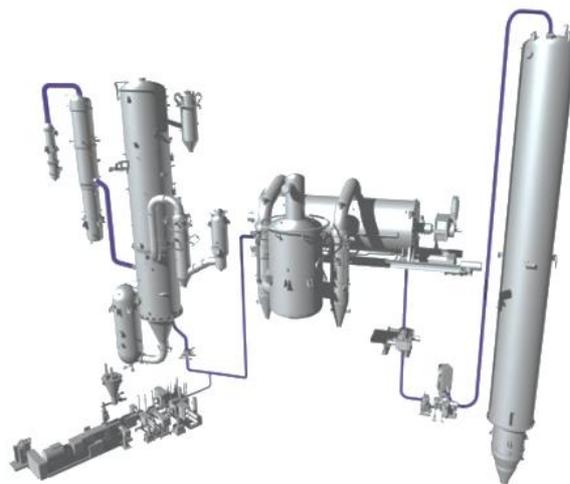
Реактор имеет особую конструкцию воздухонагревателей. Перемешивающие элементы выполнены в виде механически устойчивой жесткой клетки, которая постоянно перемещается и погружается в расплав. Движущиеся спицевые колеса продвигают полимер к выходу. Обладает скрытой под поверхностью растворов системой термической резки (160°C). Преимуществом данного аппарата так же является отсутствие «мертвых зон» и короткое время пребывания массы в реакторе.

Технология FTR (Flakes-To-Resin) основана на плавлении хлопьев с последующей фильтрацией и адаптацией к требуемой вязкости перед вводом в боковой поток в виде расплава в непрерывный процесс полимеризации.

Расплав вторичного ПЭТ и основной поток продукта примерно одинаковой вязкости гомогенизируются до высокой степени однородности (с помощью статических гомогенизаторов в расплавопроводе), а в горизонтальном реакторе при перемешивании под вакуумом набирают требуемую конечную вязкость. Такая технология дает экономию сырья при сохранении качества конечного продукта.

Соотношение объемов первичного и вторичного полимеров во многом зависит от качества последнего. По данным разных источников, его доля может достигать от 20 до 50 %[6].

Смесь поступает в реактор DISCAGE как расплав и проходит через весь процесс MTR без какой-либо дополнительной обработки. Фильтрация материала происходит при низком уровне вязкости, что облегчает удаление любых примесей.



**Рисунок 2 – 3-Dмодель технологии FTR совмещенной с MTR**

Использование данной схемы позволит не только сократить время переработки полимера, улучшить качественные характеристики, понизить температуру плавления, но и обеспечит повышение дохода, энергоэффективности и производительности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Керницкий, В.И. Краткие основы производства и переработки полиэтилентерефталата (ПЭТ)/ В.И. Керницкий, А. К. Микитаев // - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 208с.

2. Teotia, M., Depolymerization of PET waste to potentially applicable aromatic amides: Their characterization and DFT study / M. Teotia, N. Tarannum, R.K. Soni // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – № 31.– P. 45153.

3. Guo, Z., Lindqvist K., Mottedela H. An efficient recycling process of glycolysis of PET in the presence of a sustainable nanocatalyst / Z. Guo, K. Lindqvist, H. Mottedela //Journal of Applied Polymer Science. –2018. – № 32. –P. 46285.

4. George, N. Sodium carbonate catalyzed aminolytic degradation of PET / N. George //Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology.– 2016. –№ 3.– P. 153–168.

5. Padhan, R. K., Sreeram A. Chemical Depolymerization of PET Bottles via Combined Chemolysis Methods / R. K. Padhan, A. Sreeram //Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles. – William Andrew Publishing, 2019. – С. 135-147.

6. Schaller, R. Flakes-To-Resin (FTR)-recycling // ChemicalFiberInternational. 2007. No. 5. P. 51-53