

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный университет
технологии и дизайна»

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

Международная научная конференция

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Санкт-Петербург 2012

УДК 541.6:678(063)

ББК 24.7+35.73:94

C56

C56 Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов: тез. докл. Междунар. науч. конф. / С.-Петербургск. гос. ун-т технологии и дизайна. – СПб.: ФГБОУВПО «СПГУТД», 2012. – 167 с.

ISBN 978-5-7937-0733-6

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Демидов А. В. – председатель

Новоселов Н. П. – сопредседатель

Киселев А. М. – заместитель председателя

Сашина Е. С. – ученый секретарь

Боголицын К. Г. – Архангельск (Россия)

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

Васильев М. П. – Санкт-Петербург (Россия)

Гальбрайт Л. С. – Москва (Россия)

Дащенко Н. В. – Санкт-Петербург (Россия)

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

Заборски М. – Лодзь (Польша)

Захаров А. Г. – Иваново (Россия)

Зыкова И. В. – Великий Новгород (Россия)

Койфман О. И. – Иваново (Россия)

Лысенко А. А. – Санкт-Петербург (Россия)

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

Морыганов А. П. – Иваново (Россия)

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

Панов В. П. – Санкт-Петербург (Россия)

Пахомов П. М. – Тверь (Россия)

Романкевич О. В. – Киев (Украина)

Телегин Ф. Ю. – Иваново (Россия)

Шрам Ю. – Крефельд (Германия)

УДК 541.6:678(063)

ББК 24.7+35.73:94

ISBN 978-5-7937-0733-6

© ФГБОУВПО «СПГУТД», 2012

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ, ВОЛОКНИСТЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ОБРАБОТКИ.....	4
НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ.....	64
СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ХИМИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ.....	82
ТЕХНОЛОГИИ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	108
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	139

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

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СШИТОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИАНИЛИНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия

П. В. Власов, М. А. Смирнов, Н. В. Боброва, Е. Н. Власова, Г. К. Ельяшевич

Композиционные системы на основе электропроводящих полимеров – полипиррола и полианилина (ПАНИ) – и гидрогелей являются новыми объектами, объединяющими свойства двух классов современных полимерных материалов: электропроводность и способность к направленному изменению геометрических размеров. Композиты, содержащие проводящие полимеры, могут быть использованы как компоненты электронных, сенсорных и электромеханических систем. В данной работе по данным ИК-спектроскопии произведен анализ химического строения композиционных систем на основе геля сшитой полиакриловой кислоты (ПАК) и электропроводящего полимера – полианилина (ПАНИ).

Гидрогели ПАК получали стандартным методом радикальной сополимеризации акриловой кислоты с бифункциональным сшивателем. Мольное соотношение акриловая кислота/сшиватель составляло 300/1, концентрация акриловой кислоты была 25 % по массе. Композиционные системы ПАК/ПАНИ получали двухстадийным методом. Образец равномерно набухшего в воде гидрогеля ПАК помещали в водный раствор

анилина, после чего в раствор окислителя – пероксидисульфата аммония в соляной кислоте (0.1 моль/л). Мольное соотношение анилин/окислитель составляло 1/1.125. Обнаружено, что повышенное сродство основного мономера к кислотным группам ПАК приводит к его концентрированию внутри геля, что способствует увеличению степени набухания гидрогеля с исходных 10 до 150–200 г/г в зависимости от концентрации анилина в окружающем геле растворе. При помещении геля с мономером в раствор окислителя образец коллапсировал и становился непрозрачным – в нем протекала полимеризация анилина, значительного образования ПАНИ снаружи геля не происходило.

ИК-спектр композиционной системы представляет собой сумму полос поглощения характерных для обоих компонентов композита. При этом можно утверждать, что ПАК в композиционной системе находится в кислотной форме, что подтверждается наличием интенсивного пика при 1700 см^{-1} . Отчетливая полоса поглощения $1110\text{--}1090\text{ см}^{-1}$ указывает на образование ПАНИ в солевой форме. Пики в области $1550\text{--}1540$ и 1500 см^{-1} относят к колебаниям хиноидных и бензольных колец, соответственно. Эти результаты свидетельствуют об образовании в композите соли эмеральдина. Однако противоионом для ПАНИ является не ПАК, а соляная кислота.

Степень набухания композитов сопоставима со степенью набухания исходной матрицы ПАК (10 г/г). Увеличение содержания ПАНИ приводит к закономерному снижению степени набухания в результате образования жесткого каркаса электропроводящего полимера.

Электропроводность полученных композитов составляла $(1.0\text{--}5.0)\cdot 10^{-7}$ См/см. Отсутствие в ИК-спектре композитов ПАК/ПАНИ плато проводимости указывает на малую длину цепи сопряжения синтезированного электропроводящего полимера. Можно предполагать, что влияние гидрогеля ПАК на процесс полимеризации анилина состоит в том, что он способствует повышенному образованию разветвлений, нарушающих компланарность колец полианилиновой цепи.

Таким образом, разработан метод получения композиционных систем ПАК/ПАНИ различного состава на основе *in situ* полимеризации анилина в гидрогеле ПАК. Композиты сочетают способность к набуханию

матрицы ПАК с электропроводящими свойствами ПАНИ. На основании исследования химической структуры ПАНИ, сформированного в матрице гидрогеля ПАК, установлены факторы, влияющие на проводимость композиционной системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 10-03-00421).

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В ЧЕТЫРЕХСТАДИЙНОМ ПРОЦЕССЕ, ОСНОВАННОМ НА ЭКСТРУЗИИ РАСПЛАВА

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия

**И. Ю. Дмитриев, И. С. Курындин, Н. Н. Сапрыкина, В. К. Лаврентьев,
Г. К. Ельяшевич**

Актуальность получения микропористых пленок ПВДФ связана с востребованностью этого полимера как мембранного материала, с перспективами использования его в качестве подложки для создания композиционных систем, а также с полезными диэлектрическими свойствами ПВДФ. Работа посвящена исследованию условий получения микропористых пленок из поливинилиденфторида (ПВДФ) при проведении четырехстадийного процесса, включающего экструзию расплава, изометрический отжиг экструдированных пленок, их одноосное растяжение и термофиксацию. Целью исследования было установить диапазон ориентирующих воздействий, определяемых величиной кратности фильерной вытяжки расплава (λ), при которых формируется оптимальная структура с точки зрения достижения максимально высокой пористости на последующих этапах процесса получения пористых пленок.

Использовали ПВДФ промышленного производства с молекулярной массой $M_w = 1.9 \cdot 10^5$. Были получены образцы при варьировании λ в интервале от 8 до 157. С помощью методов большеуглового рентгеновского рассеяния, сканирующей электронной микроскопии и

механических испытаний экструдированных пленок, установлено, что образуются три разных типа структуры и, соответственно, наблюдается три типа деформационного поведения для образцов, полученных соответственно при $\lambda < 32$, $\lambda = 32-73$ и $\lambda > 73$. Показано, что наиболее высокие значения обратимой деформации (82 %) и доли работы обратимой деформации (45 %) при циклическом нагружении отоженных пленок наблюдаются для образцов, сформованных при $\lambda = 32-73$, что позволяет характеризовать их деформационное поведение как жесткоэластическое. Образцы с $\lambda < 32$ обладают недостаточно высокой ориентацией кристаллитов, а в структуре образцов, полученных при значениях $\lambda > 73$, содержится повышенное количество сильно вытянутых в направлении экструзии элементов структуры. К снижению фактора ориентации пленок приводит также увеличение таких параметров как температура экструзии, толщина пленок и скорость растяжения при экструзии.

Структурно-морфологическими исследованиями показано, что наличие плоскопараллельной ламеллярной структуры образцов, экструдированных при $\lambda = 32-73$, обеспечивает достижение высокой пористости пленок (25 %), тогда как при значениях λ , выходящих за этот диапазон, пористость оказывалась существенно ниже. Таким образом, установлено, что как недостаточная степень ориентации, так и повышенная армированность структуры жесткими кристаллическими образованиями, препятствуют эффективной реализации последующих стадий процесса получения пористой пленки.

По распределениям по размерам пор, полученным методом ртутной порометрии, было определено, что поры имеют характерный размер 10–100 нм. Сопоставление величин пористости, измеренных ртутной порометрией и гравиметрическим методом, позволило сделать вывод, что треть всех содержащихся в образце пор являются открытыми к поверхности, а остальные 2/3 представляют собой пустоты, локализованные в объеме полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 10-03-00421).

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ВОДОРАСТВОРИМЫМ ПОЛИАМИДОМ - ПОЛИ-N-МЕТИЛ-N- ВИНИЛАЦЕТАМИДОМ

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия

**Н. М. Забивалова, А. М. Бочек, И. И. Гаврилова, Е. Ф. Панарин,
И. В. Гофман, В. К. Лаврентьев, И. В. Абалов**

С целью создания композиционных пленочных материалов с новыми функциональными свойствами и с регулируемыми деформационно – прочностными характеристиками для биомедицинских целей изучены реологические свойства водных растворов смесей метилцеллюлозы (МЦ) с поли-N-метил-N-винилацетамидом (ПМВАА), а также совместимость МЦ с водорастворимым полиамидом в твердом состоянии и структурная организация композитов. ПМВАА не проявляет специфической биологической активности, однако представляет интерес как полимер – носитель лекарственных соединений. Для выяснения влияния природы растворителя были проведены аналогичные исследования свойств растворов смесей МЦ – ПМВАА в диметилацетамиде (ДМАА).

Показано, что в водных разбавленных (0.2 %) и концентрированных (3 %) растворах смесей МЦ – ПМВАА наблюдаются отрицательные отклонения вязкости от аддитивных значений. В растворах смесей полимеров в ДМАА в разбавленных растворах наблюдаются незначительные положительные отклонения вязкости от аддитивных величин, а в концентрированных (2 %) наблюдаются положительные отклонения вязкости. Различия в изменении вязкости концентрированных растворов смесей полимеров от их состава в воде и ДМАА объясняются разными механизмами сольватации макромолекул полимеров молекулами воды и ДМАА, а также отличиями в перестройке системы водородных связей, характерной для концентрированных растворов полимеров и их смесей в каждом из растворителей.

Методом сухого формования из растворов были получены композитные пленки и исследованы их физико-механические свойства, струк-

турная организация и совместимость полимеров в твердом состоянии. Результаты рентгеноструктурного анализа композитных пленок показали, что введение ПМВАА в матрицу МЦ приводит к изменению процесса кристаллизации макромолекул эфира целлюлозы и к увеличению дефектности кристаллической структуры. В области составов, в которых МЦ совместима или частично совместима с ПМВАА, образуются смешанные аморфные структурные образования. Такая закономерность наблюдается независимо от природы растворителя.

С помощью метода термомеханического анализа определены температуры стеклования полимеров в смесях и установлены области составов, в которых полимеры совместимы в твердом состоянии. В композитных пленках, сформованных из водных растворов смесей эфира целлюлозы с ПМВАА, совместимость полимеров наблюдается при содержании полиамида до 30 %. В случае композитных пленок, полученных из растворов смесей полимеров в ДМАА, полимеры совместимы при содержании ПМВАА в смешанных пленках до 50 %. При более высоком содержании ПМВАА в смесях, пленки получаются хрупкими, вследствие чего не удалось определить температуры релаксационных переходов в композитах.

В пленках, сформованных из водных растворов смесей полимеров, введение в матрицу МЦ до 10 % ПМВАА не приводит к существенному изменению механических характеристик композиционных пленок. При более высоком содержании ПМВАА наблюдается снижение модуля упругости E , прочности на разрыв σ_p и удлинения при разрыве ϵ_p , (E 3,79 ГПа, σ_p 140 МПа, ϵ_p 38 % для чистой МЦ и E 3,31 ГПа, σ_p 92 МПа, ϵ_p 34 % для пленки с 30 % ПМВАА соответственно), что отражает тенденцию повышения хрупкости пленок. В целом, композиционные пленки с содержанием до 30 % ПМВАА обладают удовлетворительными деформационно-прочностными характеристиками.

Пленки МЦ и композиты МЦ – ПМВАА, полученные из растворов смесей полимеров в ДМАА, обладают меньшей прочностью на разрыв и удлинением при разрыве, но более высоким модулем упругости в сравнении с пленками, сформованными из водных растворов. Введение до 30 % ПМВАА в матрицу МЦ сопровождается снижением значений E от 5,08 до

5,0 ГПа, σ_p от 137 до 118 МПа и ε_p от 24 до 3,1 % соответственно. При содержании ПМВАА в композитах больше 10% разрывное удлинение пленок снижается ниже 12 %, что отражает резкое повышение их хрупкости.

Различия в изменении механических характеристиках композитных пленок, полученных из растворов смесей полимеров в воде и ДМАА, объясняются разными механизмами кристаллизации эфира целлюлозы из растворов в воде и ДМАА, а также разной областью составов, в которых полимеры совместимы.

В целом, композиционные пленки МЦ – ПМВАА с содержанием до 30 % полиамида, полученные из водных растворов, а также пленки сформованные из растворов в ДМАА и содержащие до 10 % ПМВАА, обладают удовлетворительными деформационно-прочностными характеристиками.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ДИФфуЗИОННОГО СЛОЯ ПЕРВАПОРАЦИОННОЙ МЕМБРАНЫ НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ТОЛУОЛА ИЗ ЕГО СМЕСИ С *n*-ГЕПТАНОМ

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия

**Р. В. Кремнев, Г. Н. Губанова, М. Э. Вылегжагина, Т. Е. Суханова,
В. К. Лаврентьев, С. В. Кононова**

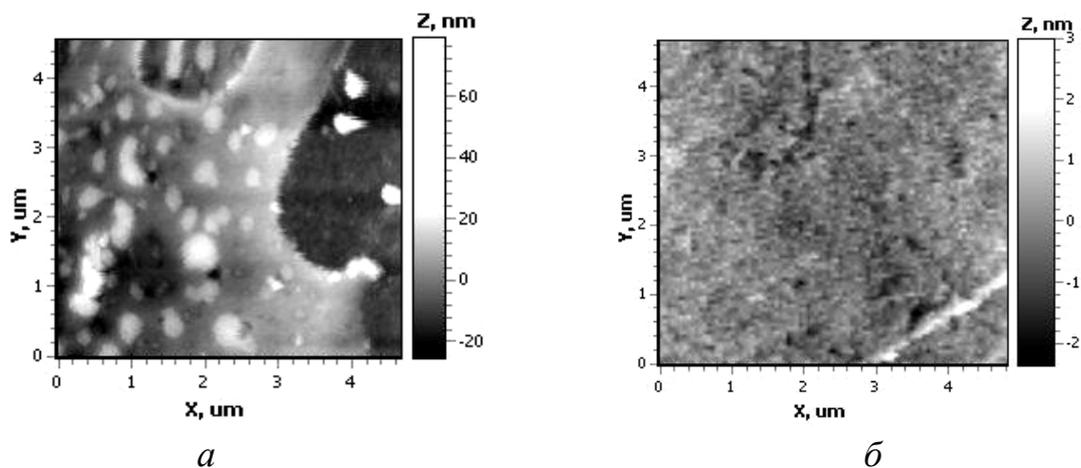
Задача разделения смесей ароматических и алифатических углеводов, а также их изомеров, например, бензола и циклогексана, толуола и *n*-гептана или толуола и *изо*-октана, усиленно решается в последние годы. Метод мембранной первапорации является хорошей альтернативой таким высоко энергозатратным процессам как ректификация, азеотропная дистилляция, экстрактивная дистилляция и экстракция растворителей.

Одним из способов создания диффузионного слоя первапорационной мембраны для разделения смеси ароматических и алифатических углеводов может быть использование смеси полимеров. Это позволит полу-

чить композит из нескольких потенциально селективных полимеров, в том числе не способных образовывать бездефектные самонесущие пленки. Таким образом, можно добиться повышения селективности разделения по сравнению с первапорационными мембранами на основе полимеров, образующих смесь.

Для разделения смеси толуола и *n*-гептана были получены первапорационные мембраны на основе смеси поливинилового спирта (ПВС) и полиакриловой кислоты (ПАК). Из смесей ПВС и ПАК была приготовлена серия композиционных материалов, которые готовились в двух режимах совмещения компонентов в водных растворах (композиции 1 соответствует режиму с более интенсивным перемешиванием, а композиции 2 режиму с менее интенсивным перемешиванием). В процессе первапорации показано различие в транспортных свойствах гомополимеров и композиционных материалов, сформированных в двух режимах смешивания компонентов. Кроме того, при разделении при 40 °С смеси толуол – *n*-гептан, содержащей 50 %масс. толуола, мембраной на основе композиции 1 концентрация толуола в пермеате увеличивается до 68 %масс., а мембраной на основе композиции 3 – уменьшается до 17 %масс. Данные результаты косвенно свидетельствуют о различии в структурной организации композиционных материалов 1 и 2.

Комплексами физических методов (рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, атомно-силовая микроскопия) показано, что в зависимости от способов приготовления исходных смесей ПВС/ПАК могут быть получены гомогенные или гетерогенные системы. Так композицию 1 можно рассматривать как механическую смесь ПВС и ПАК. Характерная для композиции 2 аморфизация образцов свидетельствует о практически полной гомогенизации образующихся композитов. На *рис.* приведены данные атомно-силовой микроскопии поверхности непористых пленок ПВС: ПАК, для композиции 1 и 2. Отчетливо видно наличие 2-х фаз в первом случае и полная гомогенизация структуры во втором.



АСМ-изображения (топография) смесей ПВС:

ПАК (80:20 % масс.), *a* – менее интенсивное перемешивание,
б – более интенсивное перемешивание

Таким образом, по результатам первапорационных и структурно-морфологических исследований полимерных мембран на основе смеси ПВС и ПАК можно заключить, что ключевую роль при разделении смеси толуола и *n*-гептана играет структурная неоднородность полученных композитов.

МИКРОПОРИСТЫЕ ОРИЕНТИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия

И. С. Курыдин, Н. Н. Сапрыкина, Г. К. Ельяшевич

Получение и исследование микропористых пленок из полиолефинов, структура которых формируется в процессе, основанном на экструзии расплава без использования каких-либо агрессивных сред и добавок, в настоящее время вызывает значительный интерес. Эти пленки содержат сквозные каналы, что позволяет применять их в качестве мембран для фильтрации и разделения жидких сред, сепараторов в химических источниках тока и эластичных подложек в композиционных системах. Целью данной работы было исследование влияния условий формирования порис-

той структуры пленок полипропилена (ПП) на их общую пористость, проницаемость для жидкостей, размер сквозных каналов и механические свойства.

Для получения пористых пленок использовали изотактический ПП промышленной марки (PPG 1035-08, "Ставролен", Россия) с молекулярной массой $M_w = 380000$, полидисперсностью $M_w/M_n = 4-5$ и температурой плавления $172\text{ }^\circ\text{C}$. Экструдированные пленки подвергали изометрическому отжигу при температуре, близкой к температуре плавления ПП, с последующим одноосным растяжением (стадия порообразования) и термофиксацией.

Установлено, что существенное влияние на характеристики пористой структуры пленок оказывают кратность фильерной вытяжки при экструзии (λ) и степень одноосного растяжения на стадии порообразования (ε). Определены пороговые значения этих параметров, при которых в пленках появляются сквозные каналы. Увеличение λ и ε приводят к возрастанию числа и размеров пор, общей пористости и проницаемости для жидкостей. Увеличение λ (в диапазоне от 39 до 78) и ε (от 50 до 200 %) приводит к росту максимального размера сквозных каналов от 140 до 260 нм, при этом их наиболее вероятный размер от λ и ε практически не зависит и составляет 120 нм.

Измерения механических характеристик пористых пленок, рассчитанных с помощью кривых напряжение-деформация, показали, что с ростом λ в исследуемом диапазоне увеличивается разрывная прочность от 125 до 150 МПа, возрастает модуль упругости от 720 до 820 МПа, при этом наблюдается снижение разрывного удлинения от 104 до 78 %, однако, образцы сохраняют достаточно высокую эластичность.

Проведенные исследования показали, что диапазон варьирования значений основных характеристик пористых пленок может быть существенно расширен с помощью дополнительной вытяжки полученных пористых образцов при повышенных температурах. В *табл.* приведены характеристики пленок, вытянутых в 2 раза при $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Влияние дополнительной вытяжки на характеристики пористых пленок

Характеристики пористых пленок	Исходные пористые пленки	Дополнительно вытянутые пленки
Толщина, мкм	33	27
Общая пористость, %	38	50
Проницаемость по этанолу, л/(м ² ч атм)	80	240
Размер сквозных пор, нм:		
наиболее вероятный	120	160
максимальный	160	340
Число сквозных каналов, $n \cdot 10^{-7}$, 1/см ²	2.5	7.0
Механические свойства:		
прочность, МПа	125	200
модуль Юнга, МПа	720	1200
удлинение при разрыве, %	104	32

Как видно из *табл.*, дополнительная вытяжка приводит к увеличению размеров пор в 1.5-2.0 раза и проницаемости в 3 раза по сравнению с этими характеристиками для исходных пористых образцов. Максимальное значение проницаемости, которое было достигнуто в используемом процессе, составляло 240 л/м²·ч·атм, что существенно превышает величины, приведенные в зарубежных патентах. Отметим также, что исследуемые пористые пленки имеют высокую механическую прочность при малой толщине (18–27 мкм). Подобное сочетание характеристик является основой ресурсосбережения при производстве – из 1 кг полимера можно получить 90–110 м² пористой пленки.

Таким образом, установлено влияние ориентирующих воздействий в процессе получения микропористых пленок на их структуру и основные характеристики. Высокая проницаемость, малая толщина и хорошие механические свойства позволяют рассматривать эти пленки как перспективные мембранно-сепарационные материалы различного назначения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-03-00421-а и № 11-03-12054-офи-м).

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАЗМЕРА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МИКРОКАПСУЛ, СОДЕРЖАЩИХ КАЛАНГОВОЕ МАСЛО

¹Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия

А. В. Подшивалов¹, С. В. Бронников², В. В. Зуев¹

Капсулирование функционально активных веществ в полых микро-сферах является эффективным способом их хранения и защиты от окружающей среды. Микрокапсулирование веществ уже используется для получения медикаментов направленного действия, замедлителей горения, в парфюмерной, лёгкой и текстильной промышленности.

В настоящей работе исследовали процесс микрокапсулирования калангового масла полиуретаном путём межфазной полимеризации в эмульсии типа «масло в воде». Особый интерес к каланговому маслу вызван его антибактериальной активностью (например, против бактерий стафилококка) при обработке хлопчатобумажных тканей. Цель работы заключалась в оценке влияния параметров процесса капсулирования на формирование, структуру и размер микрокапсул.

Размер микрокапсул оценивали с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 5800 LV. Микрофотографии сегментировали и статистически анализировали с помощью программного обеспечения ImageTool 3.0. Полученные гистограммы были аналитически описаны с использованием модели обратимой агрегации [1, 2], согласно которой статистическое распределение характеристического размера s может быть описано уравнением:

$$h(s) = \sum_i^{i=N} a_i s_i^2 \exp\left(-\frac{s_i \Delta u_{0i}}{kT}\right), \quad (1)$$

где a_i – нормировочный параметр, s_i – площадь частиц в i -м ансамбле, Δu_{0i} – энергия агрегации i -го ансамбля, T – абсолютная температура, N – количество статистических ансамблей и i – номер статистического ансамбля.

На *рис. 1* приведен пример электронной микрофотографии с изображением микрокапсул (*a*), а также соответствующее ей статистическое распределение размера микрокапсул (*б*), описанное с использованием уравнения (1) при $N=2$, что свидетельствует о существовании двух статистических ансамблей микрокапсул. Таким образом, можно заключить, что в ходе микрокапсулирования одновременно протекают два процесса: образование первичных микрокапсул и их коалесценция. Аналитическое описание гистограмм позволяет определить средний размер микрокапсул как нормированное математическое ожидание. Зависимость между средним диаметром микрокапсул в обоих статистических ансамблях и скоростью смешения приведена на *рис. 2*.

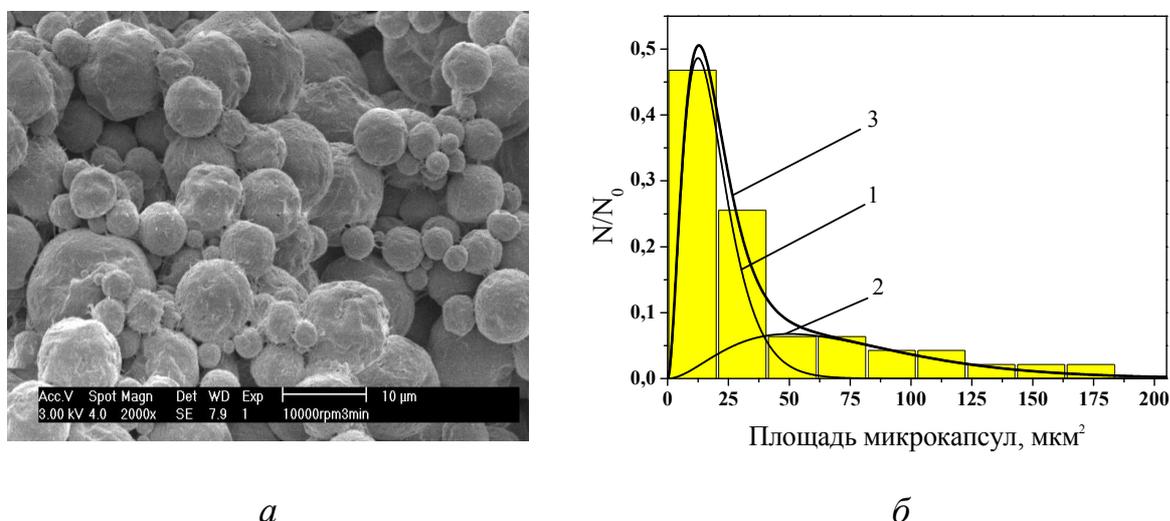


Рисунок 1. Микрофотография микрокапсул, полученных при скорости перемешивания 10000 об/мин (*a*) и соответствующее ей статистическое распределение, описанное с использованием уравнения (1) (при $N=2$) (*б*): 1 – ансамбль первичных микрокапсул, 2 – ансамбль коалесцированных микрокапсул, 3 – суммарное распределение микрокапсул

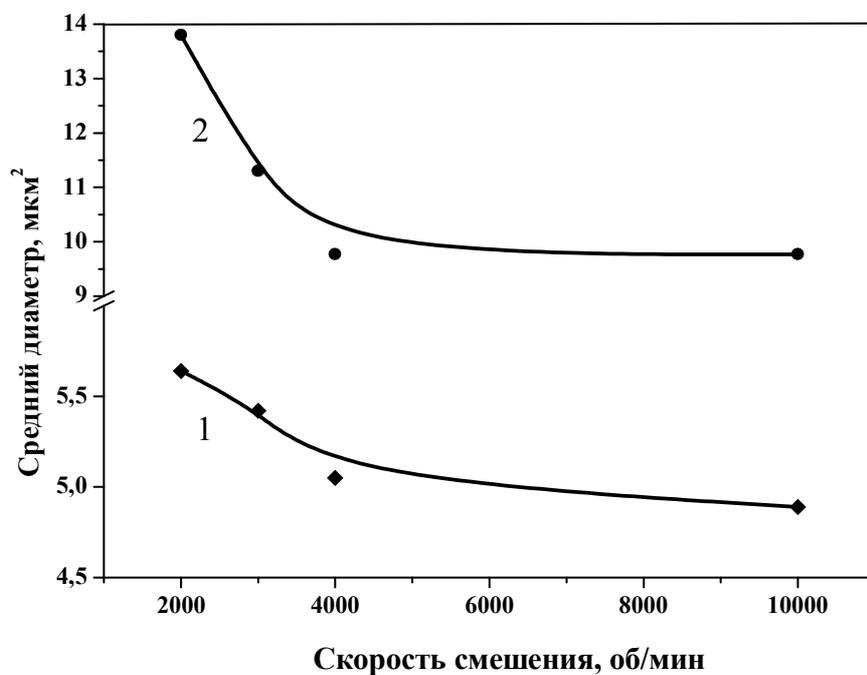


Рисунок 2. Зависимость среднего диаметра первичных (1) и коалесцированных (2) микрокапсул от скорости смешения

Видно, что повышение скорости смешения оказывает влияние на размер микрокапсул в обоих ансамблях при изменении скорости от 2000 до 4000 об/мин; при больших скоростях размер микрокапсул меняется незначительно.

Литература

1. Kilian H .G., Zink B., Metzler R. // J. Chem. Phys., 1997. – V. 107. – P. 8697–8705.
2. Kilian H. G., Bronnikov S., Sukhanova T. // J. Phys. Chem. B., 2003. – V. 107, № 49. – P. 13575–13582.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия

³ Институт макромолекулярной химии Академии наук ЧР, Чешская Республика

Е. Ю. Розова¹, В. П. Шibaев², Г. А. Тищенко³, Г. К. Ельяшевич¹

Разработка новых полимерных композиционных материалов является важной и актуальной задачей в связи с тем, что традиционные «чистые» полимеры в значительной степени исчерпали свои возможности, и постоянно возникающая необходимость в материалах с новыми свойствами может быть удовлетворена только путем формирования композиционных систем, сочетающих свойства двух или более компонентов.

Целью данного исследования являлась разработка методов получения новых пленочных композиционных систем на основе пористых ПЭ пленок (матриц) и активных компонентов, в качестве которых использовали электропроводящие полимеры – полипиррол (ППир), полианилин (ПАНИ), смесь низкомолекулярных жидких кристаллов с фотохромным красителем и природные полисахариды – хитин и хитозан.

Новые композиционные системы разработаны на основе пористых ПЭ пленок, сформированных экструзией расплава с последующим отжигом и одноосным растяжением, инициирующим образование пор. Полученные пористые пленки имеют развитую рельефную поверхность с масштабом рельефа 600-800 нм, удельную поверхность 40–45 м²/г, общую пористость 40-50% и содержат сквозные каналы с размерами от 100–600 нм. Именно наличие рельефной поверхности и сквозные поры обеспечивает таким пленкам высокую адгезию к различным по своей химической природе покрытиям.

В зависимости от природы активных компонентов были предложены различные методы введения их в ПЭ пористую пленку (матрицу). Два метода, разработанные для формирования фазы электропроводящих полимеров (ППир и ПАНИ) на ПЭ пористой подложке, позволили получить прин-

ципиально различные по структуре и свойствам пленочные композиты, обладающие электрической проводимостью как вдоль поверхности (σ_s), так и в объеме (σ_v) образца. В первом случае фазу ППир на ПЭ пленке формировали методом окислительной полимеризации пиррола в газовой фазе. Благодаря наличию заряженного каркаса ППир, полученная композиционная система может функционировать как анионно-обменная мембрана, имеющая высокую ионную проводимость и стабильность при работе в жестких химических условиях. Измерения основных характеристик ионно-обменных мембран - сопротивления в электролитах в постоянном R (DC) и переменном R(AC) токе, а также ионной селективности (P) – показали, что с увеличением содержания ППир в композите электролитическое сопротивление мембран уменьшается. Ионная селективность с увеличением содержания ППир растет и для композита с 50 % содержанием ППир достигает 97 %, т. е. такие образцы по характеристикам приближаются к модели идеальной анионно-обменной мембраны.

Более высокие значения электрической проводимости композитов были достигнуты методом формирования фазы ППир и ПАНИ на поверхности и в объеме ПЭ матрицы окислительной полимеризацией в растворе мономера. Измерения электрических свойств полученных образцов показали, что значения удельной электропроводности существенно возрастают с увеличением содержания электропроводящего полимера в композите, причем этот эффект особенно заметен для объемной проводимости σ_v . Для композиционной системы, содержащей ~ 40 % ППир, были получены рекордно высокие значения проводимости $\sigma_s = 100$ См/см. Важно отметить, что данные композиты ПЭ/ППир и ПЭ/ПАНИ сохраняют достаточно хорошие механические свойства даже при максимальном содержании жесткоцепного электропроводящего полимера.

Получены новые композиционные системы, содержащие неполимерный активный компонент – низкомолекулярный жидкий кристалл (ЖК) – методом, основанным на самопроизвольной односторонней диффузии молекул ЖК в высокоориентированную пористую ПЭ пленку. Показано, что дополнительное введение в ПЭ/ЖК композит фотоактивных допантов (красителей) позволяет получить пленочный материал, сочетающий ЖК

свойства с фотоактивностью. Предложенный метод позволяет получать ЖК фотоактивные гибкие пленки любого формата, причем механические свойства ПЭ подложки не изменяются при нанесении ЖК-фотохромного компонента и сохраняют стабильность в течение длительного времени.

Разработаны способы получения композиционных мембран, содержащих слои полисахаридов природного происхождения – хитина и хитозана – на пористых ПЭ подложках: (1) метод полива смеси chNF -хитозан (1:1) на ПЭ пористую подложку и (2) последовательное нанесение слоев chNF и хитозана на поверхность пористой пленки. Установлен механизм формирования слоев полисахаридов на поверхности и в объеме матрицы. Показано, что механические свойства полученных композитов в значительной степени зависят от способа формирования слоев chNF – хитозан, однако для всех образцов мембран наблюдали сохранение достаточно высоких механических характеристик, присущих ПЭ матрице. Исследование сорбции паров различных растворителей композитами позволило определить, что наиболее эффективными для первапорационного разделения смеси пары растворителей вода/изопропанол являются мембраны, полученные нанесением на пористую ПЭ матрицу смеси chNF – хитозан..

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №10-03-00421а и №11-03-12054-офи-м).

КОМПЬЮТЕРНАЯ ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

К. Н. Бусыгин, А. В. Внучкин

В СПбГУТД разработано информационное и программное обеспечение, позволяющее на основании экспериментальных данных по сорбции общего растворителя смесями полимеров получить кривые изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии смешения полимеров [1, 2]. Эти па-

раметры дают возможность оценить термодинамическую совместимость полимеров: уменьшение энергии Гиббса при смешении полимеров означает, что смешение происходит самопроизвольно и компоненты совместимы. Расчеты строятся на методе, предложенном А. А. Тагер с сотрудниками [3, 4] и основанном на том, что энергия Гиббса является функцией состояния и не зависит от пути процесса, а определяется только разностью энергий конечного и начального состояний.

Если в «сухой» полимерной смеси массовые доли каждого компонента обозначить через ω_1 и ω_2 , то средняя удельная энергия Гиббса (Дж/г) такой смеси выражается уравнением

$$-\Delta G_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}).$$

Здесь индексами I, II, III обозначены характеристики смешения I и II полимеров и их смеси с бесконечно большим количеством растворителя соответственно; ΔG_x – энергия Гиббса «сухого» смешения полимеров. Подобные зависимости можно записать для энтропии ΔS_x и энтальпии ΔH_x .

Для определения величин ΔG , ΔS , ΔH предложена последовательность из пяти расчетов на основе теории объемного заполнения микропор [5, 6]. Описываемое программное обеспечение обрабатывает экспериментальные данные для случая двух полимеров, смешивающихся в различных пропорциях. Исходные данные программы – экспериментально определенные табличные зависимости величины сорбции a от относительного давления пара p/p_0 для каждой полимерной смеси (в том числе обязательны кривые для «чистых» полимеров).

Первый расчет для каждой полимерной смеси и типа ее изотермы сорбции методом наименьших квадратов определяет предельную величину сорбции a_0 и характеристическую энергию сорбции E из приведенного к линейным координатам термического уравнения сорбции (величина показателя степени n зависит от вида полимера)

$$\ln a = \ln a_0 - \frac{1}{E^n} (-RT \ln p/p_0)^n$$

Второй расчет реализует построение зависимости изменения энергии Гиббса Δg^m в процессе сорбции растворителя смесями полимеров от

массовой доли сорбента (w_2), участвующего в процессе, с учетом изменения химического потенциала в процессе сорбции соответственно растворителя $\Delta\mu_1$ и полимера $\Delta\mu_2$:

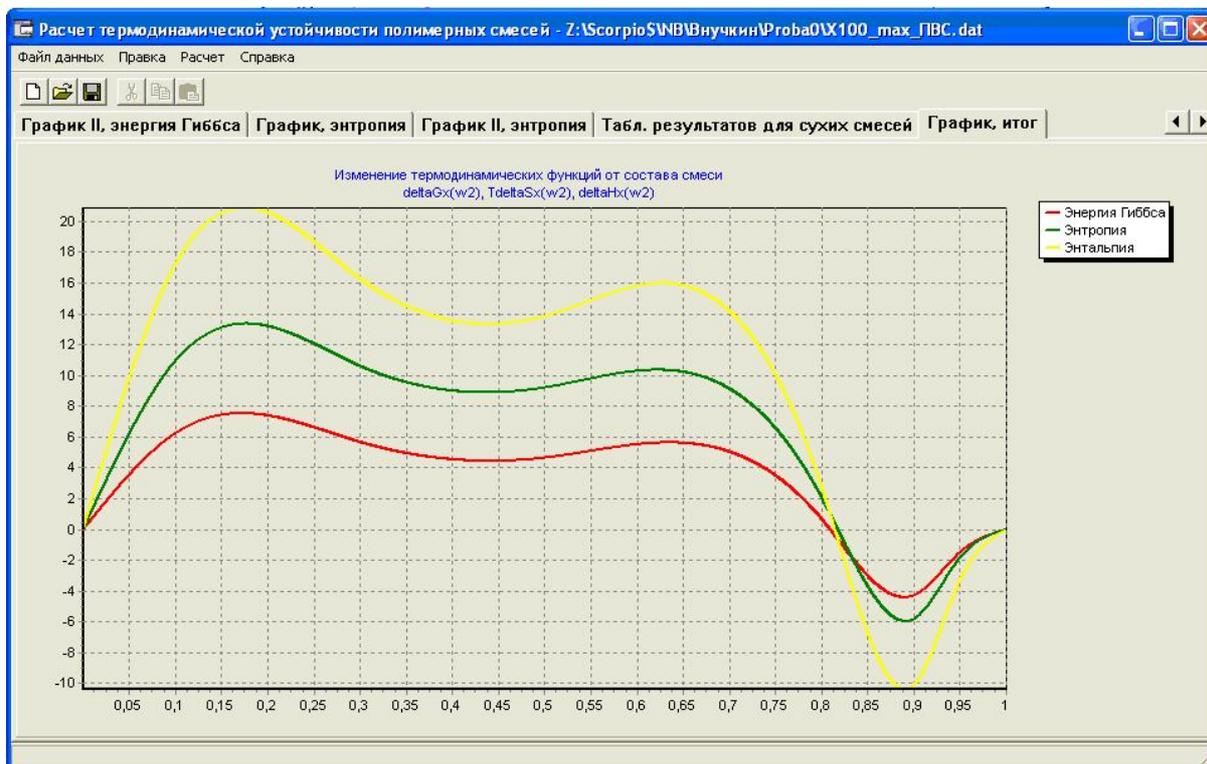
$$\Delta g^m = w_1 \Delta\mu_1 + w_2 \Delta\mu_2,$$

где w_1 и w_2 – массовые доли соответственно растворителя и полимера; $w_1 + w_2 = 1$. Касательные к полученным кривым в точке $w_2 = 0$ отсекают на прямой $w_2 = 1$ отрезки, равные значениям $\Delta\mu_2$ при $\Delta\mu_1 = 0$, что есть энергии Гиббса смешения 1 г полимера с бесконечно большим количеством растворителя. Таким образом находятся значения ΔG_I , ΔG_{II} и все ΔG_{III} и затем для каждой смеси полимеров определяется значение ΔG_x .

На *третьем этапе расчета* вычисляются энергия когезии ΔE^* и термический коэффициент сорбции α исходных полимеров. Первая величина оценивается по методу аддитивности, т. е. по энергетическому вкладу элементов звена полимера.

Четвертый расчет аналогичен второму, за исключением того, что вместо изменения энергии Гиббса рассчитываются изменения энтропии $T\Delta S$.

На *заключительном этапе расчета* вычисляются кривые изменения энергии Гиббса ΔG_x , энтропии $T\Delta S_x$ и энтальпии ΔH_x «сухого» смешения полимеров для полного диапазона соотношения полимеров в полимерной смеси (рис.). Дискретные значения ΔG_x и $T\Delta S_x$, рассчитанные для нескольких соотношений компонентов в полимерной смеси, интерполируются сплайн-интерполяцией на весь диапазон возможных концентраций компонентов. Энтальпия высчитывается по уравнению Гиббса-Гельмгольца.



Итоговый график, включающий кривые изменений энергии Гиббса, энтальпии и энтропии смешения полимеров

Результаты всех этапов расчета выводятся в виде текстового файла, двух таблиц и пяти графиков.

Литература

1. *Свидетельство* о регистрации программы для ЭВМ № 2011616774 Расчет области термодинамической устойчивости полимерных систем / К. Н. Бусыгин, А. В. Внучкин, С. Ф. Гребенников. – 2011.

2. *Свидетельство* о регистрации программы для ЭВМ № 2011616775 Расчет характеристической энергии и термического коэффициента сорбции на основе термического уравнения сорбции / К. Н. Бусыгин, А. В. Внучкин, С. Ф. Гребенников. – 2011.

3. *Тагер А. А.* Термодинамика смешения полимеров / А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, И. М. Шарова и др. // ВМС, 1975.– Т. А17, № 12. –С. 2766–2774.

4. *Тагер, А. А.* Физико-химия полимеров: учеб. пособие / А. А. Тагер. – 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1978. – 544 с.

5. Гребенников, С. Ф. Молекулярная структура полимерных материалов и сорбция водяного пара / С. Ф. Гребенников, А. Т. Кынин, Е. И. Зайцева, Ю. С. Чулкова // ЖПХ. – 2007. – Т. 80. Вып. 12. – С. 2035–2040.

6. Гребенников, С. Ф. Термодинамика смешения хитозана с поливиниловым спиртом и полиэтиленоксидом / С. Ф. Гребенников, А. В. Внучкин, Е. С. Сашина // ЖПХ. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1085–1091.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАЗОЛ-5-ТИОНОВ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

С. В. Ворона, Т. В. Артамонова, Ю. Э. Зевацкий, Л. В. Мызников

В настоящее время химия гетероциклических соединений продолжает успешно развиваться как одно из приоритетных направлений химической науки, что связано с практическим значением гетероциклов. Среди тетразолов различного строения, известных в настоящее время, особое место занимают замещённые тиотетразолы, которые, главным образом, применяются для синтеза лекарственных препаратов.

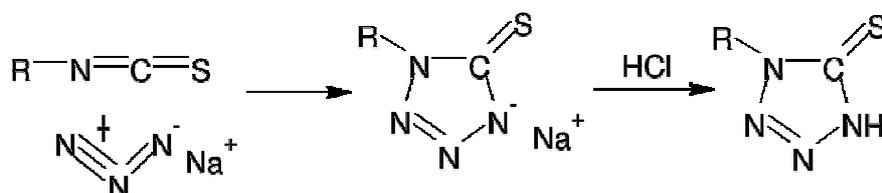
Например, на основе 1-замещённых-тетразол-5-тионов создаются высокоэффективные и широко используемые в терапевтической практике β -лактамные антибиотики цефалоспоринового и цефалицинового ряда: Cefoperazone sodium, Moxalactam, Flomoxef, Cefminox и некоторые другие [1]. В ряду замещённых тиотетразолов также найдены соединения, обладающие высокой антивирусной, противоязвенной, противотуберкулёзной и антимикробактериальной активностью [2]. На основе тиотетразолов разработаны биоцидные препараты для полимерных покрытий и лакокрасочных материалов.

До настоящего времени наиболее простым, безопасным и универсальным методом получения 1-замещённых тетразол-5-тионов является взаимодействие различных замещённых изотиоцианатов с азидом натрия в водной среде при кипячении [3]. Однако получение интересных с точки

зрения их фармакологических свойств 1-алкил тетразол-5-тионов связано с трудностями вызванными низкими выходами и трудностями с очисткой продуктов реакции.

Современным направлением развития органического синтеза является использование катализаторов и применение новых методов активации химических процессов. Один из таких методов активации – микроволновый нагрев. В подавляющем большинстве случаев метод МВА позволяет увеличить скорость химических реакций (до трех порядков) и чистоту продукта.

Нами было изучено влияние микроволновой активации на реакцию алкилизотиоцианатов с азидом натрия в водной среде:



где R = -CH₃, -C₄H₉, циклогексил.

Мы нашли, что применение диэлектрического нагрева позволяет существенно сократить продолжительность реакции. При этом увеличения выходов 1-алкил тетразол-5-тионов достичь не удалось (табл.).

Влияние МВА на получение 1-алкил тетразол-5-тионов

Замес- титель	Конвекционный нагрев			Микроволновый нагрев		
	Темпе- ратура, °С	Время реакции, ч	Выход реакции, %	Темпе- ратура, °С	Время реакции, ч	Выход реакции, %
CH ₃ -	90	8	62	90	1,5	58
C ₄ H ₉ -	85	7	46	78	2	45
цикло- гексил	90	2	50	90	2	52

Интересно отметить, что микроволновая активация не оказала влияния на реакцию циклогексилизотиоцианата с азидом натрия, а в случае метил- и бутилизотиоцианатов позволило в 3,5 раза сократить время реакции.

Таким образом, нами разработана методика получения 1-Алк-тетразол-5-тионов, изучено влияние микроволновой активации на протекание данного процесса. Получен ряд не описанных ранее 1-Алк-тетразол-5-тионов.

Литература

1. *Мызников, Л. В.* Лекарственные препараты в ряду тетразолов / Л. В. Мызников, А. Грабалек, Г. И. Колдобский // Хим. гетероцикл. соед., 2007. – № 1. – С. 3-13.

2. *Waisser, K.* Antimycrobacterial derivatives of tetrazole / K. Waisser, J. Vanzura, A. Hrabalek, J. Vinsova, S. Gresak // Collect. Czech. Chem. Commun., 1991. – Vol. 56, № 11. – P. 2389–2394.

3. *Lieber, E.* Isomeric 5-(substitute)-aminotriazole and 1-substitute-tetrazolinethiones / E. Lieber, J. Ramachandran // Can. J. Chem., 1959. – Vol. 37. – P. 101–109.

СОЗДАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН

ОАО «Центральный научно-исследовательский институт комплексной автоматизации легкой промышленности», Россия

Т. Н. Кудрявцева, В. А. Грищенко, Е. Г. Токарева

Резкое ухудшение характеристик пожаро-, био- и электробезопасности в среде обитания человека соответствует категории стратегического риска. Анализ системы «человек – текстильное изделие – среда обитания» показывает, что текстильные изделия могут снизить степень риска, выполняя защитную функцию. Одним из наиболее простых способов

придания текстильным изделиям защитных свойств является использование в их составе полиэфирных волокон, модифицированных целевыми добавками в процессе крейзинга, инициированного при вытяжке волокон.

Предлагаемая технология основана на фундаментальном свойстве полимеров к развитию нанопористости в процессе ориентационного вытягивания в особых жидких средах. В этих условиях в полимере возникает система взаимосвязанных нанопор, заполненных окружающей жидкостью. При дальнейшем вытягивании происходит закрытие образовавшихся микропустот. Модифицирование полиэфирных волокон по механизму крейзинга может быть отнесено к категории нанотехнологий, поскольку размеры крейзов в волокнах имеют порядок десятков нанометров. Достоинствами такой технологии является возможность введения в волокна широкого ассортимента модификаторов, использование серийного оборудования для выработки волокон, снабженного специальной технологической оснасткой при комнатной температуре.

В рамках научно-технической программы Союзного государства «Современные технологии и оборудование для производства новых полимерных и композиционных материалов, химических волокон и нитей на 2008–2012 годы», шифр «Композит » **впервые** разработаны технологии и выработаны опытно промышленные партии модифицированных на основе крейзинга полиэфирных волокон со специальными свойствами (бактерицидные, бактериостатические, пониженной горючести, одорированные, антистатические, репеллентные и др.) и инновационные текстильные изделия с аналогичными свойствами, полученными за счет вложения в смеси модифицированных полиэфирных волокон.

Получены модифицированные на основе крейзинга полиэфирные волокна со следующими специальными свойствами:

- волокна пониженной горючести: кислородный индекс 28–30 %;
- волокна бактерицидные: зона задержки роста бактерий от 4–40 мм;
- волокна бактериостатические: зона задержки роста бактерий до 4мм;
- волокна одорированные: наличие запаха лаванды на воздухе более 24 ч;
- волокна репеллентные: код отпугивающего действия (КОД) более 70 %;

- антистатические волокна: удельное поверхностное электрическое сопротивление в Ом в 20 и более раз ниже, чем у стандартных волокон.

С использованием модифицированных полиэфирных волокон разработаны технологии производства и изготовлены образцы инновационных многофункциональных текстильных материалов с защитными свойствами: пряжа, ткани, трикотажные полотна, нетканые материалы.

Многофункциональные текстильные материалы, в составе которых сочетаются полиэфирные волокна, содержащие антипирен Firestop PFRA и волокна, содержащие триклозан, имеют умеренный уровень огнезащиты (кислородный индекс КИ 28,0 %). Зона задержки роста микроорганизмов *St. epidermidis* составила 14 мм.

Текстильные материалы, в составе которых содержатся полиэфирные волокна, модифицированные наночастицами серебра и меди, имеют бактериостатический эффект, который не нарушает бактериальный баланс кожи, но купирует размножение болезнетворных бактерий. Кроме того, полиэфирные волокна с включениями нано серебра и меди, позволяют снизить уровень напряженности электростатического поля на поверхности текстильных материалов в 10 и более раз. Результаты элементного анализа свидетельствуют о наличии серебра (0,29–3,14 %) и меди (0,32–2,02 %) в образцах полиэфирных волокон.

Нетканые материалы для медицинских масок краткосрочного использования на основе одорированных полиэфирных волокон с запахом лаванды сохраняют запах на воздухе более 24 ч.

По МУ 3.5.2.1759-03 проведена оценка репеллентности текстильных материалов, в состав которых включены репеллентные полиэфирные волокна, модифицированные перметрином. Установлено, что в отношении крысиных блох *Xenopsylla cheopis* они имеют КОД 74,1–93,3 %. На желтолихорадочного комара *Aedes aegypti*. материалы оказывают дезориентирующее действие, укусы не наблюдаются.

Многообразие возможного ассортимента волокон, модифицированных волокон по способу крейзинга, частые перезаправки, ограниченность первоначальных объемов потребления обуславливают необходимость создания малотоннажного производства в объеме 1-2 тыс. тонн в год.

Проблема освоения нано модифицированных полиэфирных волокон со специальными свойствами и инновационных текстильных материалов с

их использованием может быть решена путем объединения и концентрации усилий предприятий текстильной и химической промышленности. При освоении новых видов волокон необходимо разработать ассортимент конкурентоспособной текстильной продукции по всем подотраслям: шерстяной, хлопчатобумажной, шелковой, льняной, нетканых материалов, технического текстиля и т. д.

Разработанные технологии подготовлены к промышленному внедрению.

ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВА ДЛЯ ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ

Волгоградский государственный технический университет, Россия

С. Э. Власов, В. А. Гулевский

Существует достаточно много способов получения композиционных материалов. Одним из них является пропитка твердых пористых каркасов, тугоплавких материалов металлическими сплавами. При этом некоторые свойства матричных сплавов и получаемых композиционных материалов можно заранее прогнозировать с высокой степенью точности.

В настоящее время проводятся разнообразные исследования взаимодействия металлических расплавов с твердыми каркасами. Результаты подобных работ показывают, что в большинстве случаев существует оптимальный состав жидкой фазы. Но зачастую трудность заключается в большом количестве вариантов сплавов, которые необходимо экспериментально проверить. Для осуществления процесса пропитки углеграфитового каркаса, матричный сплав должен обладать определёнными свойствами. Глубина затекания в поры каркаса должна быть положительной, краевой угол смачивания меньше 90° , усадка близкая к нулю. Другие свойства сплава должны отвечать требованиям заданным исследователем, иметь хорошую жидкотекучесть, заполняемость пор, высокую стойкость против

коррозии. Требуемые свойства напрямую зависят от химического состава сплава. В теории физико-химического анализа, Н. С. Курнаковым и его учениками были исследованы и составлены диаграммы состояние-свойство, в которых по двойным диаграммам состояния прогнозировались свойства сплавов, такие как температура плавления, твёрдость, электрическое сопротивление.

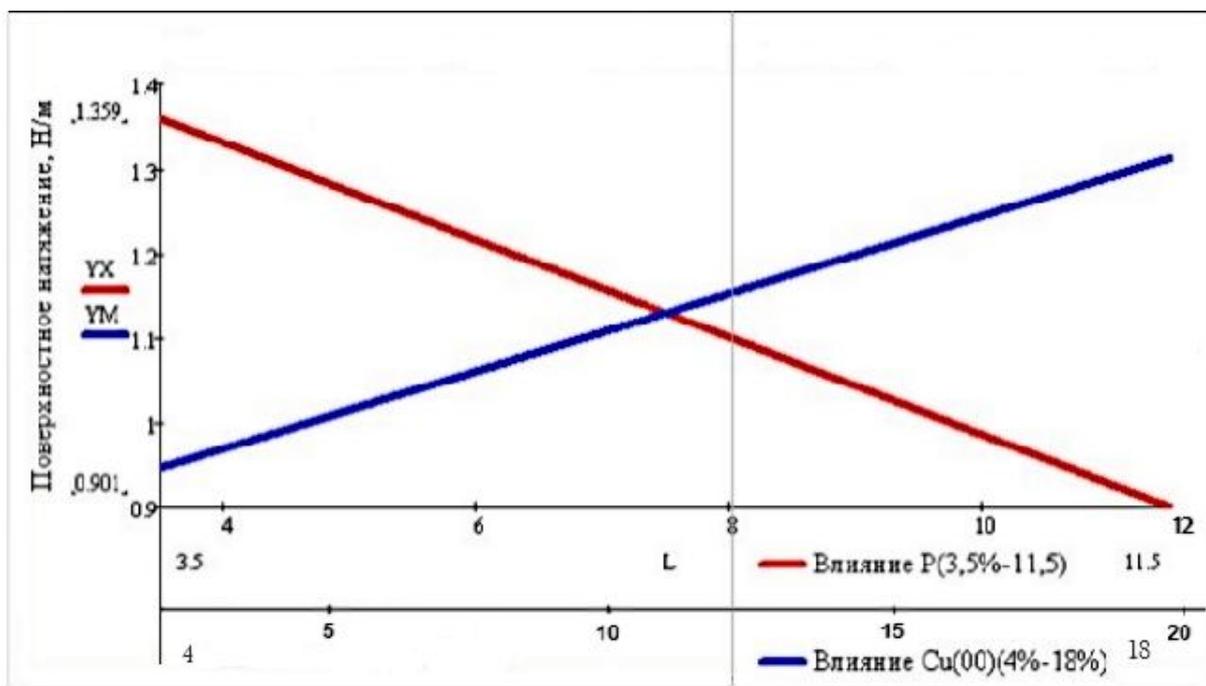
В данной работе благодаря использованию математического аппарата была выявлена зависимость химического состава сплава Cu-P-Cu(00) и свойств необходимых для процесса пропитки. Составлены уравнения регрессии, коэффициенты b_0, b_1, b_2, b_3 - коэффициенты регрессии.

$$8b_0 + 66b_1 + 68,5b_2 + 665,5b_3 - 9,04$$

$$66b_0 + 610,5b_1 + 450,5b_2 + 5539b_3 - 67,79$$

$$68,5b_0 + 450,5b_1 + 792,75b_2 + 5606,75b_3 - 89,385$$

$$665,5b_0 + 450,5b_1 + 5606,75b_2 + 55404,25b_3 - 746,825$$



Влияние Cu и P на поверхностное натяжение сплава

Основу и базовые свойства сплава формирует Cu (M3), на конечные свойства сплава существенное влияние оказывают процентное содержание P и Cu(00), так процентное увеличение содержания P в заданном интервале увеличивает твёрдость сплава и снижает поверхностное натяжение, а про-

центное увеличение содержания Cu(00) снижает твёрдость и увеличивает поверхностное натяжение (*рис.*). Найденные зависимости представлены в виде графиков состояние-свойство, таких свойств как глубина затекания в поры, поверхностное натяжение, твёрдость, и удельная электрическая проводимость. По данным исследования проведена оптимизация химического состава по свойствам и найдено оптимальное содержание в процентном соотношении Cu-P-Cu(00).

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОПИТАННЫХ СПЛАВОМ СВИНЦА

Волгоградский государственный технический университет, Россия

Е. А. Доменти, В. А. Гулевский

Композиты занимают весьма перспективную нишу на рынке конструкционных материалов. Современная авиация, электроника, автомобиль- и судостроение, ветряная энергетика и другие области промышленности остро нуждаются в деталях, которые были бы легче металла, но при этом прочнее пластмасс. Перспективы прогресса в этих и других областях в основном связаны с разработкой и широким применением композиционных материалов. Сочетание в одном материале важнейших физико-механических свойств, входящих в него веществ, даёт возможность получить невероятные показатели свойств, такие как износостойкость, жаростойкость, прочность и прочие свойства, которых не было ни в одном из компонентов в отдельности.

Широкое использование метода пропитки в большей степени связано с тем, что он позволяет изготавливать композиции, получение которых другими методами либо невозможно, либо неэкономично.

Преимущество пропитки сплавами свинца: наилучшая возможность повысить прочность, твёрдость, улучшить износостойкость материала. Свинец единственный из неблагородных металлов кислотоупорен, поэто-

му без него немыслима химическая промышленность в современном масштабе.

Разработанный в ВолгГТУ способ безгазостатной пропитки, сущность которого заключается в использовании для создания давления при пропитке – термического расширения пропитываемого сплава в замкнутом объеме емкости для пропитки. Отвечает следующим условиям:

- 1) способ обеспечивает взрывобезопасность процесса пропитки;
- 2) в устройстве для пропитки нет движущихся частей;
- 3) способ обеспечивает возможность организации серийного производства;
- 4) оборудование для пропитки доступно и надежно.

При помощи устройства безгазостатной пропитки разработаны сплавы на основе свинца под пропитку ими каркасов из углеграфита. Сплавы на основе свинца легировали медью с целью оптимизации рабочей температуры пропитки, повышения прочностных свойств, полного заполнения пор каркаса, придания сплаву с углеграфитовым каркасом хорошей прирабатываемости и надежного контакта (что очень важно для токосъема в условиях дугового разряда). Поскольку растворимость меди в свинце ограничена, сплав получили в процессе пропитки в устройстве под высоким давлением.

Для проведения эксперимента, изготавливались углеграфитовые образцы сечением $11,5 \times 11,5$ мм и длиной 23 мм, которые пропитывались сплавом Pb при температуре 650 °C и давлении 5 МПа. При пропитке Cu перешла в образец из оснастки. Установили изменение растворимости элементов расплава в зависимости от условий проведения эксперимента. Так, при избыточном давлении 5 МПа удалось получить сплав системы Pb-Cu с содержанием Cu 2,0 ат. %. Концентрация Cu-фазы подтверждена количественными анализами микропроб на «Сameбах» и микроскопическими исследованиями.

Экспериментальные данные показали, что разработанный способ позволяет достигать высокой степени заполнения открытых пор углеграфитовых каркасов (более 70 %), что превосходит опубликованные на данный момент характеристики российских и зарубежных фирм, производящих подобные композиционные материалы.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕЧЕБНЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ

Институт текстильной и легкой промышленности
МГУТУ им. К. Г. Разумовского, Россия

М. И. Валуева, Т. С. Хлыстова, И. В. Гусев, Н. Д. Олтаржевская

Природные полимеры, как известно, обладают рядом уникальных свойств, которые открывают широкие перспективы для их применения во многих отраслях промышленности, и в том числе – в медицине.

Целью исследования является разработка технологии получения гидрогелевых структурированных материалов на основе биополимеров с введенными в них лекарственными препаратами (ЛП). Предполагается, что за счет свойств полимера – способности к набуханию и дальнейшей биодеградации – будет обеспечено направленное и пролонгированное поступление ЛП из гидрогелевого материала к очагу поражения. Основной областью применения этих материалов предположительно станет онкология.

Объектами исследования являются природные биополимеры-полисахариды: альгинат натрия, пектин, хитозан (в водорастворимой форме сукцината хитозана), обладающие дополнительно лечебными свойствами.

Гидрогелевый лечебный материал представляет собой полимерную композицию, включающую водный раствор полисахарида и ЛП. Преимущество использования данных материалов заключается в обеспечении направленной доставки ЛП непосредственно к очагу поражения (рана, опухоль), минуя желудочно-кишечный тракт и снижая связанные с этим токсические осложнения. В гель можно вводить как растворимые, так и малорастворимые ЛП.

Схема получения лечебных гидрогелевых материалов различной степени структурирования представлена на *рис 1*.

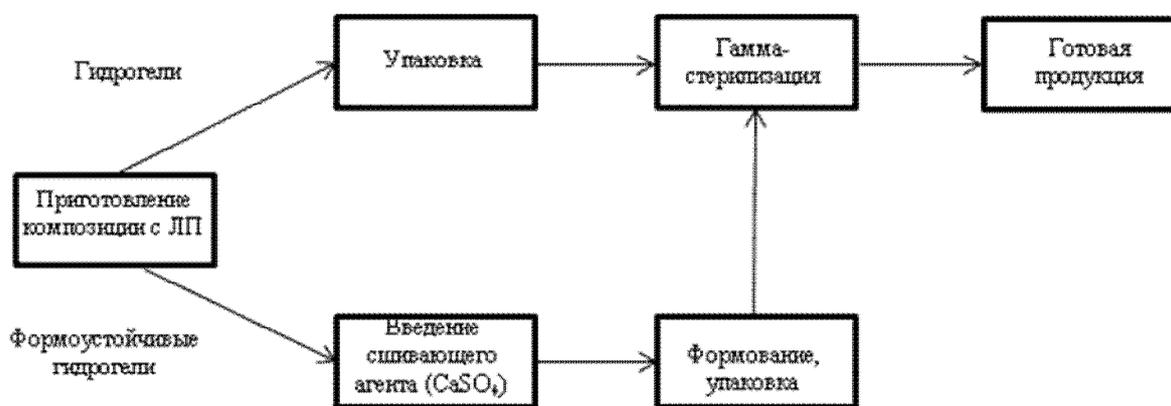


Рисунок 1. Схема получения лечебных гидрогелевых материалов

Основой биополимерной композиции является альгинат натрия, обладающий гемостатическими свойствами, обеспечивающий грануляцию, васкуляризацию и реэпителизацию поврежденных тканей. Для придания гидрогелевым материалам дополнительных свойств (лечебных, технологических) на стадии приготовления в композицию вводят пектин, сукцинат хитозана. Пектин стабилизирует вязкость системы и предотвращает развитие микроорганизмов. Пектиновые вещества обладают кровоостанавливающим и противовирусным действием, применяются при интоксикации организма. Для хитозана характерно наличие гемостатических, фунгистатических, противоопухолевых, регенерирующих свойств; с технологической точки зрения хитозан – стабилизатор вязкости системы.

Требования к структурированности гидрогелевой системы определяются областью, к которой необходимо подвести ЛП. В том случае, когда очаг поражения расположен на поверхности кожи, используют водные растворы полимеров с ЛП (при лечении рака кожи, молочной железы) (рис 2а). Введение такой композиции в полость (ректально, вагинально) вызывает определенные сложности, так как жидкая композиция может вытекать, а значит, будет снижаться доза ЛП; введение слишком густой композиции может вызывать болевые ощущения. Поэтому проведены работы по увеличению и прогнозированию степени структурированности и разработаны (совместно с ИХР им. Г. А. Крестова РАН) формоустойчивые гидрогелевые матрицы, имеющие вид таблеток, которые тоже являются депо для ЛП. Технология получения формоустойчивых гидрогелевых матриц основана на введении в растворы биополимера сшивающего агента. Так, в случае растворов альгината натрия в качестве сшивающего агента исполь-

зуются дисперсии водонерастворимых солей кальция в количестве 0,08–1,00 %масс. Структурированный гидрогелевый материал имеет форму мягкой таблетки (рис. 2б), которую врач (или пациент) могут расположить максимально близко к очагу поражения (например, в ротовой полости, гинекологической области).



а



б

Рисунок 2. Лечебная биополимерная композиция (а) и структурированные гидрогелевые матрицы (б)

Таким образом, экспериментально доказана возможность создания лечебных гидрогелевых материалов различной степени структурирования, содержащих необходимую по медицинским показаниям концентрацию ЛП, обеспечивающих направленную доставку лекарств к очагу поражения.

ВЛИЯНИЕ ДИАТОМИТА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОРОНОЭЛЕКТРЕТОВ

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия

З. Д. Курамшина, М. Ф. Галиханов

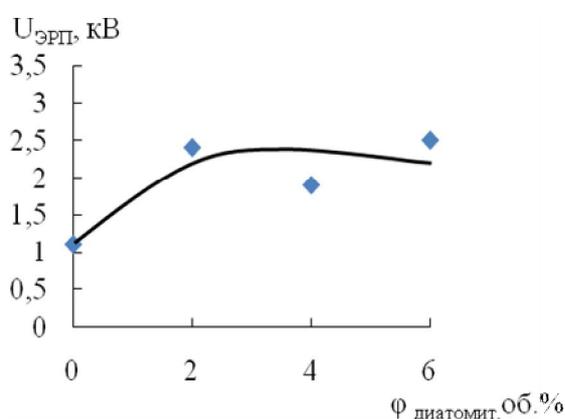
Преимуществами полимерных материалов является возможность относительно легкого управления их свойствами путем модификацией различными наполнителями, добавками. Это используют и для повышения электретных характеристик. Электреты – диэлектрики, способные длительно сохранять электрический заряд на своей поверхности и тем самым являться источником постоянного электрического поля - находят применение в различных областях промышленности. На их основе, например, изготавлива-

ются высокоэффективные фильтры. Развиваются и новые направления использования электретов – в медицине, биотехнологии, упаковке.

Целью работы является исследование влияния дисперсного наполнителя – диатомита на электретные свойства полиэтилена.

В качестве объекта исследования использованы полиэтилен низкого давления марки ПЭ2НТ11-285Д и диатомит с плотностью $1,9 \text{ г/см}^3$, диаметром частиц меньше 50 мкм. Диатомит (кизельгур, инфузорная земля, горная мука) – осадочная горная порода, состоящая преимущественно из останков диатомовых водорослей общей формулы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Электреты изготавливались методом коронного разряда.

Общий ход зависимости электретной разности потенциалов ($U_{\text{ЭРП}}$) полиэтиленовых композиций от содержания наполнителя представлен на *рис.*



Зависимость электретной разности потенциалов полиэтилена от содержания диатомита

Оптическими методами было установлено, что введение наполнителя в ПЭВД приводит к повышению его плотности и степени кристалличности в составе композита и, вследствие этого, к снижению его влагопроницаемости, что ведет к уменьшению проводимости, а значит, к повышению стабильности электретного состояния композитных пленок.

С помощью ИК-спектроскопии установлены изменения химической структуры поверхности полиэтилена и его композиций с диатомитом при электретировании. Установлено, что при введении диатомита и поляризации, содержание кислородосодержащих групп на поверхности полиэтиленовых пленок значительно возрастает.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛУБИНЫ ПРОНИКНОВЕНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДОВ В ПОЛИМЕРНЫЕ КОРОНОЭЛЕКТРЕТЫ

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия

Е. А. Желтухина, М. Ф. Галиханов

На сегодняшний день существует немало классических методов, позволяющих изучить распределение как поляризационных, так и реальных зарядов в полимерных электретах. Знание глубины залегания заряда позволяет уточнить модельные представления, на основе которых изучаются процессы накопления и релаксации заряда в различных материалах. Также это позволит разрабатывать состав и технологии полимерных и композиционных электретов с заранее заданными электретными характеристиками.

В работе исследована глубина проникновения носителей зарядов в полимерные короноэлектреты, а также изучено распределение заряда по объему короноэлектрета на основе различных полимеров с помощью нового подхода, заключающегося в измерении электретных свойств двухслойной коронированной пленки до и после удаления верхнего слоя варьируемой толщины. Опыты проводили по следующей методике. Изготавливали двухслойные полимерные пленки с варьирующейся толщиной верхнего слоя. Затем полученные образцы подвергли электретированию в коронном разряде. После измерения параметров электрического поля полученных короноэлектретов верхний слой полимера смывали с помощью растворителя, после чего вновь измеряли их электретные свойства.

Полученные результаты показали, что в образцах на основе неполярных каучуков можно выделить два слоя, содержащих заряд той или иной природы. Так в верхнем слое короноэлектретов преобладает гетерозаряд. Для каучука синтетического натрий-бутадиенового толщина такого слоя составила 45 мкм, для каучука синтетического этилен-пропиленового тройного – 65 мкм. Во втором слое преобладает гомозаряд. Для каучука синтетического натрий-бутадиенового глубина залегания такого заряда состави-

ла от 45 до 230 мкм, для каучука синтетического этилен-пропиленового тройного – от 65 до 105 мкм.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРОНОЭЛЕКТРЕТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА-32Л МЕТОДОМ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия

И. А. Жигаева, В. Е. Николаева

В настоящее время уделяют большое внимание исследованиям, посвященным повышению электретных свойств полимеров с помощью наполнения, смешения, легирования и т. п. [1–3].

Для изготовления электретов часто применяют поляризацию полимеров в коронном разряде, достоинствами которой являются технологическая простота и довольно высокая скорость процесса. Для создания электретов широко применяются фторсодержащие полимеры, одним из которых является статистический сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида.

При повышенных температурах электретные свойства фторопласта-32Л резко снижаются за счет повышения подвижности макромолекул полимера. Повысить стабильность его электретных свойств можно путем наполнения твердыми частицами, в том числе сегнетоэлектриками.

Исследования показали, что введение сегнетоэлектрического наполнителя в фторопласт-32Л ведет к повышению термостабильности электретных свойств на 30–40 °С, что связано с поведением гомозаряда, который не релаксирует при разориентации доменов сегнетоэлектрика. Введение твердых частиц в полимеры снижает способность полимеров к изменению конформации макромолекул и к их перемещению относительно друг друга. Часть макромолекулы адсорбируется на твердой поверхности и оказывается неподвижной. Эта неподвижность передается на некоторое расстояние по

длине макромолекулы, уменьшая ее подвижность. Следовательно, гибкость макромолекул снижается, что способствует замедлению протекания в смесях релаксационных процессов, в т. ч. и электрических. Это способствует более сильному удержанию заряда композиционной пленкой.

Литература

1. *Sessler, G.* Electrets / Sessler G. – Berlin: Springer, 1987. – 453 p.
2. *Kestelman, V. N.* Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications / V. N. Kestelman, L. S. Pinchuk, V. A. Goldade. – Boston–Dordrecht–London: Kluwer Acad. Publ., 2000. – 281 p.
3. *Pinchuk, L. S.* Electroactive polymer materials in biotechnology and medicine / L. S. Pinchuk, V. A. Goldade, A. V. Makarevich, V. N. Kestelman // Scientific Israel-Technological Advantages, 2003. – Vol. 5, № 1-2.– P. 170–201.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРЕТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С АЭРОСИЛОМ

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия

И. А. Каримов, М. Ф. Галиханов

В последнее время стремительно растет объем применения полимерных электретов – диэлектриков создающих в окружающем пространстве электрическое поле. Диапазон их использования простирается от бытовой техники до техники специального назначения. В последнее время открываются и новые области применения электретов: в медицине (в качестве антитромбогенных имплантантов), в машиностроении (в узлах трения, уплотнения, системах защиты от коррозии) и т. д. [1, 2]. В связи с этим встает вопрос о повышении значений электретных свойств полимеров. Согласно последним исследованиям [3], введение наполнителя различной природы может повысить стабильность электретного состояния полимеров.

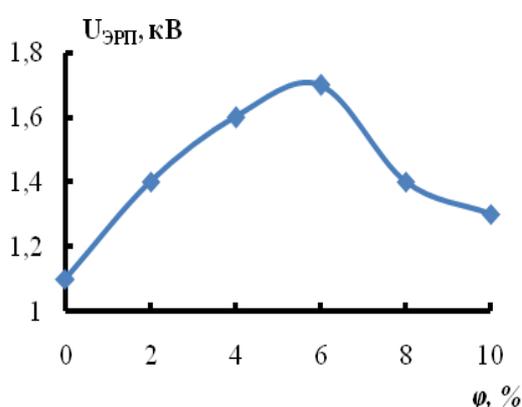
Целью настоящей работы явилось исследование влияния дисперсного наполнителя – аэросила на электретные свойства полиэтилена.

В качестве объекта исследования был выбран линейный полиэтилен марки F-0120. В качестве наполнителя использовался аэросил марки А-200 с плотностью $2,15 \text{ г/см}^3$, диаметром частиц 200 нм.

Смешение полимера с наполнителями осуществляли на Brabender Mixer W 50 ЕНТ, приготовление пленок осуществляли прессованием по ГОСТ 12019-66, электретирование полимерных пленок осуществляли в коронном разряде с помощью электрода. Измерение электретной разности потенциалов $U_{ЭРП}$ проводили ежедневно методом вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82.

Общий ход зависимости электретной разности потенциалов от содержания наполнителя, представленный на *рис.*, характерен для систем полимер – наполнитель [3].

Наблюдаемое повышение $U_{ЭРП}$ может быть связано с появлением в композиции новых энергетических ловушек инжектированных носителей зарядов: при наполнении полимеров дисперсными наполнителями возникают новые структурные элементы, способные служить ловушками носителей зарядов: граница раздела фаз, разрыхленный адсорбционный слой полимера вблизи поверхности наполнителя. Кроме того, при смешении компонентов композиции в смесителе Brabender возникают большие напряжения сдвига, которые неизбежно приводят к протеканию механохимических процессов в полимере. При этом макромолекулы разрываются с образованием радикалов, также способных служить энергетическими ловушками зарядов.



Зависимость электретной разности потенциалов линейного полиэтилена от содержания аэросила

Логично, что увеличение их числа должно приводить к улучшению электретных характеристик полиэтилена. Меньшее значение электретной разности потенциалов композиций 8–10 % аэросила, по сравнению с системой полимера с 4–6 % наполнителя могут быть связаны с изменением количества кислородосодержащих групп на поверхности сильно наполненных полимерных пленок. Подобные группы способны к поляризации, являющейся нежелательным явлением при электретировании в коронном разряде. Согласно феноменологической теории, заряд электрета определяется инжектированным зарядом и поляризацией дипольных групп, вносящих отрицательный вклад. Учитывая, что параметры электретирования (напряжение и время поляризации) одинаковые для всех композиций, увеличение количества кислородосодержащих групп может привести к некоторому снижению значения $U_{эрт}$ полиэтиленовых композиций.

Таким образом, наилучшими электретными свойствами обладает композиция линейного полиэтилена с 6 % аэросила.

Литература

1. Сесслер, Г. Электреты / Г. Сесслер. – М.: Мир, 1983. – 487 с.
2. Галиханов М. Ф. Изучение короноэлектретов на основе полиэтилена и диоксида кремния / М. Ф. Галиханов, Д. А. Еремеев, Р. Я. Дебердеев // Материаловедение. – 2003. – № 9. – С. 24–29.
3. Каримов И. А. Влияние шунгита на свойства полимерных электретов / И. А. Каримов, М. Ф. Галиханов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – № 10. – С. 587–592.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия

М. Ф. Галиханов, Н. А. Лимаренко, Е. Н. Мочалова

В настоящее время электретные характеристики большинства материалов достаточно хорошо исследованы. Электретные свойства обнаружены во многих диэлектрических материалах: полимерах, керамике, фторопластах и некоторых монокристаллах. Из класса термоэлектретных полимерных материалов, пожалуй, меньше всего исследованы электреты на основе пространственно–сетчатых полимеров. Однако, именно эти материалы, благодаря своим структурным особенностям, могут обладать достаточной поверхностной плотностью электрического заряда и способностью сохранять его в течение длительного времени.

В качестве объектов исследования выбраны полимерные электреты, полученные на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, с использованием отвердителей аминного типа ПЭПА и Л-20. Структуру полимерной матрицы, образующейся в процессе отверждения, регулировали путем изменения соотношения олигомер – отвердитель. Термоэлектреты получали в процессе отверждения при $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и одновременной поляризации с напряжением 5 кВ в течение 2 ч, охлаждение проводили в электрическом поле в течение 30 минут. Увеличение соотношения отвердителя в составе композиции приводит к увеличению частоты пространственной сетки, с ростом которой, растет потенциал поверхности полимерного электрета с 0,098 до 0,415 кВ.

Исследование роли поляризационных процессов при термоэлектретировании в формировании пьезоэлектрического эффекта в композитах на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвержденной ПЭПА в стехиометрическом соотношении, показало, что пьезокоэффициент для данной системы составил 14,5 пКл/Н. Введение в состав исходной композиции эпоксиуретанового олигомера ПЭФ-3А в соотношении 5 масс. % приводит к снижению пьезокоэффициента до 11,5 пКл/Н, а использование в качестве отвердителя Л-20, являющегося модифицированным алифатическим амином, снижает пьезокоэффициент до 9,9 пКл/Н.

Таким образом, при получении термоэлектретов с использованием пространственно–сетчатых полимеров, в частности, композитов на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20, возможно изменять определенные электретные характеристики, изменяя характеристики структуры отвержденного композита.

SMART, MAGNETORHEOLOGICAL ELASTOMERS COMPOSITES

¹ Institute of Polymer & Dye Technology, Technical University of Lodz, Poland

² Technical University of Lodz, Institute of General and Ecological Chemistry, Poland

M. Masłowski¹, M. Zaborski², J. Góralski²

Smart materials are materials whose specific properties can be significantly controlled by external stimuli, such as: temperature, stress, pH, magnetic or electric fields. Magnetorheological (MR) materials have been developed for more than half century since Rabinow first discovered magnetorheological fluids (MRFs) in 1948. In MR fluids under the influence of magnetic field particles form chains due to interaction forces which result in a yield stress of several kilopascals. When the field is removed, the fluid returns to its original state. Magnetorheological elastomers are materials whose rheological and mechanical properties can be reversibly and rapidly controlled by applying an external magnetic field. They are solid analogs of magnetorheological fluids (MRFs) and consist of micro or nanometer sized particles of iron compounds dispersed in the elastomer matrix.

Magnetorheological elastomer composites based on different magnetoactive fillers such as: carbonyl iron powder (CIP), gamma iron oxide (γ -Fe₂O₃), micro- and nano- size iron oxides (Fe₃O₄) are reported and studied. MREs were obtain from various elastomer matrixes such as: ethylene – propylene, acrylonitrile – butadiene, carboxylated acrylonitrile – butadiene, silicone, ethylene-octene and polyoctenamer rubbers. To improve the dispersion of ap-

plied fillers in polymer matrix, ionic liquids such as: 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, trihexyltetradecylphosphonium chloride were added during the process of composites preparation.

Production of anisotropic MRE was carried out while cross-linking process took place in magnetic field – to align particles in elastomer matrix. There were also works to prepare isotropic MREs without external fields. Effect of the amount of ferromagnetic particles and their arrangement on the microstructure and properties in relation to the external magnetic field was examined.

Scanning electron microscopy technique was used to observe MRE microstructure. The particles' orientation and their arrangement were also investigated by vibrating sample magnetometer. The magnetic and magnetoreological properties of compositions were tested with vibrating sample magnetometer (VSM) and ARES Rheometer with magnetic device. Cross-linking density and mechanical properties of the composites were also studied. It was found that microstructure anisotropy has significant effect on the properties of magnetoreological elastomers. Moreover different amount of magnetoactive fillers influence on mechanical and magnetic properties of the vulcanizates. Addition of ionic liquids improve the dispersion of applied magnetoactive fillers in elastomer matrix, thus affect on microstructure the rheological properties of MREs.

Studies are financially supported from the project no. N N507 514838, N N209 200338 funded by the Polish Ministry of Science and High Education.

POLYMERIC COMPOSITES FROM RENEWABLE RESOURCES

¹ Institute of Polymer & Dye Technology, Technical University of Lodz, Poland

² Technical University of Lodz, Institute of General and Ecological Chemistry, Poland

A. Masek¹, M. Zaborski², J. Góralski²

Synthetic polymers play an important role in contemporary world. Their use brings enormous benefits in the packaging industry as well as in agriculture and the building industry. However, once their working life is terminated, the resultant wastes pose problems with their utilization. An alternative solution was found in the form of synthetic polymers based on renewable raw materials.

Mass manufactures of rubber after the period of the use can be gather and burnt then. This relates among to tyres, trnsport tapes. It is hard is to conduct the gathering of the smaller elastomeric products such as gaskets, the elements of equipment AGD after the lifetime. That is why you should take their susceptibility to degradation after the finished time of exploitation under the attention projecting this type of materials.

Present polymeric composites according to ecological norms should be friendly for the environment. Investigations are directed towards enriching synthetic materials with the natural, pro-ecological additions which they will allow to elimination of toxic substances and make possible designing materials with controlled degradation additionally. It seems the ideal solution so that pro-ecological substances allows to elimination of harmful substances used in the industrial scale nowadays [1-9]. It is the aim of our investigations designs elastomeric composites based on pro-ecological and renewable materials.

The innovation of our investigations consists in the selection of the composites in which there will be exclusively natural additions such antioxidants, fillers, dispersing agents and pro-ecological cross-linking substances without sulphur. Natural epoxidized rubber and different biodegradable ecofriendly polymers such as poly(caprolactone) and aliphatic-aromatic polyesters are the basic object of our investigations. This composites will be cross-linking with amino acids or replete fatty acids so they will be fully biodegradable materials

doubtless what will broaden supplies accessible proecological of elastomeric materials considerably.

Amino acids themselves will not let us get satisfying results properites of this composites. That is why we also apply proecological fillers as cellulose (nanocellulose- commercial UFC 100 and enzymatic cellulose) and silica Aerosil 380. We will propose hydrolizates of protein for improvment the dispersion of used fillers.

Composites about the well-chosen composition are prepared in Brabender mixer with control temperature and the speed of the work of rotors (the selection of the optimum conditions of the processing). They are subjected the investigations of mechanical proprieties, cross-linking density after the process of vulcanization then. We define thermal stability and transformations phase of composites on the basis TG and DSC methods. Based on the analysis of IR spectra, it can be qualify the atrophy of absorption band of epoxy groups in the ENR rubber and the same could be defined degree of cross-linking. The pictures of the scanning electron microscopy will be inform about the degree of dispersion in the composites.

The obtainment of elastomeric composites about the usable proprieties which in the natural environment would undergo controlled degradation is one of the most important tasks. In this aim composites will be subjected to weathering, UV and termo-oxidative ageing processes. Sorted samples of composites are also subjected the biodegradation together with respirometric measurements of the carbon dioxide.

Reference

1. *Chen Jing, Yang Ming Shu, Zhang Shi Min* // *Composit*, 2001. – № 42. – P. 471–477.
2. *Barret J., Gijsman P, Swagten J. A .* // *Polym. Degrad. Stab*, 2002. – № 76. – P. 441–448.
3. *Gan S.-N., Hamid Z. Abdul* // *Polymer*, 1997. – № 8. – P. 1953–1956.
4. *Jakubowicz I., Enebro J.* // *Polym. Degrad. Stab.*, 2012. – № 97. – P. 316–321.
5. *Rudnik E., Briassoulis D.* // *J. Polym. Environ.*, 2011. – № 19. – P. 18–39.
6. *Lee L. Y., Wu S. C., Fu S. S., Zeng S. Y., Leong W. S., Tan L. P.* // *Eu Polym. J.*, 2009. – № 45. – P. 3249–3256.

7. Wang Y., Ameer G. A., Sheppard B. J., Langer R. // Nat. Biotechnol., 2002. – № 20. – P. 602–606.

8. Liu Q, Tian M, Ding T, Shi R, Zhang L. // J. Appl. Polym. Sci., 2005. – № 98. – P. 2033–2041.

9. Masek A., Zaborski M., Kosmalka A. // C. R. Chimie, 2011. – № 14. – P. 483–488.

The Project (POIG 01.01.02-10-123/09) is partially financed by the European Union within the European Regional Development Fund.

CARBON FILLERS FOR ELASTOMERIC COMPOSITES

Institute of Polymer & Dye Technology, Technical University of Lodz, Poland

T. Pingot, M. Pingot, M. Zaborski

Typical example of an active filler is carbon black. It is the most commonly used active filler in elastomer technology. It is a product of incomplete combustion or decomposition of hydrocarbons without presence of air or with very limited access to oxygen. Carbon black exhibits a structure similar to the graphite but with lower degree of arrangement and greater distance between the layers. It consists of nearly spherical primary particles, which are fused together in chain-like aggregates. The degree of aggregation of the filler's particles is commonly known as structure. Electrically conductive carbon blacks have received special attention in the manufacture of conductive polymer composites. They are used in applications like shielding of electrical cables, special electrical parts in cars, and in electrodes for fuel cells. There are three generally accepted mechanisms that explain electrical conduction through composites filled with carbon black: the conduction path theory, electron tunneling theory and electric field radiation theory. To obtain electrically conductive composites the carbon black aggregates have to arrange themselves in continuous paths where the conductive elements are either in direct contact or can move electrons via hopping or tunneling mechanisms.

Graphite is a layered material, which consists of a structure where carbon atoms are bound by covalent bonds to other carbons in the same plane and only van der Waals forces are acting between successive layers. Since the van der Waals forces are relatively weak, it is possible for a wide range of atoms, molecules, and ions to intercalate between graphite sheets. Conventional natural graphite are usually micro-diameter powders. In order to make a composite with satisfactory properties, loadings of filler are usually as high as 20 wt% or even higher. This often results in a material with poor mechanical properties and high density. In order to obtain improved mechanical, thermal and electrical conductive properties the synthesis of expanded graphite was developed. Natural graphite is first converted to intercalated or expandable graphite through chemical oxidation in the presence of concentrated sulfuric acid and nitric acid (4:1, v/v). Expanded graphite is then obtained by rapid expansion and exfoliation of expandable graphite in a furnace above 600 °C.

The aim of the work was to obtain carbon composites exhibiting improved mechanical properties (tensile strength, tear resistance), higher thermal stability and electrical conductive properties. The object of the investigation was acrylonitrile-butadiene rubber PERBUNAN 2845 F. As a filler carbon compounds with different aspect ratio were used: conductive carbon black Printex XE2 B (Evonik Degussa GmbH) and expanded graphite Grafguard 160-80N (Graftech). In order to improve dispersion of fillers, which is crucial for elastomer properties, different dispersing agents were used: anionic, cationic, non-ionic and several ionic liquids. The fillers were characterized by several methods in order to assess their reinforcing potential: dibutylphthalate absorption analysis, aggregates size, rheological properties of filler suspensions and Zeta potential analysis. The compounding of elastomer blends was carried out in a laboratory rolling mill (in the case of conductive carbon black) or in laboratory Brabender mixer (for rubber compounds with expanded graphite). Samples were prepared through the vulcanization process at 160 °C. The vulcanization kinetics of rubber compounds, crosslink density, mechanical properties, hysteresis losses, conductive and thermal properties of vulcanizates were also measured. In order to characterize filler dispersion in elastomer matrix the scanning electron microscopy (SEM) images were obtained.

The DBPA studies shown that the highest amount of voids and pores in the filler structure exhibited expanded graphite (821,7 ml/100g). Both of the fill-

ers exhibited very high tendency to form a three dimensional network of the filler particles in elastomer matrix. The extensive investigations of NBR vulcanizates proved that by addition of expanded graphite at the same amount of filler (10 phr) the tear resistance was approximately 55 % higher as in the case of using conductive carbon black. On the other hand the tensile strength of the filled composite was much higher by the use of Printex XE2 B. The electrical conductivity of the composite filled with conductive carbon black was 100 times higher as in the case of using expanded graphite. The percolation threshold was obtained for the 10phr amount of carbon black.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА

Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина

В. Ю. Булах, Н. В. Сова, Б. М. Савченко, В. А. Пахаренко

В последние годы в мире обострилась проблема утилизации отходов полимерного сырья. Большое количество отходов, что требуют утилизации, с каждым годом накапливается на свалках. Известные методы утилизации не решают данную проблему. Пиролиз и сжигание отходов требуют не только экономических затрат, но и приводят к загрязнению окружающей среды. Рециклинг – казалось бы, единственный выход из данной ситуации, но и этот метод имеет ряд недостатков.

Проблемы, связанные с утилизацией полимерных отходов, стимулируют ученых задуматься над созданием материалов, которые могли бы, разлагаться, на безвредны, для живой и не живой природы, компоненты.

За последние десятилетия динамическим направлением в области создания новых экологических упаковок является создание композиционных материалов на основе органических соединений, в качестве которых, как правило, используют полисахариды и белки. В тароупаковочной отрасли зачастую, для изготовления изделий, которые способны к биоразло-

жению, используют полимерные композиции на основе крахмала, целлюлозы или их производных.

Крахмал – один из наиболее распространенные природных углеводов, который полностью разлагается в условиях внешней среды. Крахмал не имеет широкого применения и требует модификации. В частности, его смеси с другими полимерами и пластификаторами уже обладают улучшенными барьерными и механическими свойствами.

Выбор крахмала в качестве основы для создания композиционных полимерных материалов обусловлен, во-первых, доступностью практически неисчерпаемой сырьевой базы крахмала, во-вторых, большинство крахмалосодержащих материалов имеют такие полезные свойства, которые отсутствуют у синтетических полимеров. Например, в них могут одновременно сочетаться повышенная гидрофильность, устойчивость к действию органических растворителей, легкость биохимического разложения, большая поглощающая способность по отношению к некоторым реагентам и др.

Целью наших исследований было разработать технологию получения разлагаемой пленки, которая обладает высокими физико-механическими и эластическими свойствами, для изготовления тары и упаковки.

Исследованию подвергались образцы на основе картофельного крахмала. В качестве пластификатора использовались: глицерин, вода, сорбитол, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль. Для повышения эластичности в композицию вводили полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, каучук в количестве. Для повышения прочности добавляли поливиниловый спирт (ПВС) и карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ). Поскольку ПВС водорастворимый, то для его сшивки вводили лимонную кислоту. Соотношение компонентов была разной, для того, чтобы варьировать свойства композиции.

Полученные пленки разные по свойствам. Наиболее прочные и эластичные пленки, содержащие в своем составе сорбитол, крахмал и воду. Образцы, содержащие в своем составе ПВС, крахмал, глицерин, лимонную кислоту и воду характеризуются не только высокой прочностью, но и высокой водостойкостью.

Разработана методика получения композиций на основе крахмала и ПВС в лабораторных условиях.

Возможность синтеза производных крахмала открывает новые перспективы. После надлежащей химической обработки и введения специальных добавок, полученную композицию, на основе крахмала, можно использовать в качестве разлагаемого пластика. Таким образом, актуальным вопросом в области создания биоразлагаемых упаковочных материалов является подбор добавок, технологии и способа их введения в крахмал для придания композиции свойств, характерных для упаковочных материалов.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДРЕВЕСНО-НАПОЛНЕНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина

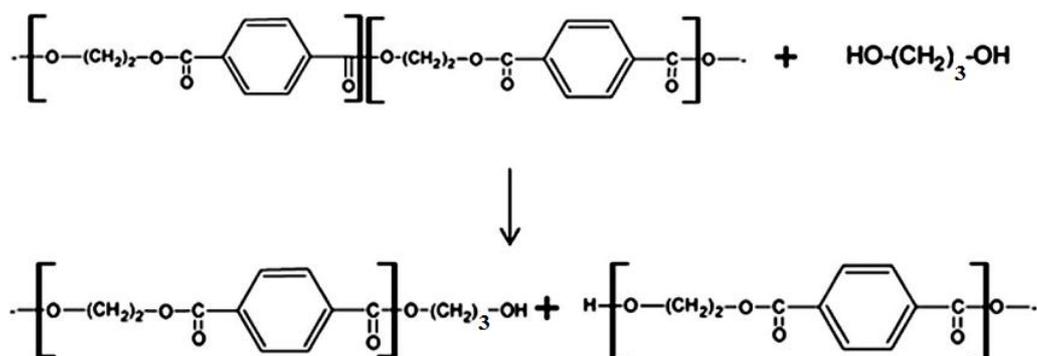
И. Л. Погребняк, Н. В. Сова, Б. М. Савченко, В. А. Пахаренко

Развитие современной промышленности способствует накоплению отходов ПЭТФ и древесины. Совмещение этих двух видов вторичного сырья одновременно решает несколько глобальных проблем утилизации отходов и создание нового композиционного материала общетехнического назначения.

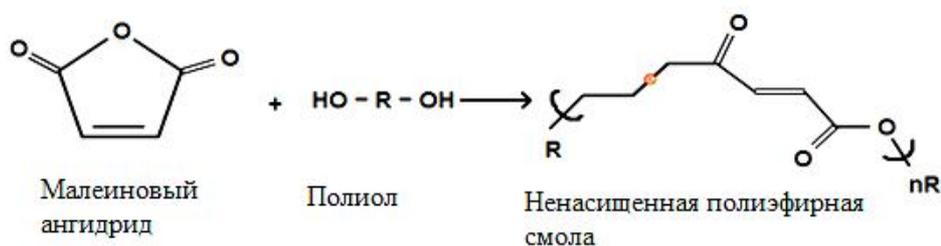
Было много попыток совместить такие два компонента как полиэтилентерефталат и древесный муку. Но положительных результатов не получили, поскольку ПЭТФ очень чувствителен к содержанию влаги и при ее наличии деструктурирует, в то же время когда древесную муку невозможно высушить до допустимой влажности. Поэтому для создания такой композиции было решено за исходное сырье брать не ПЭТФ, а продукты его деполимеризации.

Методом частичной деполимеризации было проведено гликолиз вторичного полиэтилентерефталата. Расщепление молекул ПЭТФ в присутствии избытка пропиленгликоля происходит по разрушению эфирной связи и постепенным замещением ОН-групп. Для ускорения реакции использовался катализатор цинк уксуснокислый. Процесс гликолиза проведено при

температуре 200–220 °С. Завершенность процесса контролировали по гидроксильным и кислотным числам полученного пол-иола. Реакция проходит по следующей схеме:



В полученный полиол добавляем малеиновый ангидрид и проводим реакцию полиэтерификации в реакторе периодического действия с мешалкой. Реагенты нагревают в течение 3 ч от 150 до 200°С. Реакция проходит по следующей схеме:



После чего полученную смолу (характеристики приведены в *табл. 1*) смешивали со стиролом, октатом кобальта, перекисью бензоила и древесной мукой. Древесно-наполненную композицию можно использовать для изготовления листов, досок, поддонов, панелей методом прессования. Свойства древесной муки сравнивали с ДПК (*табл. 2*).

Таблица 1. Физико-химические показатели полиола и смолы

Полиол	Внешний вид	Однородная вязкая жидкость без посторонних включений, серого цвета
	Продолжительность реакции, год	5
	Условная вязкость (ед.изм градус Энглера, ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм)	22,94
	Кислотное число, мг КОН/г	12,54
	Плотность, г/см ³	1,37
Смола	Внешний вид	Однородная вязкая жидкость без посторонних включений, янтарного цвета
	Продолжительность реакции, год	3
	Условная вязкость (ед.изм градус Энглера, ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм)	13207,5
	Кислотное число, мг КОН/г	3,5
	Плотность, г/см ³	1,47

Таблица 2. Свойства древесной композиции по сравнению с ДПК

Характеристики	Материал и значения	
	Древесно-наполненная композиция	ДПК
Плотность [кг/дм ³]	1,27	1,0-1,4
Модуль упругости при растяжении [ГПа]	1·10 ⁻³	4-8
Относительное удлинение при растяжении [%]	0,15	0,5-1
Ударная вязкость по Шарпи [КДж/м ²]	4	3-4

Следовательно, получение древесно-наполненной композиции из отходов является рациональным решением проблемы утилизации вторичного ПЭТФ и позволяет производить изделия общетехнического назначения.

ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ РЕОДИНАМИКИ ВЯЗКИХ ТЕЧЕНИЙ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ

¹Донбасская государственная машиностроительная академия, Украина

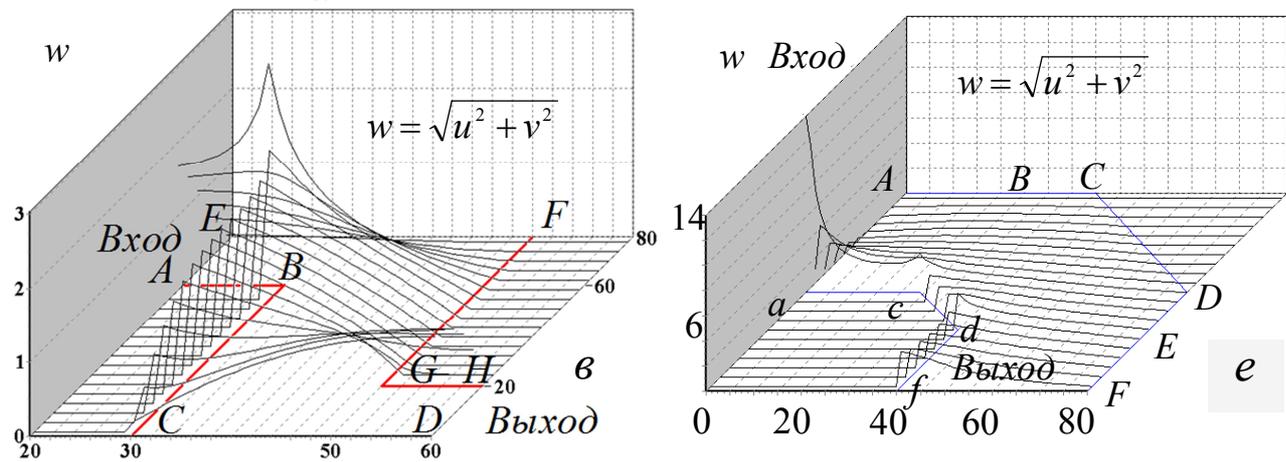
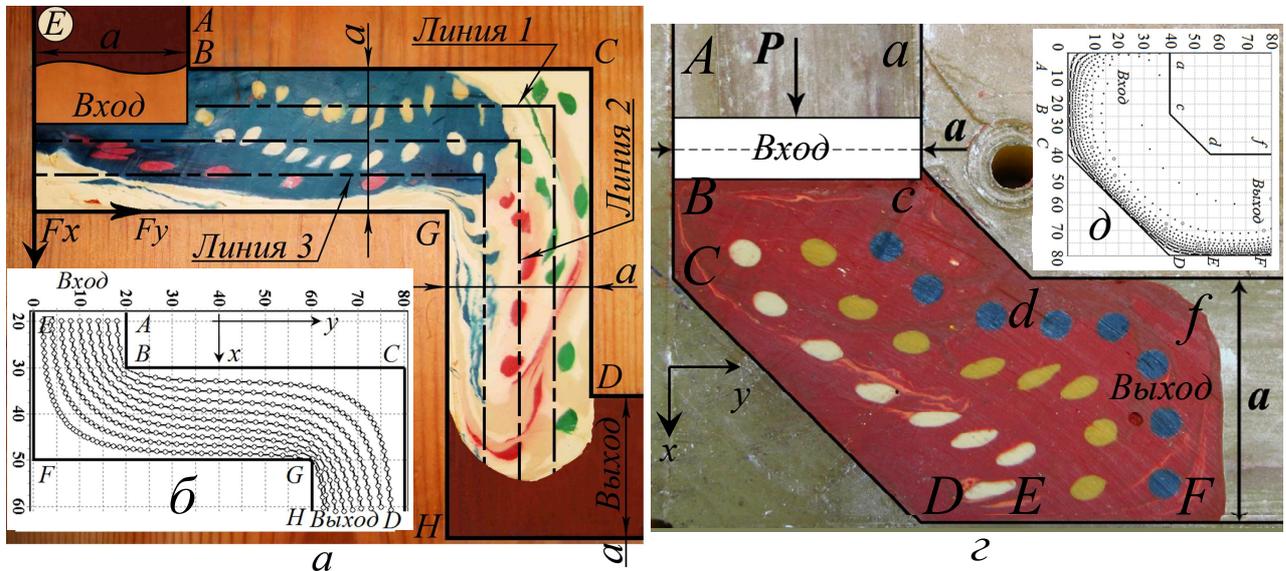
²Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Украина

А. В. Периг¹, Н. Н. Голоденко², И. И. Бойко¹

В настоящее время технологические процессы равноканального углового прессования (РКУП) и равноканального многоуглового прессования (РКМУП) находят широкое опытно-промышленное применение в качестве деформационных методов твердофазной экструзии аморфнокристаллических и аморфных полимеров. Интенсивное пластическое деформирование (ИПД) полимеров в процессах РКУП и РКМУП приводит к существенным структурным изменениям исходного материала заготовки, связанным с разрушением сферолитов и их трансформацией в пакеты кристаллических ламелей, что обеспечивает улучшение физических свойств заготовок. При этом в известных работах по моделированию ИПД при РКУП и РКМУП уделялось недостаточное внимание реодинамическому подходу, сводящемуся к численному конечноразностному решению краевых задач для вязких плоских течений несжимаемых сплошных сред в угловых и многоугловых штампах (*рис.*) с применением уравнения переноса вихря (УПВ)

$$\partial \zeta / \partial t = (-\mathbf{Re})((\partial(u\zeta)/\partial x) - (\partial(v\zeta)/\partial y)) + (\partial^2 \zeta / \partial x^2) + (\partial^2 \zeta / \partial y^2), \quad (1)$$

что и обуславливает актуальность настоящего исследования.



Физические модели заготовок с исходными кольцевыми сетками, продавливаемые через двухповоротный штамп $ABCD-EFGH$ с $2\theta=90^\circ$ (а–в) и штамп $ABCDEF-acdf$ с $2\theta=90^\circ$ и переходным параллельным симметричным скосом (г–е); расчетные линии тока с изохронами (б, д), где начальные точки взяты на расстоянии 20 шагов координаты от входа AE с одинаковым шагом вдоль оси y (б); расчетные пространственные поля полных скоростей вязких потоков $w=(u^2+v^2)^{0,5}$ (в, е), причем входные поверхности расположены сверху ($AE - а, б; аА - г, д$) и слева ($AE - в; аА - е$), выходные поверхности много-угловых штампов – справа ($DH - в, fF - г, д$), снизу ($DH - а, б$) и к нам ($fF - е$)

В УПВ (1) входят следующие переменные: $\mathbf{Re} = \bar{U}_0 \bar{a} \bar{\rho} / \bar{\eta}$ – число Рейнольдса, характерный размер \bar{a} – ширина канала, \bar{U}_0 – скорость заготовки во входном канале ($AEBF$ – a - b ; $acCBA$ – z - e на рис. 1), $\bar{\rho}$ и $\bar{\eta}$ – плотность и вязкость деформируемого вязкого материала, $x = \bar{x} / \bar{a}$ и $y = \bar{y} / \bar{a}$ – безразмерные координаты, $u = \bar{u} / \bar{U}_0$ и $v = \bar{v} / \bar{U}_0$ – безразмерные составляющие скорости вдоль осей x и y , безразмерный вихрь $\zeta = \partial u / \partial y - \partial v / \partial x$, а $t = \bar{t} \bar{\eta} / \bar{\rho} \bar{a}^2$ – безразмерное время. На основании численного решения (1) для течений пластилиновых моделей (рис. a, z) через двухповоротный прямоугольный штамп $ABCD-EFGH$ (рис. a - b) и штамп $ABCDEF-acdf$ с переходным симметричным скосом (рис. z - e) были построены расчетные поля линий тока (рис. b, d) и полных скоростей течений (рис. $в, e$). Численное моделирование макроскопической ротации в объемах вязких аморфных полимерных материалов (рис.) основывается на пропорциональности модулей векторов полных скоростей (рис. $в$ - e) и градиентов скоростей вязких течений.

Совместное применение экспериментально-теоретических методов физического моделирования позволило установить формирование опасных зон в материалах заготовок в окрестности стенки $ABCD$ (рис. a - b) многоугольного штампа $ABCD-EFGH$ и в окрестности линии cd (рис. z - e) штампа $ABCDEF-acdf$ с параллельным скосом. В рамках реодинамического описания вязких течений в процессах РКУП и РКМУП предложена численная модель твердофазной экструзии аморфного полимерного материала в процессах ИПД, основанная на численном конечноразностном решении краевых задач для уравнений Навье-Стокса в форме УПВ (1), которая корректно учитывает влияние входных и выходных каналов многоугольных штампов (рис.).

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСИ ПЭТФ/ПК

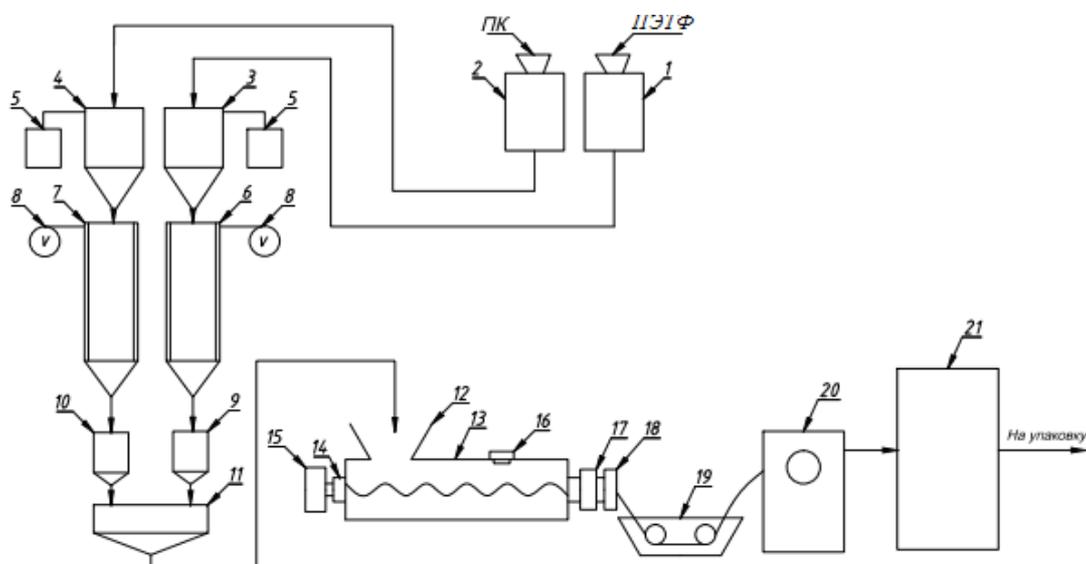
Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина

А. О. Слепцов, Н. В. Сова, Б. М. Савченко, В. А. Пахаренко

Вторичная переработка пластмасс важная проблема для полимерной промышленности. Благодаря высокой стойкости к влиянию окружающей среды, данные материалы сохраняются в природных условиях на протяжении длительного времени. Хотя, с другой точки зрения, влияние на окружающую среду, утилизация полимерных отходов может рассматриваться как важный экономический показатель, поскольку энергия и материалы поступают на вторичное использование. Это позволяет сократить использование природных ресурсов, снизить негативное влияние на окружающую среду, уменьшить потребление энергии, кроме того, дает экономическую выгоду, для того, чтобы техника вторичной переработке позволяла получать дешевый и чистый продукт.

Сочетание поликарбоната (ПК) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) позволяет получить материал «дифсан», обладающий повышенными прочностными свойствами. Прочность «дифсана» при любых соотношениях указанных полимеров выше прочности гомополимера. Максимальное значение прочности достигается при введении 15 % масс. ПЭТФ. Материал имеет повышенную текучесть, следовательно, способствует улучшению переработки. Введение 5 % ПЭТФ повышает текучесть материала в 2,5 раза, а введение 25 % в 10 раз. Благодаря пониженной температуры и вязкости достигается колоссальный экономический эффект. Это связано прежде всего с значительным повышением производительности процесса экструзии сплавов на основе ПК.

ПК и ПЭТФ относятся к гигроскопичным материалам, поэтому, перед их переработкой, рекомендуется их сушить до допустимого содержания влажности. Также, данные полимеры должны храниться в сухих помещениях. На *рис.* представлена технологическая схема получения смеси вторичных полиэфиров.



Технологическая схема получения смеси из вторичного ПЭТФ и ПК:

1 – измельчитель ПЭТФ; 2 – измельчитель ПК; 3, 4 – накопительный бункер; 5 – устройство для отвода пыли; 6, 7 – вакуум-сушилка; 8 – вакуум-насос; 9, 10 – вакуумный загрузчик; 11 – двухкомпонентный дозатор; 12 – бункер экструдера; 13 – экструдер; 14 – редуктор; 15 – двигатель экструдера; 16 – зона дегазации; 17 – фильтр; 18 – фильтры; 19 – охлаждающая ванна; 20 – гранулятор; 21 – накопительный бункер.

На предприятие поступают вторичные ПК и ПЭТФ в виде хлопьев. Это сырье поступает на дробление (1, 2), где достигается дисперсность 1–3 мм.

После измельчения материал поступает в накопительный бункер 3 и 4, где отделяется пыль, поступающего в устройство отвода пыли 5. Далее ПК и ПЭТФ поступают в вакуум-сушилку, где достигается относительная влажность материала 0,05 %.

Материал поступает в экструдер 13, через вакуум-загрузчик 9,10 и двостадийный дозатор 11. Для переработки смеси использовался лабораторный экструдер типа ЧП 25×16 (*рис.*), изготовленный на кафедре Технологии полимеров и химических волокон. Основными рабочими органами экструдера являются шнек с цилиндром, где материал плавится, также происходит гомогенизация, и создается необходимое давление для формирования стренг через фильеру. Особенностью данного процесса является то, что шнек оснащен зоной дегазации. Это делается для того, чтобы не происходила термодеструкция ПК и ПЭТФ, а также для получения стренг без пор и газовых включений. Перед фильерой 18 стоит фильтр 19, кото-

рый фильтрует расплав от нежелательных включений, также создает противоток благодаря которому улучшается качество смешивания расплава.

Полимерный материал загружается в червячный дозатор 1 и поступает в материальный цилиндр 5, через бункер 2. Материал захватывается шнеком 6 и транспортируется к формирующей головке. При этом материал в первой зоне размягчается и уплотняется в пробку, в зоне сжатия он расплавляется, а в зоне дозирования гомогенизируется и подготавливается к подаче в формирующую головку. Для обеспечения необходимого теплового режима и условий транспортировки на материальном цилиндре установлены нагреватели 4. Для контроля температуры используются термодпары.

Шнек получает обороты от электромеханического привода 1, состоит из электродвигателя и механической передачи.

Материал проходит через 3 зоны нагрева: 1-я зона загрузки, где температура составляет 145–150 °С, 2-я зона плавления и сжатия расплава, в которой температура составляет 260–285 °С, 3-я зона гомогенизации и дозирования, температура, в которой составляет 270–280 °С. Далее расплав смеси поступает в формирующую головку температура которой составляет 270–280 °С.

Стренги, выходящие из головки поступают в охлаждающую ванну 19, в которой циркулирует вода с температурой 60–70 °С. Стренги после ванны охлаждения поступают на гранулятор (устройство холодной резки) 20, который состоит из валков в режущего устройства – фрезы. После гранулирования материал поступает в накопительный бункер 21, где он охлаждается и после этого поступает на упаковку.

Полученные смеси ПЭТФ/ПК представляет собой химически стойкий материал. Добавление ПЭТФ увеличивает химическую стойкость поликарбоната, в том числе к бензину, моторным маслам, смазкам, бытовым моющим и чистящим средствам. Обладает высокой прочностью, стойкостью к ударным нагрузкам, в том числе, при низких температурах. Имеют хорошие диэлектрические свойства. Рекомендуются для литья точных деталей. Имеет низкое водопоглощение и высокую стабильность размеров в широком интервале температур.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ФОРМИРОВАНИЕ В НИТРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНКАХ ПОР С ДИЗАЙНОМ ТИПА ПЧЕЛИНЫХ СОТ

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Беларусь

**Л. В. Соловьева, М. В. Шишонок, Е. Л. Мищенко, И. А. Башмаков,
Ф. Н. Капуцкий**

С целью формирования однослойных полимерных пленок с дизайном пор наподобие пчелиных сот в лаборатории физической химии и модификации целлюлозы Научно-исследовательского института физико-химических проблем впервые предложено использовать синтетические, оптически активные полимеры: поли-парафениленвинилен и поли-3-октилтиофен. Указанные синтетические полимеры являются плавкими и не имеют ионообменных свойств, которые позволяли бы получать путем термоотжига на воздухе одно-, двух- и трехкомпонентные оксидные системы, воспроизводящие дизайн полимерного предшественника. Нами предложен способ синтеза полимерного предшественника, представляющего собой поликислоту с карбоксильной ионообменной группой у шестого углеродного атома и двумя нитроэфирными группами у второго и третьего углеродных атомов ангидроглюкозного элементарного звена, которые обеспечивают растворимость нитроэфира целлюлозы с карбоксильными группами (КНЦ) в органических растворителях.

Тем не менее, дизайн массива пор пленочных структур, полученных из КНЦ, не всегда однозначно формируется по типу правильных пчелиных сот. Для выяснения условий формирования массива пор правильной гексагональной формы предстояло решить ряд задач: первая – выбрать целлюлозный предшественник, имеющий гомо-дисперсное молекулярно-массовое распределение с целью формирования одинаковых по размеру пор, вторая – найти оптимальный состав растворителя, обеспечивающего равномерное растекание раствора полимера по поверхности охлажденной воды-подложки, третья – определить влияет ли степень полимеризации

(СП) целлюлозного предшественника на формирование в пленке пор определенного размера.

Первая задача была решена получением микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из различных видов целлюлозных материалов: природной целлюлозы – хлопковой и древесной целлюлозы сульфитной варки и искусственной целлюлозы - вискозного корда (гидратцеллюлозы). Образцы МКЦ получены путем гидролитической деструкции азотной кислотой фрагментов макромолекул до глюкозы в аморфных областях волокнистого материала. Они имеют предельное значение степени полимеризации (СП), которое соответствует длине цепи, входящей в кристаллические области. Размеры кристаллитов зависят от происхождения целлюлозы.

Вискозиметрическими измерениями определена степень полимеризации МКЦ в виде ее нитроэфиров. Установлено, что СП уменьшается в ряду образцов МКЦ, полученных из хлопковой – древесной – гидратцеллюлозы от 250 – 100 – 15 ангидроглюкозных единиц, что хорошо согласуется с минимальными размерами кристаллитов в исходном волокнистом материале.

Разработанная нами методика получения полимерных сетчатых пленок включает две основные стадии. На первой стадии каплю раствора НЦ наносят на поверхность охлажденной до 2-3 °С воды-подложки. На второй стадии образовавшуюся при растекании капли жидкую полимерную пленку обрабатывают парами воды. Не все растворители НЦ, например, толуол обеспечивают формирование сетчатой пористой структуры. Такой растворитель, как ацетон, не может быть использован, так как хорошо смешивается с водой и растекания полимерной пленки по поверхности воды не происходит.

Условием растекания является положительное значение коэффициента растекания (F): $F = \sigma_{\text{вода/воздух}} - \sigma_{\text{растворполимера/воздух}} - \sigma_{\text{раствор полимера/вода}}$, σ – значение поверхностного натяжения на границе раздела двух фаз при 2 °С. Нами был выбран бинарный растворитель изоамилацетат-этанол, так как этанол увеличивает растворяющую способность изоамилацета за счет образования сольватного комплекса с НЦ. Экспериментально установлено, что минимальной вязкостью, обеспечивающей хорошее растекание рас-

твора НЦ с СП = 15 по поверхности воды, обладает бинарный растворитель с соотношением объемных долей изоамилацетат:этанол как 3:1 при значении коэффициента растекания $F = 39,5$ мН/м.

Электронные растровые микрофотографии всех НЦ, полученных из волокнистых образцов целлюлозы, показали массивы пор в сетчатой пленке не одинакового размера и неправильной гексагональной формы. Образцы НЦ, полученные на основе МКЦ из хлопковой и древесной целлюлозы, образуют в сетчатой пленке крупные, до 10 мкм, но сравнительно однородные поры.

Малая вязкость раствора НЦ из МКЦ на основе вискозного корда предопределяет малые значения поверхностного натяжения (σ) на границах раздела фаз:

раствор полимера/воздух и раствор полимера/вода, и как следствие, высокое значение коэффициента растекания раствора полимера по поверхности воды и натекания его на водяные капли, осевшие в охлажденной жидкой полимерной пленке при ее обработке водяным паром. Натекание раствора полимера на поверхность конденсирующихся в нем водяных капель – результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии. Определено, что значение $\sigma_{\text{вода/воздух}}$ намного больше значений $\sigma_{\text{раствор полимера/воздух}}$ и $\sigma_{\text{раствор полимера/вода}}$, что обуславливает самопроизвольное инкапсулирование водяных капель в жидкой полимерной пленке. Высокая скорость натекания низковязкого раствора НЦ из МКЦ на основе вискозного корда предотвращает их самопроизвольную коалесценцию в более крупные капли. Коалесценция, как известно, уменьшает площадь поверхности (S) и тем самым поверхностную энергию системы ($G = \sigma S$).

Капли воды прорывают под собой тонкий слой полимерной пленки и проникают в нижний слой воды-подложки. Таким образом, в полимерной пленке формируются сквозные поры. Следовательно, размер капли определяет размер пор. Размер капли в свою очередь регулируется величиной СП. По мере высыхания полимерной пленки ее ячейки-поры приобретают гексагональную форму, поскольку угол смыкания трех сфер стремится к 120° .

Образцы НЦ, полученные из волокнистых образцов целлюлозы, характеризуются полидисперсностью по молекулярной массе. Короткие цепи НЦ быстрее инкапсулируют осевшие на жидкую полимерную пленку микрокапли воды. Длинные цепи НЦ менее подвижны в растворе полиме-

ра, поэтому оседающие на последних стадиях конденсации микрокапли воды уменьшают свою поверхностную энергию (G) уже за счет коалесценции, то есть уменьшения площади поверхности (S) при увеличении их объема, а не путем уменьшения поверхностного натяжения (σ) при замене границы раздела фаз за счет инкапсулирования раствором полимера.

Таким образом, полидисперсность полимера по молекулярной массе определяет полидисперсность по размерам массива пор в сетчатой пленке. Наиболее красивые, однородные сетчатые пленки получены из нитратов МКЦ на основе вязкого корда с размером пор до 2 мкм, шириной полимерной перемычки между ними 0,4 мкм. Форма пор напоминает эллипсоид вращения, а форма перемычки между порами в плоскости, нормальной к поверхности пленки, подобна двутавровому сечению.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

УГЛЕРОДНЫЕ АКТИВИРОВАННЫЕ ВОЛОКНА, ДЕКОРИРОВАННЫЕ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

М. В. Крисковец, О. В. Асташкина

Одним из способов модификаций углеродных активированных волокон (АУВ) является декорирование их частицами серебра. Очевидно, что это будет приводить к изменению свойств волокон, в частности электропроводности. Модификацию АУВ вели путем пропитки гидратцеллюлозных волокон растворами AgNO_3 с концентрациями 0,001М, 0,005М и 0,01М. Затем их сушили и термообработывали при 400 °С в токе азота. Морфологию изучили по данным электронной сканирующей микроскопии (микроскоп JSM-35С), удельное объемное электрическое сопротивление измеряли 4-х контактным методом в ячейке Ван дер Пау. Исследования показали, что удельное объемное электрическое сопротивление снижается при увеличении содержания серебра в волокне (*табл.*), оставаясь аномально высоким для образца с содержанием серебра 10 мг/г. Снимки, выполненные на электрическом микроскопе (*рис. 1 и 2*), позволили судить о размерах и форме частиц серебра, закрепленных в структуре исходных матриц.

Удельное объемное электрическое сопротивление АУВ

Исходное		Содержание серебра 10 мг/г		Содержание серебра 49 мг/г		Содержание серебра 75 мг/г	
m, г	ρ_v , мОм*см	m, г	ρ_v , мОм*см	m, г	ρ_v , мОм*см	m, г	ρ_v , мОм*см
1,05	4191	1,05	4887	1,15	2651	1,15	2119
1,10	3407	1,10	3844	1,25	2510	1,25	1756
1,15	3113	1,15	3771	1,35	2312	1,35	1498
1,20	2916	1,20	3562	1,45	1887	1,45	1490
1,25	2743	1,25	3354	1,55	1570	1,55	1450

m, г - масса навески исследуемого образца в ячейке Ван дер Пау

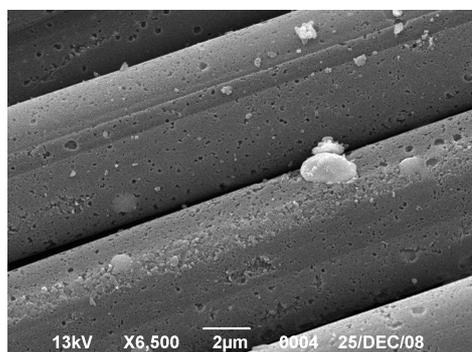


Рисунок 1. АУВ с содержанием серебра 10 мг/г

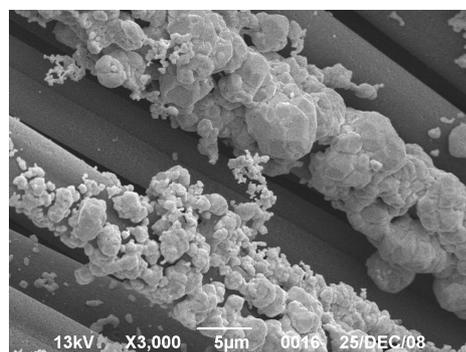


Рисунок 2. АУВ с содержанием серебра 75 мг/г

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ПЛЁНКАХ ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА С ВКЛЮЧЕНИЯМИ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ

¹Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

А. М. Смолин¹, В. В. Кондратьев², В. В. Малев², Н. П. Новоселов¹

Одним из интенсивно развиваемых в последние годы направлений в создании новых электродных материалов с определенными функциональными свойствами является модификация проводящих полимеров путем включения наноразмерных частиц металлов. Интерес к таким материалам связан как с научными исследованиями процессов включения и стабилизации частиц металлов, так и с прикладными аспектами применения таких материалов для катализа важных электрохимических процессов (применение в топливных элементах, электроанализе, электрокатализе), для создания новых энергозапасующих (батареи, суперконденсаторы) и электрохромных устройств, и других применений. Металлическими наночастицами являются кластеры из нескольких сотен до нескольких тысяч атомов с размерами частиц от 1 до 100 нм. Высокодисперсные осадки металлов или отдельные изолированные частицы металлов на подложке представляют интерес как каталитические центры. Наиболее часто используемые для приготовления модифицированных таким образом электродов являются наночастицы благородных металлов, таких как Au, Pd, Ag.

Проводящие полимеры, в частности, поли-3,4-этилендиокситиофен (далее PEDOT), представляют собой пористую проводящую матрицу, удобную для объемного распределения частиц металлов, выступающих в роли центров катализа. Алкилендиоксизамещенные тиофены представляют большой интерес для исследователей, поскольку введение объемного циклического заместителя в 3 и 4 положения в тиофеновом кольце приводит к высокой регулярности полимерных цепей, что в свою очередь, ведет к увеличению длины цепи сопряжения. Наличие заместителей в 3 и 4 положениях также снижает потенциал, при котором происходит электроосажде-

ние. Среди полиалкилендиокситиофенов наиболее перспективным является поли-3,4-этилендиокситиофен (*PEDOT*)

Механизм образования пленок PEDOT

Механизм образования *PEDOT*, согласно существующим на сегодняшний день данным, можно представить схематически следующим образом. На начальной стадии полимеризации, при достижении величин потенциала, достаточных для окисления мономера, происходит отрыв одного из электронов двойной связи, что приводит к образованию катион-радикала (так называемого полярона)

Образующийся катион-радикал обладает высокой реакционной способностью, что позволяет ему взаимодействовать с таким же радикалом или мономером. Наиболее предпочтительный путь развития реакции при достаточно высокой концентрации катион-радикалов заключается в реакции димеризации катион-радикалов. Формирование димера, а в дальнейшем и процесс образования полимерной цепи происходит за счет образования $\alpha-\alpha'$ углеродных связей между мономерными частицами. Возникающий после депротонирования нейтральный димер окисляется дальше и взаимодействует с другим катион-радикалом, продолжая рост цепи.

Синтез и морфология пленок PEDOT

Пленки поли-3,4-этилендиокситиофена могут быть получены на электродах электрохимическим методом из растворов мономера 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) с концентрацией $(1-10) \cdot 10^{-2}$ М в присутствии 0.1-1.0 М электролита в органическом растворителе, например, в ацетонитриле, пропиленкарбонате, бензонитриле, нитробензоле, а также в воде. Подложкой служат платина, стеклоуглерод, ИТО-стекла.

Процессы переноса заряда в пленке PEDOT

Электродная реакция, протекающая в пленке *PEDOT*, может быть представлена следующим образом

Окисление пленки полимера протекает с отрывом электрона от двойной связи и компенсацией анионом-допантом возникающего положительного заряда для сохранения электронейтральности системы в целом. В качестве полимерной единицы окисленной или восстановленной формы рассматривается фрагмент полимерной цепи из 3-4 звеньев – тиофеновых

гетероциклов, на которых в окисленном состоянии делокализован положительный единичный заряд, компенсируемый частицей противоположного знака – анионом A^- .

Перенос электронов в полимере осуществляется по системе сопряженных связей за счет электронно-обменных реакций между соседними редокс-местами (между фрагментами полимера, на которых делокализованы электрон или дырка) и сопровождается движением анионов-допантов вдоль полимерной цепи. Таким образом, эти материалы обладают смешанным электронно-ионным типом проводимости.

Выводы

1. Освоена методика электрохимического синтеза пленки *PEDOT* на СУ-электроде.

2. Способом неэлектролитического осаждения золота в пленки *PEDOT* получены композитные пленки *PEDOT-Au*.

3. Изучены ЦВА композитных пленок *PEDOT-Au* в растворах 0,2 М фосфатного буфера в отсутствие и в присутствии перекиси водорода. Показано, что наночастицы золота обладают электрокаталитической активностью в отношении электровосстановления перекиси водорода.

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ НАНОЭМУЛЬСИЙ В ПРОЦЕССЕ КОЛОРИСТИЧЕСКОЙ ОТДЕЛКИ МЕБЕЛЬНЫХ ТКАНЕЙ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

А. Н. Блинов, Н. В. Дашенко, А. М. Киселев

В результате теоретических и экспериментальных исследований разработана совмещенная ресурсосберегающая технология термопереводной печати и заключительной отделки полиэфирных мебельных тканей с их предварительным аппретированием гидрофильными наноземульсиями.

На основании оценки сублимационной способности дисперсных красителей и влияния интенсификаторов и ПАВ на процесс термопереводной

печати рекомендован состав композиции для печати переводной бумаги, позволяющий получить на ткани рисунки с высокими колористическими и прочностными показателями.

Осуществлено сравнительное изучение свойств микро- и наноразмерных отделочных эмульсий на основе фторсодержащих сополимеров. Показано, что средние размеры частиц в этих эмульсиях отличаются в 10-15 раз и для нанообъектов составляют 80-110 нм. Выявлена обратная зависимость между размером частиц дисперсной фазы и стабильностью отделочных эмульсий.

Установлено, что использование гидрофильных наноэмульсий дает возможность снизить жесткость и повысить прочность ткани, что обусловлено формированием на ней пленки меньшей толщины и ее повышенной проницаемостью при импрегнировании.

Дано объяснение эффекту гидрофилизации поверхности полиэфирной ткани, исходя из специфики механизма самосборки пленок и наличия в составе наноэмульсий структур с гидрофильными группами ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ и др.) и атомами фтора, имеющих особенную ориентацию на границе раздела субстрата и внешней среды. Доказано, что увеличение гидрофильных свойств ткани позволяет повысить качество сублимационной печати, интенсивность и прочность полученных окрасок.

Расчетом коэффициентов диффузии дисперсных красителей и методом микрофотографирования поперечных срезов волокна установлено более глубокое проникновение красителя в структуру полимера в условиях реализации предлагаемой технологии. Показано, что ее применение улучшает показатели несминаемости, водо-масло-грязеотталкивания при снижении жесткости грифа мебельной ткани.

Установлено, что введение в аппрет для предварительной пропитки антистатического препарата («Тетрамон С», 3-4 г/л) позволяет снизить величину удельного электрического сопротивления с $10^{13}-10^{14}$ до 10^8-10^{10} Ом, вследствие гидрофилизации поверхности субстрата и образования на нем гладкого нанопокрывтия, снижающего коэффициент трения и способствующего уменьшению трибоэлектрического эффекта.

Повышение огнестойкости мебельных тканей достигается использованием препарата «Пирофикс» (100 г/л), способного к проявлению Р-Н-эффекта с выделением газов не поддерживающих горение и прочного закрепления препарата в составе нанопленки на полиэфирном субстрате.

С целью сообщения мебельной ткани устойчивого приятного запаха, сохраняющегося в течение 2-3 мес., рекомендовано включение в состав аппрета одоранта «Odortex SL».

Отмечены технико-экономические и экологические преимущества созданной технологии отделки мебельных тканей, основанной на применении гидрофильных наноэмульсий с их подтверждением результатами промышленных испытаний.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА

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

О. В. Алексеева, Н. А. Багровская, А. В. Носков

Создание композиционных материалов на основе полимеров – важнейшее направление в химии и технологии высокомолекулярных соединений. Особый интерес представляют полимерные системы, допированные углеродными наночастицами – фуллеренами. Полимеры, модифицированные фуллеренами, существенно изменяют свои исходные характеристики, приобретая уникальные сорбционные, транспортные свойства, и могут быть использованы в качестве катализаторов, сенсоров, разделительных мембран, а также сорбентов селективного действия и антисептических препаратов. Однако, несмотря на многообразие синтезированных фуллеренсодержащих систем, их физико-химические и биологические свойства изучены недостаточно.

В настоящей работе проведена модификация полистирола фуллеренами (C_{60}), изучены структура, термодинамические свойства и биологическая активность полученных композитов. Фуллеренсодержащие полистирольные пленочные композиты получали методом полива раствора на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя. Содержание C_{60} в композите варьировали от 0.01 до 0.1 % (масс.).

Методом дифракции рентгеновских лучей обнаружено, что в фуллеренсодержащих пленках присутствуют структуры с межплоскостными расстояниями 3.9 Å. На основании данных малоугловой рентгенографии выявлено, что во всех исследованных системах полимерные цепи имеют персистентный характер (значения персистентной длины и сегмента Куна изученных композитов составляют 1.27 и 2.54 нм, соответственно).

Для выяснения особенностей структурообразования в изученных системах было проведено термогравиметрическое исследование. Наличие перегибов на ДСК диаграммах свидетельствует о процессах стеклования полимера при изменении температуры. Установлено, что концентрационные зависимости температуры стеклования и удельной теплоемкости полученных пленочных материалов характеризуются минимумом при содержании фуллеренов в композите 0.01÷0.02 масс. %. Высказано предположение, что при малых концентрациях наполнителя имеет место явление пластификации полистирола фуллеренами, проявляющееся в ослаблении межцепного взаимодействия в полимере. При увеличении концентрации фуллеренов в пленке выше 0.01÷0.02 масс. % доминирующим становится эффект взаимодействия молекул C_{60} с полистирольными цепями.

Исследования антимикробных свойств немодифицированных и модифицированных полимерных пленок проводили по отношению к грамотрицательным (*Escherichia coli*) и грамположительным (*Staphylococcus aureus*) тест-культурам. Установлено отсутствие зоны лизиса в случае немодифицированных полистирольных пленок. В то же время, обнаружено, что фуллеренсодержащие образцы оказывают угнетающее действие на клетки бактерий обоих типов.

Для оценки фунгистатического действия исследуемые пленки заражали спорами грибов и выдерживали в условиях, оптимальных для их раз-

вития. Установлено отсутствие роста грибов (*Aspergillus niger* F-1119, *Penicillium funiculosum* F-1115, *Chaetomium globosum* F-109, *Torula convoluta* F-1903) в течение 28 суток. Полученные данные свидетельствуют о фунгистатичности как исходного полистирола, так и полистирола, допированного фуллеренами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р-центр-а).

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДОБАВКАМИ НАНОЧАСТИЦ МОНТМОРИЛЛОНИТА В ВОДЕ И ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ, И КОМПЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия

**А. М. Бочек, Н. М. Забивалова, И. В. Гофман, В. Е. Юдин,
В. К. Лаврентьев**

С целью модификации и расширения функциональных свойств метилцеллюлозы (МЦ) изучены реологические свойства водных растворов эфира целлюлозы с добавками наночастиц монтмориллонита (ММТNa), а также структурная организация и физико-механические свойства полученных композитных пленок. Для выяснения влияния природы растворителя были проведены аналогичные исследования свойств растворов МЦ в диметилацетамиде (ДМАА) с добавками ММТNa. Предварительно частицы ММТNa набухали в воде или ДМАА, затем были диспергированы с помощью ультразвука. В растворы полимера были введены наночастицы в количествах 1, 3, 7, 10, 15 и 20 % от массы полимера.

Введение наночастиц в водные растворы МЦ приводит к более резкому повышению вязкости, чем в случае растворов МЦ в ДМАА. Температура начала гелеобразования $T_{гел}$ в изученных системах (в воде при нагревании и в ДМАА при охлаждении) изменяется незначительно.

Из растворов методом сухого формования получены пленки и изучена их структурная организация и физико-механические свойства. Данные

рентгеноструктурного анализа полученных нанокompозитных материалов в широких и малых углах показали, что наночастицы ММТNa в матрице МЦ находятся в эксфолиированном состоянии, независимо от природы растворителя. На рентгенодифрактограммах композитов в широких углах наблюдаются рефлексы при углах 2θ $8,0^{\circ}$ и $21,8^{\circ}$, характерные для структуры МЦ. На дифрактограмме природного ММТNa наблюдается рефлекс при угле 2θ $7,4^{\circ}$, указывающий на слоистую упаковку нанопластин. В полимерных композитах этот рефлекс не наблюдается. В интервале малых углов 2θ $1 - 5^{\circ}$ рефлексов, относящихся к модифицированным наночастицам, также не обнаружено.

Исследование физико-механических характеристик композитных пленок, полученных из водных растворов показало, что введение до 10% (масс.) наночастиц ММТNa в матрицу МЦ приводит к повышению модуля упругости E (от 3,63 до 5,21 ГПа), предела вынужденной эластичности σ_n (от 80,0 до 101,0 МПа) и прочности на разрыв σ_p (от 145,0 до 151,0 МПа) с одновременным незначительным снижением удлинения при разрыве ε_p (39,0 до 32,0 %), т.е. пленки становятся более жесткими. Установлено, что введение даже до 30 % ММТNa сопровождается дальнейшим повышением E , σ_n , σ_p и снижением ε_p до 14 %. Наблюдаемый эффект требует дополнительных исследований.

Ранее было установлено, что стадия предварительного гелеобразования в растворах МЦ приводит к улучшению физико-механических характеристик пленок вследствие повышения скорости образования кристаллитов и замедления процессов их взаимной ориентации в полимерной пленке. Подобная закономерность наблюдается и для композитных пленок. В пленках МЦ с содержанием ММТNa до 7 %, полученных через стадию предварительного гелеобразования, наблюдается заметное повышение E , σ_n , σ_p и незначительное повышение ε_p . При более высоком содержании ММТNa в пленках влияние стадии предварительного гелеобразования МЦ на прочностные свойства не наблюдается.

Показано, что введение до 10 % ММТNa в пленки, сформованные из растворов МЦ в ДМАА, приводит к незначительному изменению модуля упругости E (от 3,8 до 3,6 ГПа), снижению предела вынужденной эластич-

ности σ_n (от 71 до 60 МПа), аномально высокому увеличению деформации при разрыве ε_p (от 28 до 61 %) и за счет этого – к увеличению прочности на разрыв σ_p (от 88 до 98 МПа). Такое изменение механических характеристик нанокompозитов может быть обусловлено как взаимодействием макромолекул полимера с поверхностью нанопластин через образование водородных связей, так и влиянием остатков растворителя в пленках, выступающего в качестве внутрискруктурного пластификатора.

Таким образом, состояние наночастиц в полимерной матрице (слоистая структура, интеркалированное или эксфолиированное) зависит от способа их предварительного диспергирования в растворителе и от сродства к полимеру. Независимо от природы растворителя гидрофильные наночастицы ММТNa в матрице гидрофильного полимера МЦ находятся в эксфолиированном состоянии. Вместе с тем, введение нанопластин ММТNa в водные растворы МЦ приводит к более существенному повышению прочностных характеристик композитных пленок, чем в случае композитных пленок, полученных из растворов эфира целлюлозы в ДМАА. Установленная закономерность отражает влияние природы растворителя на механизм сольватации макромолекул МЦ и механизм ее кристаллизации в процессе формования пленок, а также различия в механизмах взаимодействия молекул воды и ДМАА с поверхностью нанопластин ММТNa.

РАЗРАБОТКА ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина

Д. С. Новак, Н. М. Березненко, В. А. Пахаренко

Современное развитие техники требует создания новых токопроводящих полимерных композиционных материалов. В частности, это касается отраслей промышленности, связанных с использованием антистатических

покрытий, полупроводников и экранирующих материалов от электромагнитных излучений, а также электропроводящих композиционных материалов в сетях слаботочной связи. Существует достаточное количество работ (например, [1–4]), в которых рассматривается вопрос создания токопроводящих полимерных композиций. Однако отсутствуют работы по определению рационального состава токопроводящих полимерных композиций, в которых используются углеродные наполнители и их смеси, с учетом их электрофизических, физико-механических и реологических свойств.

По результатам проведенных в данной работе исследований влияния углеродных наполнителей на удельное объёмное сопротивление полимерных композиций, определены состав полиолефиновых композиций с наполнителями в виде углеродных нанотрубок (УНТ), омедненного графита и графитизированной сажи и параметры их изготовления, а также проведено исследование их электрофизических, физико-механических и реологических характеристик.

Определены значения удельного объёмного электрического сопротивления исходных компонентов (в виде порошка) для получения полиэтиленовых токопроводящих композиций, а именно полиэтилена (ПЭ) высокого давления марки 16803-070 и указанных выше наполнителей и их смесей. Эти значения для указанных наполнителей имеют одинаковый порядок (10^{-4} Ом·м) и значительно меньше, чем для полиэтилена (10^{13} Ом·м).

Исследованиям подвергались образцы в виде пленки толщиной от 1,0 до 2,0 мм, содержащие до 30 % наполнителя. Такое ограничение содержания наполнителя в композициях обосновывается тем, что при большем его содержании резко ухудшаются физико-механические показатели полимерного материала – образуется хрупкий материал, непригодный для эксплуатации.

Смешивание полиэтилена с наполнителем проводилось в зазоре обогреваемого дискового устройства, которое обеспечивало равномерное распределение наполнителя в матрице композиции. Качество смешивания компонентов оценивалось оптическим методом. Прессование пленок происходило при температуре 190 °С.

Определены зависимости показателя текучести расплава, удельного объемного сопротивления, прочности при разрыве, относительного удлинения и модуля упругости композиции от содержания наполнителя. В частности, установлено, что в полиэтиленовых композициях с омедненным графитом, ВНТ и графитизированной сажой с увеличением содержания наполнителя в интервале от 5 до 30 % удельное объемное электрическое сопротивление монотонно уменьшается. Это свидетельствует о том, что переход электронов через изолирующие слои подчиняется туннельному эффекту. Полиэтиленовые композиции с наполнением смесью омедненного графита с УНТ имеют меньшие значения удельного объемного электрического сопротивления, чем полиэтиленовые композиции с наполнением омедненным графитом без ВНТ. Такое влияние можно объяснить наличием синергетического эффекта. Из-за малых размеров ВНТ равномерно распределяются в объеме полимера и способствуют прохождению электронов в полимерных слоях между другим электропроводником – омедненным графитом. Это приводит к уменьшению удельного электрического сопротивления и повышению электропроводности композиции.

Определена сфера возможного применения исследованных полимерных композиций, в зависимости от значений их удельного объемного электрического сопротивления.

Полимерные композиции, содержащие ПЭ и омедненный графит, ПЭ и УНТ, являются антистатическими материалами, которые могут использоваться в качестве антистатических покрытий (их удельное электрическое объемное сопротивление находится в пределах 10^6 – 10^9 Ом·м).

Полимерные композиции, содержащие ПЭ и УНТ, ПЭ и графитизированную сажу, являются полупроводниками и экранирующими материалами от электромагнитных излучений (их удельное электрическое объемное сопротивление находится в пределах 10^6 – 10^2 Ом·м).

Полимерные композиции, содержащие ПЭ и омедненный графит, ПЭ и графитизированную сажу, ПЭ и графитизированную сажу, ПЭ, омедненный графит и УНТ, являются электропроводящими композиционными материалами, которые могут применяться в сетях слаботочной связи (их удельное электрическое объемное сопротивление находится в пределах 10^2 – 10^6 Ом·м).

Литература

1. Гуль, В. Е. Электропроводящие полимерные композиции / В. Е. Гуль, Л. З. Шенфиль. – М.: Химия, – 1984. – 240 с.
2. Луццейкин, Г. А. Методы исследования электрических свойств полимеров / Г. А. Луццейкин. – М.: Химия, – 1988. – 160 с.
3. Криваткин, А. М. Электрорассеивающие ПМ – новое поколение материалов для защиты от статического электричества / А. М. Криваткин, Ю. И. Сакуненко // Полимерные материалы: изделия, оборудование, технология. – 2002. – № 3 – С. 12-13.
4. *Shijian, Luo* Study on effect of carbon black on behavior of conductive polymer composites with positive temperature coefficient / Luo Shijian, C. P. Wong // IEEE Trans. Compon. and Pacag. Technol. – 2000. – 23, № 1 – P. 151-156.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

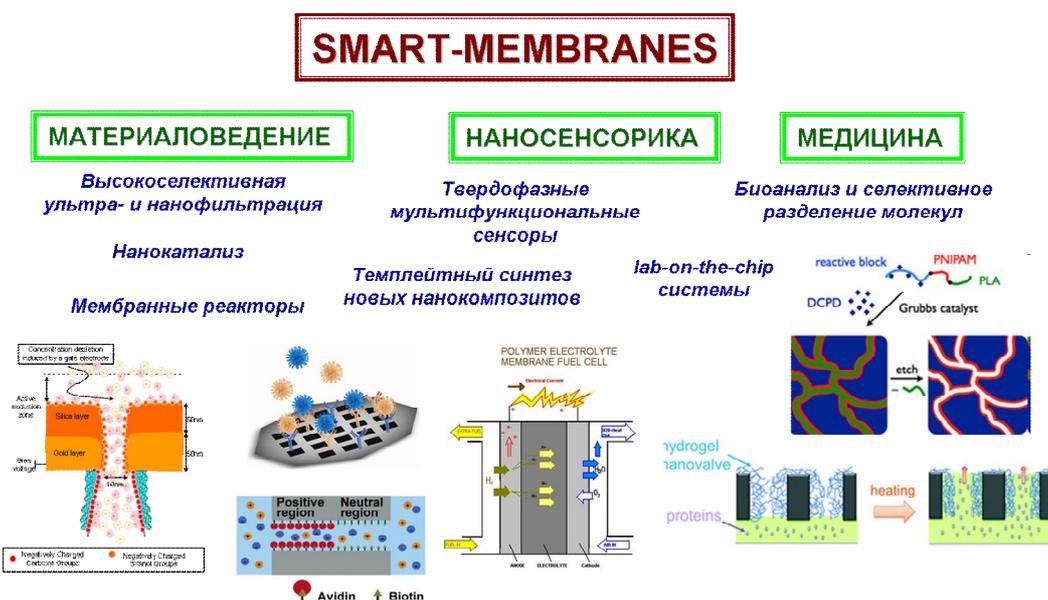
¹Астанинский филиал Института ядерной физики Национального ядерного центра Республики Казахстан, Казахстан

²Лаборатория инженерного профиля Евразийского Национального университета имени Л. Н. Гумилева, Казахстан

**А. А. Машенцева^{1,2}, М. В. Здоровец^{1,2}, А. К. Ташенов², А. Ю. Антонов²,
Е. Г. Горин¹, М. М. Сайфулин²**

Интенсивное развитие нанотехнологий, несомненно, определяет широкое распространение так называемых «smart materials» – умных материалов, реагирующих на изменения окружающей среды и изменяющих свои свойства в зависимости от условий. Современные тенденции «умного материаловедения» нашли широкое применение в мембранных процессах разделения: в мембранологии наступила эра направленного дизайна новых высокопроницаемых полимерных и керамических материалов, сверхтон-

ких мембран на их основе, отличающихся химической и биостойкостью, стабильностью при повышенных температурах, новыми функциями. Разрабатываются активные мембранные системы с подвижными и фиксированными переносчиками, отличающиеся высоким уровнем избирательности газоразделения и возможностью одностадийного разделения многокомпонентных смесей [1].



Актуальность технологий с применением мембранных методов разделения веществ, отличающихся высокой эффективностью при низких энергозатратах, малой материалоемкостью, мобильностью, модульной структурой и простотой управления, обуславливает их принадлежность к сектору новых перспективных наукоемких технологий, ориентированных на активное развитие и полифункциональное практическое использование. Экологическая безопасность, высокая химическая и термическая стабильность, прочность, а также узкое распределение пор по размерам определили их применение в процессах прецизионного микрофильтрационного разделения различного рода коллоидных растворов и сложных смесей биополимеров, в нанокатализе и наносенсорике, биотехнологии и медицине [2].

Литература

1. Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes / M. Ulbricht // Polymer, 2006. – V. 47. – P. 2217–2262.

2. Волков, В. В. Мембраны и нанотехнологии / В. В. Волков, Б. В. Мchedlishvili, В. И. Ролдугин // Российские нанотехнологии, 2008. – № 11-12. – С. 67–99.

Исследования выполнены в рамках подпроекта «Создание фильтрационных материалов и металлических наноструктур на основе трековых мембран», финансируемого в рамках Проекта Коммерциализации Технологий, поддерживаемого Всемирным Банком и Правительством Республики Казахстан.

CATALYTIC HYDROGENATION OF STEARIC ACID OVER Pd-Sn -SUPPORTED CATALYSTS

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz, Poland

A. Jakubowska, M. I. Szynkowska, E. Leśniewska, J. Góralski

Catalytic hydrogenation of vegetable oils has been lately studied intensively in the literature [1]. Fatty alcohols are very important chemicals because they are valuable products used in detergents industry, cosmetic, and pharmaceutical applications, or as textile auxiliary [2]. The catalytic reduction of carbonyl group in fatty acids to obtain selected aldehyde and alcohols is much more difficult comparing to esters [3].

The paper presents the results of studies of physicochemical properties and activity of catalysts.

5 % Pd – 2 % Sn catalysts oxides were prepared by wet impregnation of different supports (oxides) using aqueous solutions of palladium chlorides and tin chlorides, respectively. After drying at 100 °C for 2 h, the samples were calcined and reduced at 500 °C for 4 h.

The SEM measurements were performed using S – 4700 scanning electron microscope produced by HITACHI (Japan), equipped with energy dispersive spectrometer EDS (Thermo Scientific UltraDry, USA). The EDS method

made it possible to obtain maps of active phase distribution on the chosen catalyst's microarea.

The results of SEM-EDS studies indicate an influence of support on morphology, size and dispersion of active metal on the catalyst's surface.

Temperature programmed reduction (TPR) measurements were performed out using Altamira AMI-1 instrument equipped with a TDC detector. The mixture of 5 % H₂/ 95 % Ar with a flow rate 50 cm³/min was used. The process was carried out up to 900 °C with a linear temperature increase 20 °C/ min.

The hydrogenation reaction was carried out in a stainless steel autoclave (Parr) equipped with a mechanical stirrer (volume: 50 mL).

The reaction products of the hydrogenation of fatty acid were analyzed by gas chromatography (Thermo Electron Corporation) with a 0.32mm, 30m capillary column (Restek).

Reference

1. *Ucciani, E.* Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals / E. Ucciani, M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, G. Pérot // Elsevier. – Amsterdam, 1988. – P. 33.

2. *Veldsink J., Bouma M., Schön N. H., Beenackers A.* // Catal. Rev. Sci. Eng., 1997. – № 39. – P. 253.

3. *Yamagata N., Fujita N., Yokyama T., Maki T.* // Sci. Techno.Catal., 1998. – № 1. – P. 441.

This research was supported by a grant from the Ministry of Science KBN: N N 209 435039 is gratefully acknowledged.

PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF GASEOUS ISOPROPANOL

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz, Poland

K. Zbudniewek, J. Góralski, J. Rynkowski

Volatile organic compounds, which include isopropanol, occur as by-products in many industrial processes. They are organic compounds that easily be-

come vapours or gases. Along with carbon, they contain elements such as hydrogen, oxygen, fluorine, chlorine, bromine, sulphur or nitrogen. Volatile organic compounds are released from burning fuel (such as gasoline, wood, coal, or natural gas) also from solvents, paints, glues. Many of them are hazardous air pollutants which can be carcinogenic. Long-term exposure to volatile organic compounds can cause damage to the liver, kidneys and central nervous system. For this reason, there are standards to control emissions of this compounds to the environment, by determining the maximum allowable VOCs content in products [1, 2].

Traditional methods of cleaning the air from volatile organic compounds are generally based on the absorption, adsorption, combustion, condensation or biofiltration. Often they are characterized by high costs (burning), limited capacity (condensation, biofiltration) or lead to secondary pollution (absorption, adsorption). Photocatalytic oxidation may soon become an alternative method of VOCs removal. The most studied semiconductor catalysts is TiO_2 and binary oxides containing TiO_2 , also doped by metals [3].

Because the titanium dioxide is non-toxic and stable in chemical reactions, it is a material of potential applications in the photocatalytic field, especially as a photoactivator.

The catalytic oxidation of isopropanol in the conventional reactor and reaction of photochemically-aided oxidation in the photoreactor were studied using $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts doped by metals: Pt, Pd, Cu, Rh.

The products were analyzed by gas chromatograph equipped with a flame ionization detector and a CO_2 analyzer. The application of photocatalysis accelerated the total oxidation of isopropanol and allowed to reduce the reaction temperature.

References

1. Sarigiannis D. A., Karakitsios S. P., et al. // *Environ Int.*, 2011. – № 37. – P. 743.
2. URL: http://europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution (дата обращения 01.05.2012).
3. Kociołek-Balawejder E., Szymczyk M. // *Przem. Chem.*, 2007. – 86/12. – P. 1179.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ХИМИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ КАТИОНА 1-АЛКИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЯ

¹ Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

² Лодзинский технический университет, Польша

Е. С. Сашина¹, Д. А. Каширский¹, Г. Яновская², М. Заборский²

Ионные жидкости (ИЖ), представляющие собой органические соли с температурой плавления до 100 °С, находят в последние годы широкое применение в качестве растворителей целлюлозы и других природных полимеров. Изучение физико-химических свойств ИЖ является важной задачей как с теоретической, так и с прикладной точек зрения. Немаловажная проблема в процессах переработки целлюлозы состоит в подборе параметров растворения полимера в ИЖ, на которые влияют температуры фазовых переходов растворителей. Поэтому актуальным является изучение температур плавления и разложения новых мало изученных ионных растворителей целлюлозы. Эти сведения необходимы в технологических процессах, работающих как в атмосфере азота, так и в среде воздуха. Опираясь на литературные источники, в качестве растворителей целлюлозы был выбран ряд хлоридов и бромидов 1-алкил-3-метилпиридиния $[C_iMPy]^+$ с длинами цепи C_2-C_{10} , в том числе с аллильным заместителем (А). Целью работы явился термический анализ данных ИЖ.

Содержание воды определялось с помощью ТГА (система STAR^e TGA/DSC 1, Mettler Toledo). Для термического анализа использовали метод ДСК (атмосфера азота, NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis

DSC 204), ТГА (система F. Paulik J. Paulik L. Erdey) и нагревательный столик Voëtius (VEB Wägetechnik Rapido).

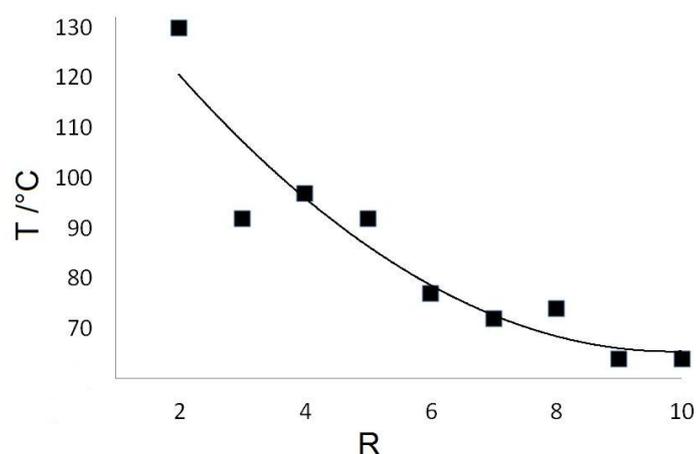
В ходе исследований обнаружено следующее:

— температура разложения большинства ИЖ лежит в области ~ 250 °С. Исключение составляют $[\text{AMPy}]\text{Cl}$ (229 °С) и $[\text{C}_2\text{MPy}]\text{Br}$ (284 °С);

— температуры плавления методом ДСК выявлены не для всех образцов ИЖ из-за отсутствия в ряде случаев отчетливых пиков. Определено, что с удлинением алкильной цепи R точки плавления снижаются (*рис.*). $[\text{C}_4\text{MPy}]\text{Br}$ является жидкостью при комнатной температуре, и относится, таким образом, к подклассу RTIL. $[\text{C}_2\text{MPy}]\text{Br}$, напротив, начинает плавиться только при 163–165 °С, и уже не является ИЖ;

— фазовый переход стеклования выявлен не для всех ИЖ. Метод ДСК не позволил обнаружить также точек плавления у ряда ИЖ, главным образом с нечетным числом атомов углерода в алкильной цепи;

— имеются между точками плавления, определенными разными методами в атмосфере азота и в воздушной среде.



**Зависимость температуры плавления хлоридов
1-алкил-3-метилпиридиния от длины заместителя R,
измерено на нагревательном столике Voëtius**

Таким образом, с увеличением длины алкильного заместителя температуры плавления и разложения солей понижаются. Тенденция может быть объяснена снижением плотности упаковки ионных пар ИЖ по мере возрастания числа атомов углерода в алкильной цепи [1, 2]. Имеется аналогичная закономерность изменения температур плавления для хлоридов

1-алкил-3-метилимидазолия [3–8]. Замена пропильного (т. пл. 92 °С) заместителя у боковой цепи на аллильный (т. пл. 108 °С) приводит к повышению температуры плавления ИЖ и снижению температуры разложения.

Литература

1. Сашина Е. С., Каширский Д. А., Заборский М., Янковский С. // ЖОХ, 2012 (в печати).
2. Сашина Е. С., Каширский Д. А., Мартынова Е. В. // ЖОХ, 2012. – Т. 82, Вып. 4. – С. 643–649.
3. *Pereiro A. B., Rodriguez A., Blesic M., Shimizu K., Canongia Lopes J. N. and Rebelo L. P. N.* // J. Chem. Eng. Data, 2011. – № 56. – P. 4356–4363.
4. *Huddleston J. G., Visser A. E., Reichert W. M., Willauer H. D., Broker G. A. and Rogers R. D.* // Green Chem., 2001. – № 3. – P. 156–164.
5. *Ngo H. L., LeCompte K., Hargens L. and McEwen A. B.* // Thermo-chimica Acta, 2000. – № 97. – P. 357–358.
6. *Wilkes J. S., Levisky J. A., WR A. and Hussey C. L.* // Inorganic Chemistry, 1982. – № 21. – P. 1263.
7. *Formulation and Characterization of New Innovative Colloidal Systems Involving Ionic Liquids for the Application at High Temperatures.* Dis. ... Doktor der Naturwissenschaften. Regensburg, 2009.
8. *Ionic Liquids in Synthesis.* Edited by Peter Wasserscheid, Thomas Welton. 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA ISBNs: 3-527-30515-7 (Hardback); 3-527-60070-1 (Electronic).

ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА С ПРОТОННЫМИ И АПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

А. Ю. Голубихин, А. И. Сусанин, А. П. Мартынова

В последнее десятилетие широко исследуются и применяются ионные жидкости (ИЖ) в качестве новых, экологически безопасных растворителей, сред для каталитических реакций. ИЖ способны растворять многие органические, неорганические, вещества: соли, жиры, волокна, аминокислоты, моно- и полисахариды, масла, чернила, пластики. Они термостабильны, имеют низкие значения давления насыщенного пара и высокополярны [1]. Одним из перспективных направлений использования ионных жидкостей является растворение в них природных полимеров [2].

Большинство ИЖ гигроскопичны и легко удерживают воду, образуя кристаллогидраты. Они смешиваются со многими органическими растворителями, но процессы смешения ИЖ с различными растворителями являются на данный момент мало изученными. Из-за того, что промышленный синтез ИЖ пока ограничен, их цена на рынке представляется малодоступной для производственных масштабов их использования. Поэтому для снижения себестоимости растворителя и улучшения его технологичности (снижения вязкости, температуры плавления) представляется целесообразным введение в ИЖ разбавителей. Для целенаправленного подбора разбавителей необходимо знать особенности их взаимодействия с ионными жидкостями, от которых зависят не только физико-химические свойства (в первую очередь температура плавления), но и растворяющая способность ИЖ. Однозначно описать характер взаимодействия в бинарной системе можно с помощью термодинамических методов, которые позволяют также количественно оценить энергию взаимодействия компонентов системы и на этой основе анализировать сравнительные данные о разбавителях.

Целью нашей работы явилось калориметрическое исследование смешения хлорида и ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия с водой и апро-

тонными и протонодонорными органическими растворителями.

Полученные результаты калориметрического исследования энтальпий смешения ИЖ хлорида и ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия с водой, пентанолом, диметилсульфоксидом и диметилформамидом позволяют сделать следующие выводы. Протонсодержащие растворители взаимодействуют преимущественно с анионом ионной жидкости, апротонные – с катионом. Максимальные экзоэффекты их смешения с хлорид-содержащей ИЖ наблюдаются при мольных соотношениях 1:1, а с ацетат-содержащей смещаются в область мольных соотношений 1:2. Это объясняется строением ацетат-аниона, на котором отрицательный заряд поделен между двумя атомами кислорода. Соответственно, с одним анионом ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия могут одновременно взаимодействовать две молекулы воды или спирта, в то время как с хлорид-анионом только одна молекула разбавителя. Анионы ИЖ образуют более прочные связи с разбавителями, чем катионы, на которых заряд распределен между атомами гетероцикла. Значения энтальпий смешения зависят от степени диссоциации ионных жидкостей. При выборе разбавителя ионной жидкости, например для процессов растворения природных полимеров, может быть рекомендован диметилсульфоксид, который слабо взаимодействует с ионной жидкостью и следовательно не является конкурентом сольватируемому веществу.

Литература

1. *Baker G. A., Wang J., Fan M., Weatherley L. R.* // *Chemical Engineering Journal*, 2009. – V. 1. – P. 147–152.
2. *Pat. US 6824599.* Dissolution and processing using ionic liquids. – 2002.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке и высшей школе.

РАСТВОРЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ НА ОСНОВЕ КАТИОНА 1-АЛКИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЯ

¹Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

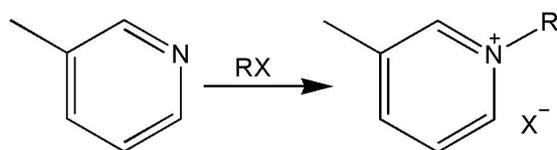
²Лодзинский технический университет, Польша

Е. С. Сашина¹, Д. А. Каширский¹, М. Заборский²

Ионные жидкости (ИЖ) зарекомендовали себя в качестве растворителей природных полимеров, в том числе целлюлозы. Их уникальные свойства позволяют получать концентрированные растворы целлюлозы для производства волокон и пленок. К настоящему времени наиболее изучены ИЖ на основе катиона имидазолия. Однако растворителями целлюлозы могут выступать также ИЖ на основе аммоний- и пиридиний-катионов. При этом четвертичные соли пиридиния наиболее эффективны в растворении полимера [1-2]. Несмотря на это, пока ещё мало имеется работ, посвящённых проблемам соотношения строения ИЖ и их растворяющей способности. Известно, что эффективность растворителя сильно зависит от природы аниона, растворяющая сила ИЖ падает в ряду: $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- \gg \text{Br}^- \approx \text{SCN}^-$ [3]. Количество и положение заместителей в кольце также имеет немаловажное значение. Например, пиридиниевые соли с одним заместителем в кольце имеют растворяющую способность меньше, чем таковые с двумя заместителями [4–6]. По данным работы [2], ряд снижения растворяющей силы хлоридов и ацетатов производных 1-аллилпиридиния в зависимости от положения метильного заместителя следующий: 1-аллил-3-метилпиридиний > 1-аллил-4-метилпиридиний > 1-аллил-2-метилпиридиний. При этом замена аллильной группы на бутильную или пропильную в положении 1 приводит к тому, что растворять целлюлозу способны соли только с взаимным положением двух заместителей в кольце – 1,3.

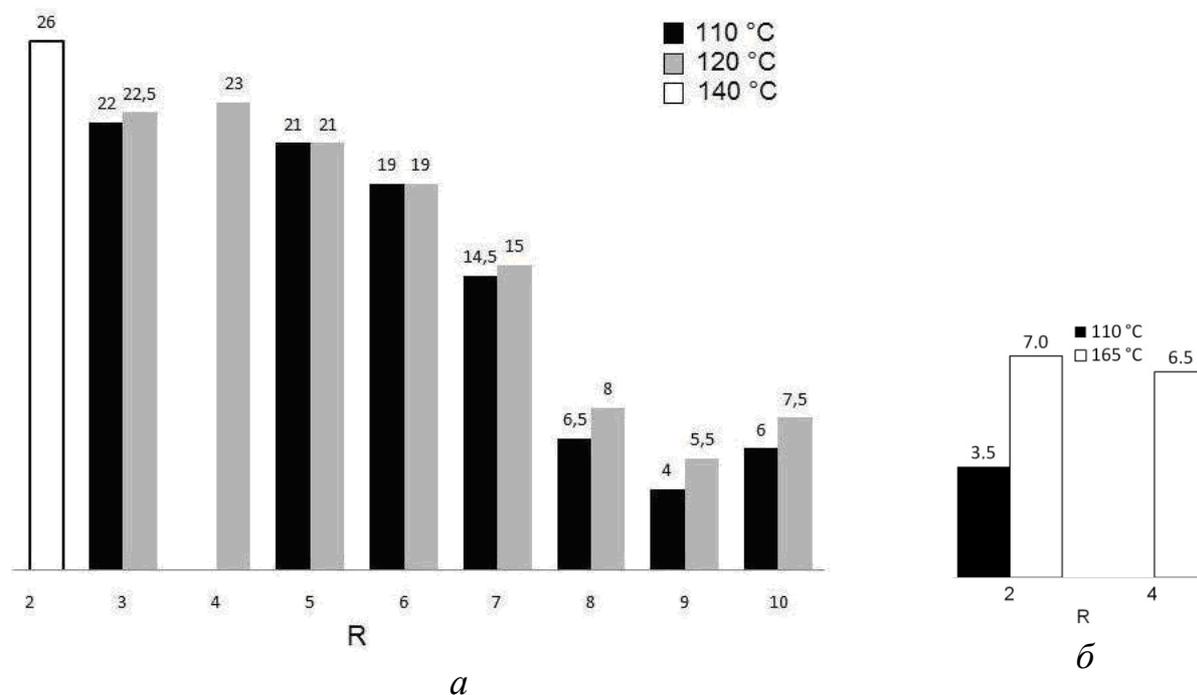
Анализ литературы позволяет сделать вывод, что наиболее эффективны растворители на основе катиона 1-алкил-3-метилпиридиния. Целью данной работы явилось выявление влияния строения молекул наиболее эффективных ИЖ на растворяющую способность по отношению к природным полимерам. Для этого были синтезированы ИЖ с длиной цепи в по-

ложении 1 C₂-C₁₀ и с аллильным заместителем в кольце, с анионами Cl⁻ и Br⁻. Соли галогенидов 1-алкил-3-метилпиридиния получали реакцией алкилирования 3-пиколина [7] соответствующим алкилгалогенидом:



Идентификацию полученных растворителей проводили методами ИК-, ПМР- и хроматомасс-спектроскопии. В работе использовалась целлюлоза Alicell Super фирмы Western Pulp Inc., СП 599 и содержание воды 8 %.

Результаты исследования растворимости целлюлозы в синтезированных ИЖ позволили выявить тенденцию снижения растворяющей способности ИЖ с ростом длины заместителя пиридиний-катиона (*рис*).



Максимальные концентрации целлюлозы в ИЖ на основе хлоридов (а) и бромидов (б) 1-алкил-3-метилпиридиния в зависимости от длины заместителя

Самым эффективным из изученных растворителей оказался хлорид 1-бутил-3-метилпиридиния. При 130 °С хлорид 1-аллил-3-метилпиридиния способен растворить 24 % целлюлозы по массе. Для сравнения, хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия в тех же условиях растворяет 17 % целлюлозы.

Таким образом, при удлинении алкильной цепи снижается растворяющая сила ИЖ, а также энергия взаимодействия катион-анион.

Литература

1. *Heinze T., Schwikal K., Barthel S.* // *Macromol. Biosci.*, 2005. – № 5. – P. 520.
2. *Basa M. L. T. N.* *Ionic Liquids: Solvation Characteristics and Cellulose Dissolution.* – Toledo: The University of Toledo, 2010. – P. 179.
3. *Сашина Е. С., Новоселов Н. П.* // *ЖОХ*, 2009. – Т. 79, Вып. 6. – С. 885.
4. *Pat. USA 1943176 Graenacher C.* – 1934.
5. *Kokorin A.* *Ionic Liquids: Applications and Perspectives.* Rijeka: InTech., 2011. – P. 529.

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ИОНИЗАЦИИ С ГИДРОКСИЭТИЛ- И ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ, И ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИХ ПЛЕНОК

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия

**А. М. Бочек, И. Л. Шевчук, И. В. Гофман, М. Ф. Лебедева, В. Е. Юдин,
Л. М. Калюжная, В. К. Лаврентьев**

С целью модификации свойств пленочных материалов на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) изучены реологические свойства водных разбавленных и умеренно концентрированных растворов смесей КМЦ разной степени ионизации (α) с гидроксиэтилцеллюлозой (ГЭЦ) и КМЦ с гидроксипропилцеллюлозой (ГПЦ), а также физико-механические свойства композитных пленок, их структурная организация и совместимость полимеров в твердом состоянии.

Показано, что в разбавленных растворах смесей КМЦ разной α (NaКМЦ, КМЦ и НКМЦ) с ГЭЦ и ГПЦ наблюдаются положительные от-

клонения вязкости от аддитивных значений, что указывает на возможное взаимодействие макромолекул двух эфиров целлюлозы. В концентрированных растворах для смесей NaКМЦ – ГЭЦ и NaКМЦ – ГПЦ наблюдаются положительные отклонения вязкости от аддитивных величин, тогда как в смесях НКМЦ – ГЭЦ в области малых добавок одного полимера к другому (до 5%) наблюдаются отрицательные отклонения вязкости. В случае НКМЦ – ГПЦ наблюдается только положительное отклонение вязкости от аддитивных значений. Различия в поведении концентрированных растворов смесей НКМЦ с ГЭЦ и НКМЦ с ГПЦ могут быть связаны с перестройкой структуры растворов смесей эфиров целлюлозы и разным средством между разноименными производными целлюлозы.

Методом сухого формования из растворов были получены пленки и изучены их физико-механические свойства, структурная организация и термодинамическая совместимость полимеров в твердом состоянии. На рентгенодифрактограммах композиционных пленок КМЦ – ГЭЦ наблюдается только один рефлекс при $2\theta = 21,5^\circ$, характерный для обоих эфиров целлюлозы, вследствие чего затруднительно судить об изменении надмолекулярной структуры полимеров. В случае пленок из смеси КМЦ – ГПЦ в зависимости от их состава наблюдается наложение рефлексов одного полимера на рефлексы другого, т. е. образования новых смешанных структур не происходит. Полагаем, что в области составов, где полимеры совместимы, образуются смешанные аморфные структурные образования.

С помощью метода динамического механического анализа (ДМА) и сорбции паров растворителя изучена совместимость эфиров целлюлозы в твердом состоянии. Установлена следующая тенденция: NaКМЦ совместима с ГЭЦ и ГПЦ во всем изученном интервале составов смесей. Перевод NaКМЦ в Н – форму приводит к полной потере совместимости или существенному уменьшению области составов, в которых НКМЦ совместима с ГЭЦ и ГПЦ.

Введение в матрицу NaКМЦ до 90 % ГПЦ приводит к снижению модуля упругости E от 5.28 до 1.36 ГПа, предела вынужденной эластичности σ_e от 105 до 22 МПа, прочности на разрыв σ_p от 143 до 12 МПа и деформации при разрыве ε_p от 14 до 2 %. Перевод NaКМЦ в Н – форму приводит к потере растворимости НКМЦ в воде вследствие упрочнения системы во-

дородных связей, что в свою очередь приводит к увеличению хрупкости пленок НКМЦ (резко уменьшается удлинение при разрыве ε_p , поэтому не всегда удается определить предел вынужденной эластичности σ_e) и к снижению модуля упругости.

Таким образом, изменяя степень ионизации КМЦ можно существенно варьировать область составов, в которых КМЦ совместима с ГЭЦ и ГПЦ. Перевод NaКМЦ в НКМЦ приводит к возрастанию хрупкости пленок КМЦ и композитов на ее основе.

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ВОДОАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С СИНТЕТИЧЕСКИМИ И ПРИРОДНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ, И ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия

А. М. Бочек, Е. Ф. Панарин

Анализ научной и патентной литературы за последние годы показывает, что на первый план выходят направления науки, связанные с жизнеобеспечением человека (медицина, фармакология) и влиянием его жизнедеятельности на окружающую среду (экология). Важность решения экологических проблем обусловила жесткие требования к полимерам и технологиям их получения: производство полимеров должно быть экологически чистым или, по крайней мере, иметь минимальное влияние на окружающую среду; полимеры должны быть технологически перерабатываемыми после окончания их эксплуатации или биodeградируемыми.

На фоне отмеченных требований очень перспективными являются природные полимеры. Они синтезируются самой природой и являются биodeградируемыми. Природные волокна на протяжении тысячелетий ис-

пользуются человеком в качестве строительных материалов и для производства тканей разного назначения, а также изделий медицинского назначения.

Из синтетических полимеров широкое применение в медицинской практике нашли водорастворимые полиамиды, полиэтилен и полипропилен, полиакрилаты, полиуретаны, полисилоксаны, полилактиды, полигликолиды, поливиниловый спирт и ряд других полимеров разных классов.

Синтетические поли-N-виниламиды представляют значительный интерес в отношении широкого применения их в биотехнологии, медицине и других областях науки и техники. Среди них хорошо изучены поли-N-винилпирролидон (ПВП) и поли-N-винилкапролактан. ПВП используют при производстве таблеточных лекарственных форм, в качестве плазмозаменителя и дезинтоксикатора, на его основе готовят препараты пролонгированного действия с широким спектром активности. Повиаргол (ПВАГ) представляет собой полимерную композицию наночастиц металлического серебра, стабилизированного поливинилпирролидоном. Он проявляет широкий спектр антимикробного действия, подавляет рост большинства бактерий (стафилококков, стрептококков, кишечной палочки, сальмонелл и др.), а также обладает противовоспалительным действием, репаративной и иммуностимулирующей активностью. Другим полиамамидам, таким как поли-N-винилформамид (ПВФА), поли-N-метил-N-винилацетамид (ПМВАА) не уделялось достаточного внимания, хотя эти полимеры не менее интересны в качестве носителей лекарственных соединений. Пленки и волокна из перечисленных полиамидов получаются весьма хрупкими. В этой связи представляет научный и практический интерес получение композитных материалов, в которых несущей матрицей являются целлюлоза или ее водорастворимые производные.

Рассмотрены закономерности изменения реологических свойств разбавленных и концентрированных растворов смесей целлюлозы с хитином, метилцеллюлозы (МЦ), карбоксиметилцеллюлозы разной степени ионизации (α) и гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ) с ПВП, ПВАГ, ПВФА и ПМВАА в зависимости от их состава. Проведен анализ влияния химического строения полимеров на их совместимость в композитных пленках и структурную организацию полученных материалов. Также рассмотрено влияние

природы растворителя на области составов, в которых полимеры совместимы.

Показано, что на основе целлюлозы и ее производных с добавками синтетических полимеров, используемых в медицине, получены композитные пленочные материалы с удовлетворительными физико-механическими характеристиками.

РАСТВОРИМОСТЬ ХИТИНА И ХИТОЗАНА В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ РАЗНОГО СТРОЕНИЯ

¹Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия

**А. А. Муравьев¹, А. М. Бочек², Н. П. Новоселов¹, В. А. Петрова²,
Н. М. Забивалова², Е. Н. Власова², Б. З. Волчек², В. К. Лаврентьев²**

Хитин является вторым по распространенности природным полимером после целлюлозы, который наряду с хитозаном в последние годы находит все более широкое применение в разных отраслях. Применение хитина ограничивается числом растворителей, удобных с технологической точки зрения. В последнее десятилетие интенсивно изучаются свойства ионных жидкостей (ИЖ), в которых растворяется целлюлоза. Изучению условий растворения хитина в ИЖ не уделялось достаточного внимания, хотя переработка хитина в виде пленок и волокон из растворов в ИЖ представляется перспективным направлением.

С целью получения искусственных хитиновых пленок и волокон, а также композитных материалов изучены условия растворения хитина и хитозана в семи ИЖ, имеющих разные катионы и анионы: 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид (БМИХл), 1-бутил-3-метилимидазолий бромид (БМИБр), 1-бутил-3-метилимидазолий ацетат (БМИАц), 1-этил-3-метилимидазолий бромид (ЭМИБр), 1-этил-3-метилимидазолий ацетат (ЭМИАц), 1,3- диметилимидазолий диметилфосфат (ДМИДМФ) и 1-

бензил-3-метилимидазолий хлорид (БЗМИХл). Из растворов хитина в БМИАц способом мокрого формования получены пленки и с помощью методов рентгеноструктурного анализа и Фурье ИК-спектроскопии изучена их структурная организация.

Показано, что хитин растворяется в БМИАц и ЭМИАц. В процессе растворения протекает деструкция макромолекул полисахарида. Хитозан растворим в БМИАц.

Данные Фурье ИК-спектроскопии исходного хитина и хитиновой пленки, полученной из раствора полимера в БМИАц показали, что в процессе растворения хитина в ИЖ может протекать химическая реакция присоединения катиона ИЖ по альдегидным группам на концах макромолекул полисахарида, как и в случае растворения в БМИАц целлюлозы.

Установлено, что в зависимости от условий растворения хитина в ИЖ, могут наблюдаться сильные отличия в надмолекулярной структуре осажденного из растворов полимера. В случае неполного растворения хитина в ИЖ, рентгенодифрактограмма осажденного из раствора полимера аналогична рентгенодифрактограмме исходного хитина. При полном растворении хитина и последующем его осаждении водой наблюдается аморфная или частично кристаллическая структура полимера с низкой степенью кристалличности.

Показано, что добавление к БМИАц апротонного разбавителя – ДМСО приводит к заметному возрастанию времени растворения хитина вследствие ухудшения термодинамического качества растворяющей смеси.

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ РАЗНОГО СТРОЕНИЯ И СТРУКТУРА РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ПОЛИСАХАРИДА

¹Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Lodz University of Technology, Poland

**А. А. Муравьев¹, А. М. Бочек², Н. П. Новоселов¹, М. Заборски³,
Н. М. Забивалова², В. А. Петрова², Е. Н. Власова², Б. З. Волчек²,
В. К. Лаврентьев²**

В последние годы интенсивно изучаются ионные жидкости (ИЖ), в которых растворяются полисахариды и синтетические полимеры. Использование этого нового класса растворителей позволит расширить возможности переработки древесной целлюлозы в волокна и пленки. В отличие от N-оксидов третичных аминов ионные жидкости и растворы целлюлозы в них являются более термостабильными. С целью получения гидратцеллюлозных волокон и пленок из растворов целлюлозы в ИЖ изучены особенности растворения целлюлозы в семи ИЖ, имеющих разные катионы и анионы: 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид (БМИХл), 1-бутил-3-метилимидазолий бромид (БМИБр), 1-бутил-3-метилимидазолий ацетат (БМИАц), 1-этил-3-метилимидазолий бромид (ЭМИБр), 1-этил-3-метилимидазолий ацетат (ЭМИАц), 1,3-диметилимидазолий диметилфосфат (ДМИДМФ) и 1-бензил-3-метилимидазолий хлорид (БЗМИХл). Целлюлозу растворяли двумя способами: растворение полимера в ИЖ при температуре 110 °С и предварительное замачивание целлюлозы в воде с последующим ее удалением под вакуумом при той же температуре.

Показано, что целлюлоза растворяется в четырех ИЖ: БМИХл, БМИАц, ЭМИАц и ДМИДМФ. По скорости растворения целлюлозы ИЖ располагаются в ряд: ЭМИАц > БМИАц > ДМИДМФ > БМИХл. Предварительное замачивание целлюлозы водой или смешение ИЖ с водой, с последующим удалением воды под вакуумом, ускоряет процесс растворения

полисахарида. Деструкция макромолекул целлюлозы в БМИХл протекает в большей степени, чем в БМИАц. Различия в скорости деструкции целлюлозы в растворах БМИХл и БМИАц обусловлены разной реакционной способностью указанных растворителей по отношению к природному полимеру. Установлено, что варьируя условия растворения целлюлозы (температуру, давление и введение апротонного разбавителя ДМСО) можно существенно изменить время приготовления растворов полимера в ИЖ.

Из раствора целлюлозы в БМИХл способом мокрого формования получены пленки и с помощью методов Фурье ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа и изучена их структурная организация. После регенерации целлюлозы из раствора в ИЖ образуется гидратцеллюлоза со структурой ЦП и с меньшей степенью кристалличности.

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ДИНАМИКА ПЛЕНОК БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия

А. Р. Хайруллин, Н. В. Афанасьева, С. В. Гладченко

В данной работе изучены структурные особенности композиций на основе бактериальной целлюлозы и фуллерена C₆₀ в пленках с целью получения информации о влиянии добавок фуллерена на надмолекулярную структуру бактериальной целлюлозы. Методом диэлектрической спектроскопии в широком температурно-частотном диапазоне исследованы молекулярная подвижность бактериальной целлюлозы в зависимости от степени осушения, дипольный момент фуллерена, структурная организация полимерной матрицы с добавками фуллерена.

Предваряя изучение композиций необходимо исследовать отдельные компоненты. По температурным зависимостям низкотемпературной области tgδ определены кинетические параметры наблюдаемых процессов релаксации дипольной поляризации в бактериальной целлюлозе и высказаны

предположения об их природе. Показано, что в отличие от растительной целлюлозы [1] в бактериальной реализуется 2 процесса, связанных с подвижностью первичного гидроксила [2]. Целлюлоза является гидрофильным полимером и важную роль занимает влияние воды на структуру исследуемого образца [3-4]. Показано, что в областях температур выше комнатной локализуется 3 процесса, связанных с наличием сорбированной воды, лежащих на разных уровнях надмолекулярной структуры.

Измерить диэлектрические характеристики чистого фуллерена не представляется возможным, т.к. он плохо прессуется, образуются поры заполненные воздухом. Для этой цели был использован метод матричной изоляции [5]. В качестве матрицы выбрали полистирол. Показано, что при малых концентрациях на зависимостях $\text{tg}\delta$ локализуется одна область релаксации – α -процесс, связанный с полистиролом. При концентрации 3% массовых локализуется новая область релаксации, которая исчезает при последующем прогревании образца до температуры 150 °С, при этом происходит увеличение температуры стеклования композита. Методом термогравиметрии было показано, что данный процесс не относится к растворителю, считаем данный процесс связанным с фуллереном. С целью изучения влияния фуллерена на диэлектрические характеристики был измерен дипольный момент фуллерена в разбавленных растворах трех растворителей бензольного ряда. Удельные объемы растворов определяли пикнометрическим методом. Дипольные моменты рассчитывали по формуле Дебая-Кумлера [6]. Расчёты показали, что наименьший дипольный момент фуллерена в толуоле равен 1,09 Дебая, что является достаточным для идентификации процессов, связанных с подвижностью фуллерена в композиционном материале.

Для композиций бактериальная целлюлоза – фуллерен наблюдается широкая несимметричная область релаксации. Показано, что для концентраций C_{60} до 0,0025 % массовых наблюдается две области релаксации дипольной поляризации связанных с подвижностью первичного гидроксила. Для больших концентраций (выше 0,0025 % масс.) можно выделить только один процесс, связанный с подвижностью первичных гидроксильных групп, лежащих в наноканалах [7], что связано с разрывом водородных связей между лентами.

Литература

1. *Борисова, Т. И.* Исследование температурных переходов в целлюлозах различной надмолекулярной структуры (нмс) диэлектрическим методом / Т. И. Борисова, Г. А. Петропавловский, Н. Е. Котельникова // *Высокомолекулярные соединения*, 1979. – Т. А21, № 9. – С. 2031–2037.
2. *Хайруллин, А. Р.* Исследование молекулярной подвижности бактериальной целлюлозы *Acetobacter Xylinum* / А. Р. Хайруллин, Н. В. Афанасьева, А. К. Хрипунов, С. В. Гладченко // *Modern problems of polymer science. 5th Saint-Petersburg Young Scientists Conference. October 19–22, 2009, St. Peterburg, Russia.*
3. Ключковская, В. В. К структуре целлюлозы *Acetobacter Xylinum* / В. В. Ключковская, Ю. Г. Баклагина, Н. Д. Степина, А. К. Хрипунов, Ф. А. Буффа, Е. И. Суворова, И. С. Занавескина, А. А. Ткаченко, С. В. Гладченко // *Кристаллография*, 2003. – Т. 48, № 5. – С. 813–820.
4. *Jurgen Einfeldt et al.* // *Cellulose*, 2002. – V. 9. – P. 225–234.
5. *Немухин, А. В.* Молекулы в матрицах и кластерах / А. В. Немухи // *Соросовский образовательный журнал*, 2000. – № 6. – С. 27–28.
6. *Halverstadt, J.* Solvent Polarization Error and its elimination in Calculating Dipole Moments / J. Halverstadt, W. Kumler. // *Journal of American Chemical Society*, 1942. – V. 64, № 12. – P. 2988–2992.
7. *Brown R. M. Jr.* // *J. Macromol. Sci. A.*, 1996. – V.33, № 10. – P. 1345.

ВОЗДЕЙСТВИЕ РАЗМОЛА НА СТРУКТУРУ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров, Россия

Д. А. Сухов, О. Ю. Деркачева, А. В. Федоров

Целью работы явилось изучение изменений надмолекулярной структуры целлюлозы в процессе механического размола волокон. Размол является одной из важных стадий бумажного производства и представляет со-

бой механическую обработку волокон. Известно, что этот энергозатратный процесс оказывает существенное влияние не только на их внешний вид, но и на структуру древесной целлюлозы. Несмотря на накопленный практический опыт, ряд проблем, таких как, например, нахождение оптимальных условий процесса, остаётся до конца нерешённым, что можно объяснить сложностью объекта и ограниченностью применяемых в ЦБП методов анализа.

Настоящая работа посвящена результатам исследования размолотых волокон методом инфракрасной Фурье-спектроскопии. Современный метод молекулярной спектроскопии благодаря высокой точности и чувствительности измерений открывает новые возможности для анализа физической структуры основного компонента волокон – целлюлозы.

Объектом исследования была беленая сульфатная хвойная целлюлоза. Были изучены четыре образца: исходный и три размолотых на дисковой мельнице фирмы Voith с продолжительностью воздействия, порядка, 300, 600 и 900 секунд.

Концентрация волокон в воде при размоле составляла 5%. При спектроскопическом анализе модификационно-фазового структурного состояния макромолекулярных цепей целлюлозных образцов была использована специальная компьютерная программа, позволяющая определять в образцах относительное содержание упорядоченных и неупорядоченных областей природной целлюлозы модификации ЦI и целлюлозы модификации ЦII. На соседней странице приведён рисунок, показывающий результаты эксперимента.

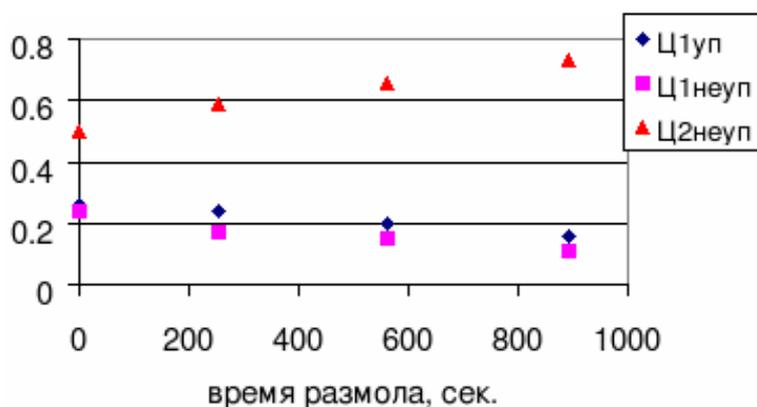
По вертикальной оси отложены значения относительного содержания целлюлозных компонентов, на горизонтальной – продолжительность процесса.

Точками, соответствующей формы, обозначены структурные характеристики волокон в исходном и размолотом состоянии.

Данные молекулярной спектроскопии показали, что исходные волокна содержат три целлюлозных компонента: упорядоченную целлюлозу ЦIуп с концентрацией 25 %, неупорядоченные области ЦIнеуп и ЦIIнеуп с концентрациями 25 и 50 %, соответственно. Таким образом, неразмолотые

волокна хвойной целлюлозы содержат лишь 25 % кристаллических областей. Что касается модификационного состояния целлюлозных волокон, то можно сказать, что образец наполовину ($\text{ЦШнеуп} = 50\%$) модификационно неоднороден.

При размоле, начиная с первой стадии, в волокнах наблюдалось снижение относительного содержания не только неупорядоченных, но и упорядоченных областей целлюлозы ЦШ, и увеличение относительного содержания компонента ЦШнеуп. Можно видеть, что эти изменения идут линейно со временем воздействия на волокно. То есть, основной тенденцией процесса является не просто аморфизация целлюлозы, а модификационно-фазовый переход части макромолекул природной целлюлозы в неупорядоченные области целлюлозы модификации ЦШ. Подобную конформацию макромолекулярных цепей имеет гидратцеллюлоза. Это можно объяснить тем, что размол вызывает механическую деструкцию части межцепных водородных связей макромолекул природной целлюлозы ЦШ и их перестройку в энергетически более выгодную систему внутримолекулярных водородных связей макромолекул ЦШ.



Изменение модификационно-фазового структурного состояния макромолекулярных цепей целлюлозного образца при размоле

Увеличение относительного содержания неупорядоченных областей ЦШнеуп при размоле приводит к повышению гидрофильности волокон и содержания прочносвязанной воды, что положительно влияет на бумагообразующие свойства. Так, физико-механические испытания отливок показали, что величина параметра индекс прочности образца из максимально размолотых, в рамках эксперимента, волокон почти в 4 раза выше параметра прочности отливки из исходных волокон.

Результаты работы показали, что при размоле происходят направленные изменения надмолекулярной структуры целлюлозных волокон. Выявлено, что уменьшение доли упорядоченной и неупорядоченной целлюлозы природной модификации и увеличение доли неупорядоченной целлюлозы ЦШ идет линейно со временем механического воздействия. Мы также утверждаем, что чисто механическое воздействие размалывающей гарнитуры на растительные волокна с изменением их формы и размеров может оказывать и коллоидно-химическое воздействие, проявляющееся в виде гидратации волокон. Приведён пример влияния процесса размол на взаимосвязь структуры и свойств целлюлозы.

ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕХНИЧЕСКУЮ ЦЕЛЛЮЛОЗУ

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров, Россия

Д. А. Сухов, О. Ю. Деркачева, А. В. Федоров

Перспективность использования ферментов при получении технической целлюлозы связывают с повышением эффективности процессов отбелки при снижении расхода дорогостоящих и экологически опасных отбеливающих химикатов. Считают, что при обработке ксиланазами разрушается часть расположенного на поверхности волокон ксилана, разрываются лигноуглеводные связи, что делает остаточный лигнин сульфатной целлюлозы более доступным для его последующего удаления. При этом дискуссионным остаётся вопрос о делигнифицирующей способности нового реагента.

Для изучения влияния стадии ферментной обработки на компоненты небеленого волокнистого полуфабриката был использован метод инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКФС). Известно, что этот неразрушающий метод не имеет себе равных при структурном анализе образцов с ма-

лым содержанием остаточного лигнина, так как его чувствительность позволяет регистрировать следовые его количества. Помимо лигнина, метод ИКФС контролировал возможные структурные изменения целлюлозы и содержания в волокнах прочносвязанной воды.

В качестве стандартных характеристик измерялись число Каппа, параметры белизны и вязкости.

Объектами исследования были исходные волокна сульфатной лиственной целлюлозы эвкалипта СФА_л и волокна после обработки ферментом ксиланаза (торговая марка PULPZYME) – стадия Ф, кислородом – стадия О, последовательного воздействия стадий Ф + О. Сразу можно сказать, что использованные виды обработок на относительное содержание упорядоченных областей полисахарида заметного влияния не оказывали.

Результаты работы даны в *табл.*

Характеристики образцов целлюлозы

Образец + обработка	Лигнин, %	Вода отн. ед.	Число Каппа	Белизна, %	Вязкость ед. изм.
	1	2	3	4	5
СФА _л	100	0,24	12,5	35,3	1062
СФА _л + Ф	64	0,17	11,2	36,0	1066
СФА _л + Ф + О	55	0,34	7,1	53,9	956
СФА _л + О	85	0,16	8,4	52,1	912

В столбце 1 приведены интенсивности полосы поглощения лигнина (в небелёном образце её интенсивность условно принята за 100 %). Можно видеть, что стадия ферментной обработки снизила содержание остаточного лигнина и прочносвязанной воды (столбец 2), примерно, на одну треть и практически не повлияла на параметры белизны и вязкости (столбцы 4 и 5). Следует отметить, что уменьшение величины числа Каппа, которое отождествляют с содержанием лигнина, составило лишь 10 % (столбец 3). Наблюдаемое расхождение в данных спектроскопического и химического методов оценки степени делигнификации объясняется возникновением в об-

разце при обработке Ф, структур, которые наряду с лигнином, могут взаимодействовать с используемым при анализе перманганатом калия и давать свой вклад в величину числа Каппа. Последующая обработка образца кислородом углубила делигнификацию до 55 %, повысила содержание в образце остаточной воды и белизну до 53,9 %.

Для выявления эффективности ферментной обработки в последней строчке таблицы для сравнения приведены данные по воздействию кислорода на тот же образец, но не подвергшийся предварительной обработке энзимом. Легко видеть, что стадия О снижает содержание остаточного лигнина только до 85 %, вязкость – до 912, а показатель белизны достигает 52,1 %. Таким образом, использование стадии ферментной обработки улучшает практически все показатели отбеливаемого полуфабриката.

Результаты работы показали универсальную и эффективную способность ферментной обработки делигнифицировать, а также повышать эффективность процессов делигнификации и белимости при последующих воздействиях отбельных реагентов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОМПОЗИЦИИ РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров, Россия

И. И. Осовская, О. С. Ростовцева, Е. В. Савина

Для герметизации строительных конструкций, работающих в условиях периодической и постоянной влажности, необходимы резиновые уплотнители, обладающие способностью расширяться в водной среде. Анализ литературы показал ограниченное применение резиновых уплотнителей для этой цели. В настоящее время для получения водорасширяющихся уплотнителей используют специальные гидрофильные добавки: олигомерные смолы, полиакрилаты, полиакрилвинилацетаты, поливиниловый

спирт, полиэтиленоксид, Na-КМЦ [1] и др. Однако при эксплуатации этих водонабухающих эластомеров уже в течение 10–90 суток до 70 % этих добавок (в частности, Na-КМЦ) вымывается водой, вследствие этого ухудшаются свойства уплотнительных изделий и загрязняются промышленные стоки. Это связано с высокой растворимостью в воде Na-КМЦ, которая достаточно легко и за короткое время экстрагируется из резин вплоть до полного вымывания. Следствием этого является постоянное ухудшение свойств набухших резин, что усложняет или делает невозможным их применение в качестве уплотнительных деталей.

Целью данной работы является поиск и разработка водорасширяющей добавки, способствующей одновременно увеличению гидрофильности и минимальной вымываемости. Для снижения вымываемости гидрофильного полимера в работе получены модифицированные формы промышленных образцов сульфатной и сульфитной целлюлозы.

В работе использован комплекс физико-химических и физико-механических методов анализа полученных образцов резины. Гидрофильные свойства оценивали измерением набухания в воде и снятием изотерм сорбции паров воды в широком интервале относительных давлений. Полученные экспериментальные данные показали, что при оптимальном соотношении компонентов каучука и модифицированной целлюлозы степень набухания достаточно высока и приближается к степени набухания каучука с Na-КМЦ. Все исследуемые опытные образцы из смеси каучука и модифицированной целлюлозы характеризуются абсолютно-низкой степенью вымывания водой гидрофильной добавки и физико-механическими показателями, отвечающим нормативным требованиям.

Таким образом, в работе показана возможность применения модифицированной целлюлозы в качестве водонабухающего компонента с лучшим комплексом свойств в сравнении с известными материалами.

Литература

1. Пат. США 4590227 Водонабухающая эластомерная композиция. МКИ C08L, 1/26, 3/04, 7/00, 9/00.

ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТОВ И ПАВ НА ОСТАТОЧНУЮ СМОЛИСТОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров, Россия

**Н. В. Солодуха, Р. А. Копнина, Л. А. Сопнева,
Е. Ю. Демьянцева, О. В. Смирнова**

В настоящее время одной из проблем в целлюлозно-бумажной промышленности являются смоляные затруднения. Существующие способы борьбы с вредными отложениями не решают проблемы смоляных затруднений полностью. Ферментативная обработка - это новый и перспективный подход к решению проблемы вредной смолы в целлюлозно-бумажном производстве. В работе исследовано влияние фермента липазы разных производителей на остаточную смолистость волокнистых полуфабрикатов. Были исследованы сульфитная хвойная целлюлоза, сульфатная лиственная целлюлоза и композиция для производства газетной бумаги, состоящая преимущественно из древесной массы. Результаты сравнительного анализа действия липазы на волокнистые полуфабрикаты показывают, что обработка липазой приводит к значительному снижению смолы в композиционном полуфабрикате по сравнению с сульфатной и сульфитной целлюлозами. Это связано с наибольшей доступностью компонентов смолы в механических массах и более низкой сорбционной способностью полуфабрикатов высокого выхода. Обнаружено более эффективное влияние липазы на смолу сульфитной целлюлозы по сравнению с сульфатной. Таким образом, для снижения содержания смолы в целлюлозных волокнистых полуфабрикатах может быть предложен фермент липаза, разрушающий жиры и ограничивающий таким образом возможность отложения вредной смолы.

В работе исследовано совместное влияние липазы и ПАВ на остаточную смолистость сульфатной лиственной целлюлозы. Показано разное воздействие ПАВ на активность фермента. Результат данного влияния зависит от типа и природы применяемого ПАВ.

ОЦЕНКА СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

С. Ю. Шибашова

В ходе работ, проводимых на кафедре ХТВМ ИГХТУ, показана перспективность использования низкочастотного ультразвукового поля в низкотемпературных процессах беления целлюлозосодержащих текстильных материалов. УФ-спектроскопия, электронная растровая микроскопия, аналитический и рентгеноструктурный анализ выбраны как наиболее результативные специализированные методы изучения структурных, физических и химических характеристик столь сложного и многокомпонентного природного биополимера каким является хлопок.

Изменение структуры поверхности волокон исследовали методом электронной растровой микроскопии. Поверхность хлопкового волокна, подвергаясь звуковому воздействию, обнаруживает неоднородность внешнего вида по сравнению с поверхностью исходного волокна. В некоторых местах поверхности волокна образуются щели, расположенные по направлению оси волокна и вид поверхности волокна подобен виду, который приобретают поверхности, подвергавшиеся травлению. Причиной таких дефектов поверхности волокна может быть не только прямое действие кавитации, создающее значительное внутреннее напряжение, достаточное для локального разрыва волокна и образования трещины, но и трение молекул воды о поверхность волокна в ходе передачи ультразвуковой энергии. Результаты исследования поверхности волокон показали, что после беления с ультразвуком волокно имеет поверхностные микродефекты, которые облегчают проникновение пероксидных растворов во внутренние области волокна, но не приводят к деструкции полимера.

Рентгенографический анализ использовался для исследования надмолекулярной структуры волокон хлопчатобумажной ткани. Количественный анализ показал, что параметры дифракции волокнами ткани в результате беления с применением ультразвука практически не изменяются. Не-

значительный рост интенсивности и интегральной величины рассеяния волокнами связан с удалением нанесенных и сопутствующих примесей ткани в процессе беления.

Химические превращения целлюлозы хлопка определяли по содержанию функциональных (альдегидных и карбоксильных) групп и окрашиванию волокна красителем – метиленовым голубым, степень деструкции волокна – по изменению степени полимеризации целлюлозы хлопка. Полученные данные по изменению содержания функциональных групп показали, что суммарное содержание альдегидных и карбоксильных групп целлюлозы в процессе ультразвукового беления ниже этих показателей, чем при классическом способе беления. Хлопковая составляющая хлопкополиэфирной ткани, отбеленного с использованием ультразвука окрашена метиленовым голубым менее интенсивно, чем у образца, отбеленного по классическому способу. Это свидетельствует о том, что целлюлоза волокна не претерпевает значительных химических превращений, что подтверждается данными по степени полимеризации целлюлозы хлопкового волокна.

Работа выполнена на базе НИИ термодинамики и кинетики химических процессов.

ТЕХНОЛОГИИ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ПЕРСУЛЬФАТ АММОНИЯ – ТИОМОЧЕВИНА НА ПРОЦЕСС ПЕЧАТАНИЯ ШЕРСТЯНЫХ И ШЕЛКОВЫХ ТКАНЕЙ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

Е. В. Кудрявцева, А. А. Буринская

В литературных источниках сведений об использовании окислительно-восстановительных систем для процессов печатания встречается очень мало и в большинстве случаев авторы предлагают использовать предварительную обработку текстильного материала перед печатанием восстановителем или окислителем. В то же время большой интерес представляют процессы печатания тканей с введением окислительно-восстановительных (редокс) систем непосредственно в печатную краску.

В данной работе проведены исследования влияния окислительно-восстановительной системы на процесс печатания шерстяной и шелковой тканей кислотными и активными красителями. Для осуществления процесса были использованы 5 марок красителей: кислотный синий 2К, кислотный зеленый Н2С, кислотный оранжевый светопрочный, активный ярко-красный 5С и активный ярко-фиолетовый 4КТ. В качестве окислителя использовался персульфат аммония (АПС), в качестве восстановителя – тиомочевина.

При предварительной обработке шерстяных и шелковых текстильных материалов в редокс-системах перед печатанием наблюдается увели-

чение интенсивности окраски напечатанных образцов следующими красителями: кислотными зеленым Н2С, синим 2К и активным ярко-фиолетовым 4КТ, которая характеризовалась функцией Гуревича - Кубелки - Мунка (ГКМ).

При последовательной обработке шерстяного субстрата сначала только в восстановителе, затем в окислителе также наблюдается увеличение интенсивности окраски образцов, напечатанных кислотными красителями зеленым Н2С и оранжевым светопрочным. Таким образом, установлено, что предварительная обработка способствует увеличению интенсивности окраски белковых материалов некоторыми красителями.

Поскольку предварительная обработка увеличивает технологический процесс и расход водных и энергетических ресурсов представлялось целесообразным исследовать влияние введения редокс-системы непосредственно в печатную краску. При этом определялось как оптимальное соотношение компонентов редокс-системы, так и их концентрация.

Установлено, что в случае использования кислотных красителей наблюдается увеличение интенсивности окраски образцов шерстяной и шелковой тканей, напечатанных с введением редокс-системы. Причем, с увеличением концентрации персульфата аммония с 0,5 до 1 % и тиомочевины с 1,5 до 3% в печатной краске интенсивность окраски возрастает значительно. В случае же использования активных красителей оптимальная концентрация составляет 0,5 % АПС и 1,5 % тиомочевины, при этом наблюдается значительное увеличение интенсивности окраски, характеризуемое функцией K/S.

Спектрофотометрическими исследованиями с использованием спектрофотометра ф. «Gretag Macbeth» определены спектральные и колористические характеристики напечатанных образцов. Цветовые характеристики исследованных образцов свидетельствуют о том, что использование редокс-системы в рекомендуемых пропорциях, при печатании не изменяет оттенок получаемых окрасок, отсутствие бато- и гипсохромных сдвигов максимумов на спектральных кривых свидетельствуют о сохранении хромофорной системы красителей.

Исследовано влияние введения в печатную краску комплексонов (трикол ТБ и рlехене SP) на качество напечатанных образцов. Установлено, что наличие комплексонов в печатной краске не только повышает интенсивность окраски напечатанных образцов, но и, в среднем, на 1 балл увеличивает прочность окраски к стирке.

Кроме того, по методу Гарриса и Смита было определено повреждение напечатанного шерстяного субстрата. Установлено, что образец шерстяной ткани, напечатанный с введением в печатную краску редокс-системы и комплексона, показал наименьшую потерю массы, что свидетельствует о более высокой сохранности субстрата по сравнению с предварительной обработкой его окислителем или восстановителем.

Можно сделать вывод, что при печати исследуемыми кислотными и активными красителями для повышения качества напечатанных образцов целесообразно вводить редокс-систему непосредственно в печатную краску с добавлением комплексонов.

ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТОВ НА УДАЛЕНИЕ ЖИРОВЫХ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ С ШЕРСТЯНЫХ ТКАНЕЙ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

Ю. А. Зимакова, А. А. Буринская

В последние годы в области производства текстильных материалов большая роль отводится биохимическим методам обработки, например очистке от естественных примесей, мягчению и полировке поверхности материала. В настоящее время остается актуальным вопрос интенсивного использования биотехнологических методов для целенаправленного совершенствования технологии отделки текстильных материалов. При этом в первую очередь нужно рассчитывать на использование ферментов, особенно в случае технологии отделки тканей из природных волокон.

Свойства бытовых жидких синтетических моющих средств (СМС) могут быть существенно улучшены с помощью добавления энзимов. Эти энзимы относятся к тому же типу, как и энзимы, используемые в порошковых СМС, например, протеазы и амилазы. Действие протеазы заключается в гидролизе белковых компонентов загрязнений, в результате чего образуются растворимые пептиды, которые легко удаляются СМС. Таким же образом действует амилаза, гидролизуя нерастворимые крахмальные материалы и липаза, деструктирующая триглицериды высших жирных кислот. Так как нерастворимые белки, крахмал, жиры способствуют сильной адгезии загрязнений на текстильном материале, удаление энзимами этих веществ повышает моющую способность СМС.

Цель нашего исследования заключалась в изучении влияния ферментов на процесс удаления водонерастворимых и водорастворимых загрязнений с поверхности шерстяных тканей. Для определения моющей способности применяют ткань, загрязненную на специальной установке чаем и загрязнителями, в состав которых входят: подсолнечное масло, ланолин, парфюмерное вазелиновое масло, сажа.

Загрязняемость волокнистых материалов обусловлена химической природой полимера, наличием на его поверхности каналов, чешуек, трещин, различных неровностей, в которых удерживаются частицы загрязнений. Это определяет специфический характер загрязняемости различных по природе и структуре текстильных материалов.

Качество удаляемых загрязнений характеризовалось коэффициентами отражения обработанных тканей и моющей способностью, которая определялась по формуле Менха-Кауфмана:

$$M_c = (R_v - R_3) / (R_n - R_3) * 100,$$

где R_v , R_3 , R_n – коэффициенты отражения соответственно вымытого (ранее загрязненного) образца, загрязненного и исходного (чистого образца).

В работе были использованы три ферментативных препарата: Савиназа 16L, Туре Ех; Савиназа/Термамил 4.8/12; Панкреатин.

В первой серии опытов было исследовано влияние концентраций различных ферментов на десорбцию водорастворимых загрязнений с поверхности шерстяных тканей. С этой целью проводили стирку загрязнен-

ных образцов в одинаковых условиях, при 50 °С в течение 30 мин. Концентрация ферментов варьировалась от 0,2 до 1,6 г/л.

Полученные результаты показали, что все 3 фермента при удалении загрязнений чаем с шерстяной ткани дали хороший моющий эффект. Оптимальной концентрацией для Савиназа/Термамил 4.8/12 является 0,8 г/л, моющая способность которого лучше, чем у других ферментов и составляет 85 %.

На следующем этапе исследований изучалось влияние ферментов на процесс удаления жировых загрязнений с поверхности шерстяных тканей. Качество удаления загрязнений также характеризовалось коэффициентом отражения обработанных тканей и моющей способностью.

В работе были использованы вышеназванные ферментативные препараты: Савиназа 16L, Туре Ех; Савиназа/Термамил 4.8/12; Панкреатин.

Концентрация ферментов варьировалась от 0,2 до 1,6 г/л. Стирку проводили по стандартному режиму при 50 °С в течение 30 мин.

Установлено, что панкреатин вносит существенный вклад в способность моющего средства удалять белковые пятна. С увеличением его концентрации моющий эффект значительно возрастает по сравнению с двумя другими ферментами, которые показывают почти одинаковые результаты без особых различий между собой. Максимальная моющая способность составила 98 %.

Энзимные жидкие СМС удобны для обработки сильных загрязнений. Эффект от использования энзимных препаратов в таких условиях особенно заметен. Приведенные выше исследования доказывают эффективность использования биопрепаратов при обработке шерстяных тканей. При использовании ферментов наблюдается увеличение моющей способности раствора. Необходимо тщательно подбирать состав жидкого СМС для достижения оптимального действия энзима в случае загрязнений различного характера как в процессах удаления пятен, так и при стирке текстильных изделий.

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ТЕКСТИЛЬНОЙ ПЕЧАТИ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

Р. Н. Целмс, В. А. Епишкина, А. М. Киселев

На основании анализа научно-технической информации установлена перспективность направления в совершенствовании процессов текстильной печати, основанного на использовании дисперсионных набухающих загустителей на базе карбоксилированных акриловых сополимеров.

В работе изучены коллоидно- и физико-химические свойства водных дисперсий синтетических латексов (поверхностное натяжение, размер глобул, агрегативная устойчивость) и на основании полученных результатов выявлена целесообразность применения латекса МН-10 со средней степенью карбоксилирования в процессах печатания текстильных материалов пигментами и активными красителями.

Проведено исследование реологических и печатных свойств загусток и печатных красок на основе латекса МН-10 с установлением особенностей механизма его загущения в щелочной среде. Определены закономерности влияния строения полимера, концентрации щелочного агента, присутствия электролитов на значения эффективной вязкости, динамической устойчивости и степени тиксотропного восстановления структуры разработанных загущающих систем. По показателям четкости контура рисунка, ровноты, интенсивности и прочности окрасок подтверждено высокое качество узорчатой расцветки целлюлозосодержащих тканей пигментами.

Предложены оптимизированные рецепты и режимы применения малокомпонентных бесформальдегидных пигментных композиций для печатания хлопчатобумажных и смешанных тканей.

Для печати активными красителями созданы композиционные загустители на основе натуральных (соли альгиновой кислоты) и синтетических (акриловые сополимеры) полимеров в оптимальном соотношении. Доказано высокое качество колористического оформления текстиля при их при-

менении. Отмечена возможность одновременного придания тканям свойств несминаемости.

Методом микрофотографирования доказано образование пленки акрилового сополимера вокруг целлюлозного волокна после печатания предлагаемыми составами. С использованием ИК-спектроскопии показано, что высокая прочность закрепления такой пленки обусловлена образованием химических связей между СООН-группами латекса и ОН-группами целлюлозного волокна. Отмечено, что в этом случае повышается прочность окраски и резко снижается десорбция активного красителя в процессе промывки напечатанной ткани.

Установлена более высокая эффективность термического способа фиксации красителя по сравнению с обработкой в среде влажного насыщенного пара. Определен характер изменения вязкости печатных красок при их хранении.

Даны рекомендации по реализации разработанных технологий печати на текстильных фирмах и предприятиях.

ФОРМИРОВАНИЕ РЕЛЬЕФНЫХ ПЕЧАТНЫХ РИСУНКОВ НА ТЕКСТИЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВЫДЕЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

К. В. Четвериков, Т. В. Ковалева, А. М. Киселев

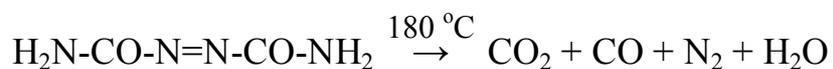
С целью расширения возможностей художественно-колористического оформления текстильных материалов и изделий проведены исследования, направленные на разработку способа рельефной печати, основанного на использовании специальных химических соединений, способного к выделению газов при высокой температуре.

Проведено теоретическое и экспериментальное обоснование целесообразности совмещения процессов пигментной и рельефной печати, вследствие возможности одновременного образования пленки, прочно удержи-

вающей частицы пигмента на волокнистом субстрате и эффективного выделения газов, придающих эффект объемности этой пленке, содержащей компонент способный к желатинизации в области температур 170–190 °С.

Реологические исследования позволили сделать вывод о том, что предлагаемые композиции для рельефной печати представляют собой неньютоновские псевдопластические жидкости с высокой степенью тиксотропного восстановления (80-85%) и кинетической устойчивости структуры в диапазоне градиентов скорости сдвига 1.5-1312 с⁻¹. Это обуславливает возможность формирования на текстильном материале рисунков с высокой четкостью контуров (Δl не более $0.2 \cdot 10^{-3}$ м).

Сравнительное изучение способности ряда химических веществ к газовыделению показало, что наиболее эффективно этот процесс протекает при применении азодикарбонамида, термическое разложение которого протекает с образованием нескольких газов



Показано, что регулирование высоты рельефного слоя рисунка на текстильном материале можно производить путем изменения концентрации азодикарбонамида или температуры термической обработки.

Степень интенсивности газовой выделению влияет на внешний вид поверхности объемного изображения. С целью его визуальной оценки предложена 5-ти бальная шкала, учитывающая соотношение между «кратерностью» и «гладкостью» поверхности рельефного рисунка.

Дана количественная оценка показателей качества рельефной печати по технологии плоской фотофильмпечати. Доказана возможность получения рельефных рисунков с заданной высотой слоя, высокой устойчивостью окрасок при сохранении мягкости напечатанного материала.

Разработанная технология узорчатой расцветки рекомендована для оформления изделий детского и спортивного ассортимента на печатном оборудовании с плоскими и ротационными сетчатыми шаблонами.

КРАШЕНИЕ СМЕСОВЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ И ПУТЕМ СИНТЕЗА АЗОКРАСИТЕЛЕЙ НА ВОЛОКНИСТОМ СУБСТРАТЕ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

Н. А. Иванов, Л. А. Ковжин, А. М. Киселев

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработаны принципиально новые технологии колорирования поликомпонентных текстильных материалов активными и синтезирующимися в волокнистом субстрате азокрасителями. Данные технологии позволяют повысить качество окрасок с расширением их цветовой гаммы, снизить расход и стоимость химических материалов, повысить экологическую безопасность процесса.

Для крашения смесовой пряжи из шерстяных и льняных волокон предложена композиция на основе активного дихлортриазинового красителя с оптимальной концентрацией бикарбоната натрия и нейтрального электролита, обуславливающей возможность получения равномерной окраски на волокнах различной природы. На примере гетеробифункциональных красителей (типа «Reactobond») доказана их перспективность для окрашивания смесовых материалов из кислых и щелочных ванн.

С использованием методов хроматографического и спектрофотометрического анализа исследован ряд моно- и бифункциональных активных красителей и определены условия получения глубокого черного цвета на поликомпонентном текстильном материале (шерсть – 40 %; вискозное волокно – 30 %; лен – 20 %; полиамидное волокно – 10 %). Однотонность окраски подтверждена визуальным наблюдением образцов в световой камере фирмы «Gretag Macbeth» (Швейцария) при использовании различных источников освещения (A, D₆₅ UV TL-84). Сравнение спектров отражения окрашенных образцов также не выявило существенных цветовых различий. Полученные окраски характеризуются максимальной устойчивостью к внешним воздействиям.

Теоретически обоснован и изучен процесс получения окрасок на смесовых текстильных материалах путем синтеза на полимерном субстрате ковалентнофиксирующихся моно и дисазокрасителей из ахроматических органических соединений (азосоставляющие: И-кислота; Гамма-кислота; Н-кислота, кислота Невиль-Винтера; нафтионовая кислота. Диазосоставляющая: ароматический амин в форме сернокислого эфира 4-β-оксиэтилсульфанил-2-аминоанизола, имеющего активный центр в виде β-оксиэтилсульфона, способного к образованию реакционно-активной группы $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ при нагревании в щелочной среде).

Установлено, что синтез моно- и дисазокрасителей на белковом и целлюлозном субстрате протекает без осложнений с образованием интенсивных, равномерных и устойчивых окрасок. Варьированием азосоставляющих можно существенно расширить цветовую гамму окрасок с получением различных, в том числе, сложных цветов с высокими колориметрическими характеристиками.

В работе исследована возможность и доказана целесообразность применения ароматического амина с винилсульфоновой группой для получения диазамина и его использования в процессе текстильной печати (по типу диазаминолов), а также для получения из него активной стойкой формы диазосоединений (диазолей). Установлено, что получение устойчивого состояния диазоля возможно путем его перевода в соль В-Ф-водородистой кислоты в присутствии стабилизатора фторбората цинка.

Лабораторные испытания показали, что полученные формы красителей позволяют обеспечить высокое качество узорчатой расцветки смесовых тканей.

Достаточно перспективной оказалась идея совмещения процесса колорирования активными красителями с синтезом азокрасителей из простых азогенов.

Как известно, колорирование смесовых текстильных материалов является сложной проблемой и все созданные способы крашения и печати при достаточно простом технологическом оформлении способствуют ее успешному решению.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ЭФФЕКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

А. Н. Аитова, Л. Жук, Н. В. Дашенко, А. А. Буринская

В отличие от традиционных жидкокристаллических плоских дисплеев, в которых используется просвет матрицы для формирования изображения, электрохромный дисплей формирует изображение в отраженном свете, как обычная бумага, и может показывать текст и графику достаточно долгое время. Принцип действия таких дисплеев основан на использовании электрохромного эффекта, который заключается в том, что некоторые вещества под действием электрического поля или при прохождении тока изменяют свой цвет [1].

Материалы, которые изменяют цвет при переходе заряда, называются электрохромными. Электрохромизм – обратимое изменение оптических свойств, которое может произойти, когда материал электрохимически окислен (потеря электронов) или восстановлен (прием электронов). Материалы рассматриваются как электрохромные, когда происходят видимые цветные изменения между прозрачным («обесцвеченным») состоянием и цветным или между двумя цветными состояниями. Если существует больше чем два состояния окисления-восстановления, электрохромный материал может показывать несколько цветов и являться полиэлектрохромным [2]. Целью исследования является измерение изменения цвета на электрохромных дисплеях на основе текстильных материалов под действием различного напряжения. В качестве электрохромного материала использовалась берлинская лазурь. Работа включала измерение изменения цветового периода берлинской лазури (берлинский желтый) при различных напряжениях.

В качестве текстильной подложки использовали полиэфирные нетканые материалы JA2b и JDGA-4DG с поверхностной плотностью 230 и 245 г/м² соответственно. Для улучшения пропитки нетканых материалов раствором берлинской желтой проводилась дополнительная гидрофилизация поверхности препаратом Hydroperm SRHA фирмы Clariant.

Интенсивный синий цвет гексацианоферрата железа, более известного как берлинская лазурь, обусловлен интервальным переносом электронов. Тонкие пленки берлинской лазури, как правило, образуются электрохимическим восстановлением растворов, содержащих железо (III) и гексацианоферрат (III) ионы [2].

Принцип действия электрохромных дисплеев основан на использовании электрохромного эффекта, который заключается в том, что некоторые вещества под действием электрического поля или при прохождении тока изменяют свой цвет. В качестве электрохромного вещества использовалась берлинская лазурь, пленка которой под напряжением 5В приобретает синий цвет. При перемене полярности напряжения пленка приобретает исходный цвет. Эти дисплеи потребляют небольшую мощность и обладают "памятью", т. е. сохраняют цветное изображение некоторое время без потребления мощности. Электрохромный дисплей состоит из двух оптически прозрачных электродов, на один из которых нанесен электрохромный слой, на другой слой, генерирующий ионы. Обязательным условием для таких дисплеев является наличие электролита между электродами, который может быть жидким, полимерным или твёрдым. При подаче напряжения на аноде генерируются положительно заряженные ионы, которые перемещаются в электрохромный слой. В результате катодной реакции электрохромный слой окрашивается, причем он принимает тем более тёмную окраску, чем дольше процесс или его интенсивность (приложенное напряжение). При изменении полярности происходят обратные процессы, приводящие к обесцвечиванию электрохромного слоя. При снятии питания с электродов, светомодулирующий слой остается окрашенным с такой интенсивностью, которая наблюдалась на момент снятия напряжения — в этом проявляется эффект памяти. В качестве основы дисплеев можно использовать практически любой материал — бумагу, ткань, пластик, стекло и др. Электрохромные дисплеи гибкие, тонкие, отлично читаются в ярком солнечном свете, не боятся резких перепадов температур и давлений, потребляют очень мало электроэнергии [1].

Проведенные исследования показали, что концентрация гидрофильного агента оказывает существенное влияние на изменение цвета. При

концентрации 25 г/л координаты цвета совпадают с цветом берлинской лазури при тестировании нетканого материала без гидрофилизирующей обработки. В диапазоне напряжений от 0.5 до 4.5 цвет дисплея не изменялся. Требуемый синий цвет получили при напряжении тока от 5 до 8 В в течение 40 с. Берлинская лазурь и берлинский желтый неустойчивые соединения, и со временем они окисляются, поэтому начальные измерения при напряжении, равном нулю, принимают различные значения.

Литература

1. URL: <http://podelki-na-video.ru/video/p6oZgvGuvx4> (дата обращения 04.05.12).

2. *Carlos Pinheiro, A. P.* Electrocolorimetry of electrochromic materials on flexible ITO electrodes // *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008. – P. 980–985.

БИОЦИДНАЯ ОТДЕЛКА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

¹Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

²Национальный центр химии, г. Любляна, Словения

Т. Ю. Дянкова¹, А. В. Трапезников¹, Н. С. Фёдорова²

Агрессивные воздействия окружающей среды (влаги, света, атмосферы, микроорганизмов) сокращают срок службы волокнистого полимерного материала, приводят к развитию микроорганизмов и грибков, которые в свою очередь вызывают кожные заболевания, снижают комфортность одежды. В этой связи представляет интерес защита текстильных материалов от воздействий природных факторов и придание требуемого уровня эргономических свойств, гигиенических, бактерицидных и фунгицидных.

Нами предложено использовать бетулин – продукт переработки древесины для биоцидной отделки природных и искусственных целлюлозных волокнистых материалов. Результатами проведенного исследования пока-

зано, что сумма тритерпеноидов из коры березы является эффективным бактериостатическим средством в отношении таких микроорганизмов как *Staphylococcus aureus*, *Bacillus antracoides*, *Escherichia coli* и *Salmonella typhimurium*, а также задерживает рост грибков дерматофитов *Candida albicans* и *Aspergillus niger*.

Сопротивляемость текстильного материала действию микроорганизмов оценивали почвенным методом (*EN ISO 11721-1*). Пробы испытуемого материала помещали в увлажненный биологически активный грунт (ТУ 0391-001-51540896-2002) и выдерживали в течение 1776 ч. Степень повреждения характеризовали величиной изменения во времени коэффициента отражения R обработанного дисперсией бетулина в органическом растворителе образца по сравнению с показателем для исходного необработанного волокнистого материала. Измерения проводили на фотометре «*Spekol 11*» при длине волны 457 нм. Изменение внешнего вида исследуемых объектов фиксировали при помощи фотосъемки в портативной камере «*The Judge II*» ф. «*Gretag MACBETH*» при равномерной освещенности, создаваемой флуоресцентным источником – *Ultralume 30 (U30) 3000 °K*.

На основе анализа данных о свойствах исходных и пропитанных растворами бетулина образцов с использованием различных растворителей до и после пребывания в почве показано, что пропитка препаратом улучшает сохранность текстильных материалов. Из всех испытанных образцов наибольшая устойчивость к повреждению наблюдается в случаях применения этанола и изопропанола (ИПС) в качестве растворителей. Быстрое разрушение отмечено для необработанных образцов тканей из вискозного и хлопкового волокон. Выдерживание в почве вискозных образцов в течение 700 ч. без обработки бетулином приводит к полному разрушению материала. Коэффициенты отражения, характеризующие степень повреждения исходных и обработанных хлопковых тканей, которые были выдержаны в почве в течение 60 суток, составляли соответственно 23,0 и 35,0 % в случае использования ИПС (36,4 % – перхлорэтилена). При пропитке растворами бетулина в этаноле в тех же условиях степень повреждения соответствовала значениям коэффициента отражения 32,8 %. Результаты исследований физико-механических свойств выдержанной в почве пряжи, выде-

ленной из ткани бязь до и после обработки раствором бетулина, показали, что отделка способствует сохранению прочности и эластичности волокна. Значение разрывной нагрузки обработанных в оптимальном режиме образцов в два раза превышает показатель не подвергнутой отделке пряжи; относительное удлинение при разрыве составляет соответственно 2,3 и 4,0 %.

Сопоставление термогравиметрических кривых показывает, что с увеличением концентрации биоцидного препарата в обрабатываемой ванне наблюдается повышение количества десорбированного бетулина в условиях плавного нагрева на воздухе (до 500 °С, $V_H = 5$ °С /мин.) с 2 % от массы волокна для образца, обработанного при концентрации 1,25 до 3,5 % – при концентрации 10 %. Характер полученной зависимости согласуется с данными по привесу волокна после обработки и изотермами сорбции бетулина из растворов в ИПС. Следует отметить, что обработка при высоких концентрациях бетулина в растворе способствует увеличению доли десорбированной влаги, что свидетельствует о повышении гидрофильности материала, улучшении его эргономических свойств. Наблюдаемое смещение экзотермических экстремумов на кривых энтальпии в области высоких температур может быть следствием связывания бетулина с целлюлозой физико-химическими взаимодействиями, определяющими субстантивные свойства биоцидного препарата. Это предположение подтверждается наблюдаемыми двумя стадиями сорбции на кинетических кривых выбирания бетулина из раствора при температуре кипения ИПС. Насыщение полимера молекулами биоцидного препарата на первой стадии, в течение первых 10 мин. обработки, позволило рекомендовать режимы отделки как по периодическому, так и по непрерывному способам.

Показана возможность повышения устойчивости биоцидной отделки к стирке при пропитке волокнистых материалов и изделий с использованием акрилового сополиконденсата. Технология апробирована в производственных условиях участка облагораживания текстильных изделий предприятия химической чистки.

ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТКАНЕЙ ИЗ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН

¹Национальный центр химии, г. Любляна, Словения

²Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

Н. С. Фёдорова¹, О. Ю. Баскова², Т. Ю. Дянкова², Е. С. Цобкалло²

Ткани из параарамидных волокон, сочетающие легкость, прочность, термостойкость, привлекают к себе внимание как сырье для создания широкого спектра изделий технического назначения, защитной одежды и интерьерного текстиля. Представляется перспективным их использование в качестве элементов конструкции костюмов для спорта и отдыха, защищающих от травматизма.

Исследование посвящено повышению уровня потребительских свойств арамидных тканей, прочности и износостойкости, путем пропитки составами на основе аминоформальдегидного предконденсата, синтетического акрилового каучука и желатина с последующей термической фиксацией под натяжением. Эксперименты проводили с двумя видами тканей, выработанными из некондиционных комплексных нитей СВМ, с поверхностной плотностью 131 и 216 г/м².

При проведении исследований применяли ДТА, ЯМР, тензометрию, методы нейросетевого (НС) моделирования технологических процессов и свойств волокнистых материалов, стандартные методы испытаний; установку для термической обработки образцов волокнистых материалов при заданном натяжении.

Проведенные исследования влияния ингредиентов состава обрабатываемой ванны на основные потребительские свойства позволили выявить значимые факторы и средства интенсификации процесса заключительной отделки тканей и изделий. Получены математические НС модели, с 95%-й вероятностью адекватно аппроксимирующие функции отклика по заданным критериям оптимизации (прочность на разрыв и раздир, относительное удлинение при разрыве, устойчивость к истиранию и привес ткани) с учетом термостойкости, эластичности и гигроскопичности материала. С

использованием программ НС моделирования выявлены компромиссные решения задачи создания рациональных технологий отделки в соответствии с уровнем требований к потребительским свойствам готовых изделий.

Для нахождения компромиссных условий обработки по пяти критериям эффективности использовали метод на основе искусственной НС с обратным распространением погрешности, в которой входной слой включает пять векторов, представляющих собой параметры от X_1 до X_5 с тридцатью двумя вариантами сочетания варьируемых пяти уровней, при этом вектор представляли в виде столбца в матрице планирования. Число векторов во входном и выходном слоях соответствовало числу независимых переменных. На обучающем этапе получали значения в выходном слое как можно более близкие к входным данным после прохождения через два скрытых слоя. Сигналы этих двух скрытых слоёв (H_1 , H_2) принимали, как две координаты для каждого входного объекта в двухмерной проекции в виде карты рельефа, отражающей уровни поверхности отклика. При этом в двух скрытых слоях для каждого входного объекта X_i преобразование в H_i , осуществляли по двум координатам $h_{i,1}$ и $h_{i,2}$. $h_i = \{h_{i,1}, h_{i,2}\}$. Таким образом каждый объект экстраполировали на диаграммы, в которых функция в координатах X_1 и X_2 преобразовывалась в цветные топографические контуры (более тёмный цвет соответствовал более высоким значениям отклика Y) и пространственное изображение $Y=f(X_1; X_2)$. Плоские диаграммы сканировали по всем критериям для нахождения компромиссного решения. Для реализации данного подхода нами исследованы 64 образца тканей. В каждом опыте производилась статистическая обработка результатов.

Применение НС моделирования показало возможность повышения износостойкости материала в 2,5–3 раза по сравнению с необработанной тканью.

Обработанная в оптимальных условиях ткань отличалась лучшими гигиеническими свойствами, повышением рН водных экстрактов волокна до значений нейтральной реакции. Введение желатина в обрабатываемую композицию способствовало ее стабилизации. Снижение массы арамидного материала за счет его гидрофобизации является дополнительным преимуществом предлагаемого метода отделки.

ВЛИЯНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОГО ВОЛОКНА

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

А. П. Михайловская, М. С. Серенко, М. В. Горюнова, А. М. Киселев

Для повышения эффективности крашения текстильных материалов из полиэфирных волокон используются интенсификаторы, которые способны к ослаблению связей между молекулярными цепями, увеличению набухания полимера и сольватированию молекул со сложноэфирными связями полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Нами установлено [1], что при крашении полиэфирных волокон целесообразно использовать четвертичные аммониевые соли хлорид триэтилбензиламмония (ХТЭБА) и бромид триметилцетиламмония. Их применение в условиях крашения при 98–100 °С в течение 40±5 мин позволяет получить на материале из полиэфирных волокон окраски дисперсными красителями с высокими показателями интенсивности, ровноты и прочности к физико-химическим воздействиям. В то же время многие вопросы относительно механизма интенсифицирующего действия четвертичных аммониевых солей в описанном технологическом процессе остаются неясными. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния четвертичных аммониевых солей на структуру полиэфирного волокна в процессе его окрашивания дисперсными красителями.

Для оценки состояния системы волокно – интенсификатор рассчитывали значения, характеризующие термодинамику сорбции четвертичных аммониевых солей ПЭТФ волокном из водных растворов. По полученным кривым равновесной сорбции определяли величину $-\Delta\mu^\circ$, которая количественно характеризует изменение стандартной свободной энергии при переходе одного моля вещества из стандартного состояния в растворе в подобное же состояние на волокне и является, таким образом, мерой «средства» вещества к волокну. Зависимости изменения стандартного химического средства БТМЦА и ХТЭБА к полиэфирному волокну в процессе

сорбции использовали для расчета величин теплового эффекта сорбции ΔH° и изменение энтропии ΔS° [2, 3].

Анализ полученных данных показал, что изменение энтропии в исследуемом процессе положительно ($\Delta S^\circ > 0$), что связано с увеличением подвижности молекул БТМЦА, ХТЭБА и макромолекул ПЭТФ в избыточном свободном объеме волокна в интервале температур 80–120 °С.

Очевидно, что обработка ПЭТФ волокна водными растворами четвертичных аммониевых солей при температуре выше 80 °С приводит к изменению надмолекулярной структуры волокнообразующего полимера с увеличением подвижности сегментов за счет колебательных и вращательных движений в аморфной фазе и дефектных областях кристаллической фазы. Сопоставление полос поглощения в ИК-спектрах в области 1445–1485 см^{-1} , обусловленных деформационными колебаниями групп $-\text{CH}_2-$, показало наличие различий в структуре исходного и обработанного водными растворами четвертичных аммониевых солей ПЭТФ волокна.

Количественный анализ влияния четвертичных аммониевых солей на надмолекулярную структуру ПЭТФ волокна осуществляли методом рассеяния рентгеновских лучей. Анализ рентгенодифрактограмм ПЭТФ волокон, обработанных в присутствии ХТЭБА или БТМЦА, свидетельствует о сохранении общего вида картины рассеяния рентгеновских лучей. А по показателю нормализованной интенсивности дифракции кристаллитными областями [4] установлено, что обработка водными растворами ХТЭБА и БТМЦА приводит к повышению степени кристалличности ПЭТФ волокон, до 38,3 и 39,5 %, соответственно. Значение степени кристалличности исходных полиэфирных волокон составляет 35,6 %. Данный факт свидетельствует об изменении надмолекулярной структуры в аморфных областях волокнообразующего полимера на основе ПЭТФ. Возможно, отчасти, это связано с химическим взаимодействием четвертичных аммониевых солей с олигомерами, способствуя их деструкции и переходу циклической в линейную форму подобно аммиаку.

Литература

1. Патент РФ № 2429321 Состав для крашения текстильных материалов из полиэфирных волокон / А. П. Михайловская, М. В. Горюнова, Е. Ю. Лозинская, А. М. Киселев – Бюл. 26. – Оpubл. 20.09.2011.

2. Мельников, Б. Н. Теоретические основы технологии крашения волокнистых / Б. Н. Мельников, И. Б. Блиничева. – М.: Легкая индустрия, 1978. – 304 с.

3. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с.

4. Завадский, А. Е. Рентгенографический метод определения кристалличности целлюлозных материалов различной анизотропии // Химические волокна, 2004. – № 6. – С. 28–32.

Авторы выражают благодарность д. т. н., вед. науч. сотр. Ивановского государственного химико-технологического университета А. Е. Завадскому за помощь в проведении и обсуждении результатов рентгеноструктурного анализа.

АЛЮМОСИЛИКАТЫ – ЭФФЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ШЕРСТИ

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

Е. Л. Владимирцева, Л. В. Шарнина, М. А. Вельбой

Работа продолжает серию исследований, направленных на изучение эффективности использования в отделочном производстве нетрадиционных для текстильной промышленности веществ и технологий, позволяющих комплексно модифицировать свойства материалов, снизить потребление дорогостоящих и опасных химикатов, уменьшить промышленные выбросы и сократить производственные расходы.

Природные шерстяные волокна, обладая целым комплексом положительных качеств, тем не менее, не лишены недостатков, основным из которых является низкая устойчивость к неблагоприятным внешним факторам.

В работе предлагается модификация свойств шерсти методом нанесения мелкодисперсной фракции порошков алюмосиликатов. Специфика строения шерстяного волокна, имеющего поверхностный чешуйчатый слой, амфотерный аминокислотный состав кератина, обуславливает возможность прочного закрепления на его поверхности наночастиц порошков, что создает условия для получения улучшенных потребительских свойств и оригинальных технологических эффектов.

Суть метода заключается в обработке волокна в водной дисперсии алюмосиликатов, в результате чего мельчайшие частицы порошка «захватываются» чешуйчатым слоем, внедряясь в его структуру.

В задачу исследования входил выбор оптимальных условий (природа и концентрация порошка, модуль ванны, температура и длительность обработки), обеспечивающих максимальную сорбцию при минимальном повреждении чешуйчатого слоя. Важность этого обусловлена тем, что обработка волокна в дисперсиях минералов, как установлено экспериментально, может сопровождаться поглощением нанодисперсии глин, а также истиранием самого волокна абразивными частицами, входящими в состав природных минералов.

Поглощение глин шерстью сопровождается изменением массы, цветовых характеристик и потребительских свойств волокна. Характер и направленность получаемых эффектов определяются природой глин, их гранулометрическим и химическим составами, наличием примесей обуславливающих цвет минералов.

Модификация шерстяного волокна заметно снижает свойлачиваемость шерсти, повышает устойчивость к действию микроорганизмов и УФ-излучения, шерсть приобретает способность окрашиваться хромовыми красителями без дополнительной стадии хромирования.

Работа выполнена на базе НИИ термодинамики и кинетики химических процессов.

МОДИФИКАЦИЯ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ ПЕРЕД КРАШЕНИЕМ АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

С. В. Смирнова

Шерсть является одним из наиболее ценных видов натуральных волокон, перерабатываемых мировой текстильной промышленностью. Большое значение при колорировании шерсти имеет подготовка волокна к процессу крашения, так как кутикулярный слой шерстяного волокна проявляет гидрофобные свойства, что затрудняет проникновение молекул красителя в кортекс. Одним из путей совершенствования технологии крашения шерстяного волокна является модифицирующая обработка кератина шерсти с целью придания ему способности более эффективно окрашиваться красителями различных классов. В последние годы значительно возрос интерес исследователей к физическим методам воздействия на текстильные материалы, в частности, к использованию низкотемпературной плазмы для увеличения доступной для молекул красителя поверхности шерстяного волокна.

Целью настоящей работы явилась разработка эффективной технологии крашения шерстяного волокна активными красителями для шерсти марки Дримарен W (производства ф. Clariant, Швейцария), основанной на модификации шерстяного волокна низкотемпературной плазмой перед крашением. Предварительная обработка шерстяного волокна проводилась в «Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов» в лаборатории ионно-плазменных процессов на лабораторной установке плазмохимической обработки в воздушной плазме тлеющего разряда переменного тока промышленной частоты (50 Гц) при плотности тока разряда 350 мА/см^2 , давлении газа 75 Па. Время обработки составляло от 30 до 120 с.

В работе спектрофотометрическим методом исследовано влияние условий проведения процесса крашения на кинетику выбирания шерстя-

ным волокном активных красителей Дримаренов W из красильных ванн. Выявлено, что модификация шерстяного волокна низкотемпературной плазмой перед крашением позволяет в несколько раз повысить скорость и степень выбирания исследованных красителей из красильной ванны. Проведена оценка эффективности модификации на колористические характеристики волокна, окрашенного исследованными активными красителями. Установлено, что интенсивность полученных окрасок предварительно подготовленного волокна значительно превышает значения показателя, полученного для волокна, окрашенного без подготовки. Показана хорошая равномерность полученных, при крашении активными красителями, окрасок и высокие показатели устойчивости окрасок к физико-химическим воздействиям. Кроме того, проведена оценка прочностных характеристик окрашенного полимера.

В результате проведенных исследований была разработана эффективная технология крашения шерстяного волокна активными красителями. Предварительная модификация поверхности шерсти с использованием низкотемпературной плазмы позволяет получить высокие колористические и прочностные характеристики окрасок и, одновременно, значительно уменьшить время крашения и повысить степень полезного использования красителя.

Работа выполнена на базе НИИ термодинамики и кинетики химических процессов.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРЕВА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПОЛЕ ТВЧ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ И ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ ОТДЕЛКИ

¹Ивановская государственная текстильная академия, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

О. Г. Циркина¹, М. Б. Ермолаев², А. Л. Никифоров²

Нами накоплена большая база данных по зависимости диэлектрических свойств целлюлозосодержащих тканей от условий их обработки в отделочном производстве. На наш взгляд, представляет значительный интерес целостный анализ полученного массива данных одной из основных диэлектрических характеристик – величины тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), и создание математических моделей, которые позволяли бы определять ее не экспериментальным, а расчётным путём, исходя из рецептуры технологических растворов.

При использовании микроволнового нагрева мощность, выделяющаяся в объеме материала, описывается формулой:

$$P = 5,55 \cdot 10^{-12} \cdot \text{tg}\delta \cdot \varepsilon \cdot E^2 \cdot f,$$

где P – мощность, выделяемая в единице объема материала [$\text{Вт}/\text{м}^3$];

$\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь;

ε – диэлектрическая проницаемость материала;

f – частота внешнего электромагнитного поля [Гц];

E – напряженность поля [В/м].

Универсальным критерием подобия нагрева полимерных материалов в поле ТВЧ является удельная мощность P , которая определяется набором показателей, зависящих от состава и концентрации компонентов технологических растворов. В состав водных растворов, применяемых для облагораживания текстильных материалов, входят различные электролиты, способные в значительной степени влиять на величину тангенса угла диэлектрических потерь – $\text{tg}\delta$ и диэлектрическую проницаемость материала – ε . Поэтому от их суммарной величины напрямую зависит и эффективность нагрева текстильного материала в ВЧ/СВЧ – поле.

В представленной работе мы проанализировали влияние множественных факторов, которые имеют место на этапах подготовки и заключительной отделки тканей, на эффективность диэлектрического нагрева полимерного материала, пропитанного соответствующими технологическими растворами.

Предложенные математические модели получены методом регрессионного анализа на основании статистического наблюдения за анализируемыми переменными ($tg\delta$). Ввиду того, что при реализации процессов отделочного производства используются технологические растворы различного химического состава, мы сочли целесообразным разработать индивидуальные математические модели изменения диэлектрических свойств материала для каждого этапа облагораживания тканей.

В процессе *мерсеризации* хлопчатобумажных тканей в качестве переменных, влияющих на величину $tg\delta$, были выбраны:

x_1 - частота внешнего электромагнитного поля, Гц;

x_2 – концентрация едкого натра, г/л;

x_3 – поверхностная плотность ткани, г/м²;

x_4 – толщина ткани, м,

при этом произведён обсчёт 50 измерений величины y ($tg\delta$) с учётом 4 указанных внешних факторов ($x_1 \dots x_4$). В результате нами было получено следующее уравнение множественной регрессии:

$$tg\delta = - 0,25 + 1,45 \cdot 10^{-9} x_1 + 1,3 \cdot 10^{-3} x_2 - 2,2 \cdot 10^{-4} x_3 + 516,1 x_4$$

Математическая модель *процесса пероксидного беления* построена нами с учётом основных компонентов белящего раствора, где:

x_1 - частота внешнего электромагнитного поля, Гц;

x_2 - концентрация пероксида водорода H_2O_2 (100%), г/л;

x_3 – концентрация щёлочи NaOH, г/л;

x_4 - концентрация силиката натрия Na_2SiO_3 , г/л;

x_5 – поверхностная плотность ткани, г/м²;

x_6 – толщина ткани, м.

Обсчёт произведён по 70 измерениям с учётом 6 указанных переменных. В результате получили уравнение вида:

$$tg\delta = - 0,25 + 8,6 \cdot 10^{-9} x_1 - 0,11 x_3 + 3,4 \cdot 10^{-2} x_4 + 3,2 \cdot 10^{-4} x_5 + 217,9 x_6$$

Множественный регрессионный анализ был также применён при статистической обработке данных, полученных для процессов *малосмисной отделки*, где в качестве объясняющих переменных выступали:

x_1 – частота внешнего электромагнитного поля, Гц;

x_2 – поверхностная плотность ткани, г/м²;

x_3 – толщина ткани, м;

x_4 – концентрация предконденсата терморезактивной смолы (ПТРС), г/л;

x_5 и x_6 – концентрации катализаторов, соответственно, MgCl₂ и CH₃COOH (30 %), г/л;

x_7 – концентрация мягчителя, г/л.

Произведён обсчёт 60 опытных данных с учётом 7 объясняющих переменных:

$$\begin{aligned} \text{tg}\delta = & - 0,194 + 3,19 \cdot 10^{-9} x_1 + 7,58 \cdot 10^{-4} x_2 - 8,45 \cdot 10^{-2} x_3 + 8,75 \cdot 10^{-4} x_4 - \\ & - 3,58 \cdot 10^{-3} x_5 - 2,5 \cdot 10^{-2} x_6 - 2,48 \cdot 10^{-3} x_7 \end{aligned}$$

Для всех представленных математических моделей произведена оценка показателей их качества и рассчитаны: коэффициенты детерминации R^2 , значения F -критерия Фишера и величины t -статистики. Полученные данные свидетельствуют о высоком качестве предложенных математических моделей.

Работа выполнена на базе НИИ термодинамики и кинетики химических процессов.

ВОССОЗДАНИЕ СТАРИННЫХ ЛЬНЯНЫХ ТКАНЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РУЧНОГО ТКАЧЕСТВА И ХИМИЧЕСКОГО ОТБЕЛИВАНИЯ

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

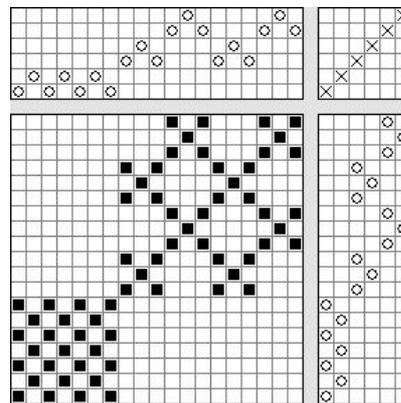
Н. Г. Колтышева¹, Е. В. Котова²

Одним из видов узорного ткачества в прошлом было ткачество «белым по белому», на таких тканях узор выделялся объемом и блеском на матовом фоне полотняного грунта. Большое значение для создания внешнего вида таких тканей имеет процесс беления льна. Белоснежные льняные ткани с блестящей тонкой сеткой узоров использовались для праздничных женских рубаш, праздничных обрядовых полотенец и столешников.

В настоящее время растет интерес к традиционной текстильной культуре. Необходимо создать научное описание структур исторических тканей, технологии их производства и отделки для их реконструкции в современных материалах. Мы представляем в этой работе пример научного анализа строения старинной льняной ткани и ее современную реконструкцию. На *рис. 1* показан внешний вид исторической ткани из Вологодской губернии, хранящейся в краеведческом музее города Приморска (Ленинградская область). Авторами был восстановлен мотивный патрон для этой ткани (*рис. 2*), и по нему получен полный заправочный рисунок (не приводим его ввиду большого размера).



**Рисунок 1. Музейная льняная
ткань**



**Рисунок 2. Мотивный патрон
раппорта узора**

На поверхности ткани на грунте полотняного переплетения, рассеивающего свет, лежат удлиненные прокидки по основе, дающие направленное отражение света, то есть блеск. На современном ручном ткацком станке, оборудованном 7 ремизками, было соткано полотенце по полученному заправочному рисунку. Материалом послужил костромской лен, используемый для производства льняного трикотажа. Для отбеливания готового изделия была применена химическая отбелка методом пероксидного отбеливания. В процессе беления разрушаются природные пигменты и удаляются спутники целлюлозы и частично – лигнин. При этом также изменяются физико-механические свойства ткани: возрастает плотность ткани и увеличивается рассеяние света на участках полотняного переплетения, а прокидки по основе параллелизуются и эффект блеска увеличивается. За счет усадки ткани узор становится более объемным. Внешний вид полученной ткани показан на *рис. 3*. Сравнивая ткани на *рис. 1* и *3*, можно убедиться в их структурной идентичности. В реконструированной ткани узор лучше виден, чем в историческом образце, и обладает выраженным блеском.

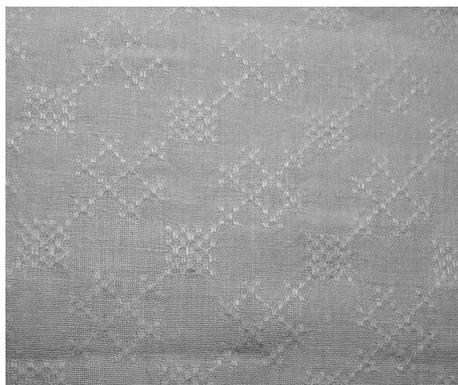


Рисунок 3. Современная реконструкция музейной ткани

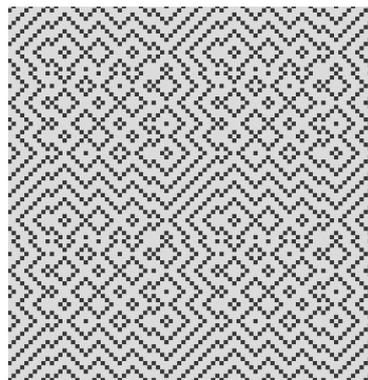


Рисунок 4. Мотивный патрон, полученный с помощью компьютерной программы

Пятиремизная техника широко применялась для ткачества льняных тканей в прошлом. Для тканей использовались традиционные узоры. В настоящее время разработана компьютерная программа для автоматической генерации узоров в пятиремизной технике [1]. С помощью этой программы получают набор схем узоров (мотивных патронов), из которых можно вы-

брать узоры, отвечающие современным эстетическим требованиям. Пример схемы узора, полученной с помощью этой программы, показан на *рис. 4*.

Традиционные льняные ткани воплощают многовековой народный опыт. Сохранение и развитие этого опыта на современной базе дает возможность создания новых материалов, отвечающих современным тенденциям моды и дизайна.

Литература

1. *Свидетельство* об официальной регистрации программы для ЭВМ №2000611232 Генерация ткацких переплетений / Н. Г. Колтышева, Н. Н. Труевцев, В. А. Мариев. – М., 2000.

РАЗРАБОТКА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОТДЕЛКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Алматинский технологический университет, Республика Казахстан

Б. Р. Таусарова, А. Ж. Кутжанова, А. Буркитбай, А. Б. Баданова

Непрерывное расширение областей практического применения водорастворимых полимеров в качестве высокоэффективных флокулянтов, структурообразователей и стабилизаторов коллоидных дисперсий, ионообменных материалов, специфических сорбентов, биологически активных препаратов, регуляторов роста растений, средств для пропитки бумаги и отделки текстильных материалов выдвигает перед наукой и промышленностью задачу значительного увеличения ассортимента растворимых полиэлектролитов с разнообразными эксплуатационными характеристиками. Разработка водорастворимых полимеров с различными функциональными группами с целью придания тканям малосминаемости, гидрофобности огнезащитности, антимикробных и ряда других свойств является актуальной задачей. Для заключительной отделки используют в основном коллоидные системы растительного происхождения; крахмал, производные целлюлозы, алкидные смолы, полиамиды, полиакриловые производные, дисперсии полиэфиров и полиуретанов. Однако недостатком их при-

менения является жесткость и неустойчивость образующейся на ткани водонепроницаемой пленки к мокрым обработкам, использование низкоэффективных и умеренно токсичных отделочных препаратов, отсутствие свойств негорючести, маслостойкости и грязеотталкивания, пожелтение при утюжке, недостаточная устойчивость при хранении.

Целью данной работы является создание новых водорастворимых полимеров и композиций для заключительной отделки хлопчатобумажной ткани с целью придания заданных потребительских свойств.

Разработаны новые полимерные аппрететы на основе диглицидилового эфира диоксидифенилпропана, мочевины и полиэтиленполиамина для придания хлопчатобумажным тканям свойств малосминаемости. Изучено влияние концентрации рабочего раствора, температуры и времени термообработки на малосминаемость ткани [1]. Показано, что обработка водными растворами полимера тканей, позволяет повысить устойчивость ткани к смятию, увеличивает показатели несминаемости в 1,5-2 раза. Максимально сохраняются гигиенические свойства, а также показатели износостойкости, коэффициент устойчивости к истиранию исходного образца составляет 1,2, у обработанного образца – 1,6; потеря массы обработанных образцов после первой стирки составляет 0 %, а после трехкратной стирки 0,3 % [2].

На основе поливинилового спирта, малеиновой и лимонной кислоты подобран состав для отделки хлопчатобумажной ткани. Установлено, что у образцов, обработанных данной композицией по сравнению с исходной тканью показатели несминаемости увеличивается в 1,7–2 раза. Прочность ткани на разрыв повышается в 1,1–1,5 раза [3].

Для гидрофобной отделки хлопчатобумажной ткани предложен толуилен-2,4-диизоцианат и поливиниловый спирт. Показано, что показатели гидрофобности у ткани, обработанной предлагаемым аппретом составляют более 200 мм вод. ст. Установлено, что способ гидрофобной отделки одновременно обеспечивает повышение прочности в 1,3–1,7 раза, а малосминаемости ткани в 1,9–2,2 раза [4].

Разработаны композиции на основе полиэтиленполиамина и гидрофосфата калия, ортофосфорной кислоты, диэтилфосфита для огнезащит-

ной отделки хлопчатобумажной ткани. Установлено, что длина обугленного участка у образцов обработанной ткани предложенной композицией по сравнению с исходной снижается в 4 раза [5]. Исследования показали, что воздухопроницаемость исходного образца ткани составил $110 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, а у образца, обработанного фосфорсодержащей композицией составил $105 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, а результаты стойкости к истиранию показали, что коэффициент устойчивости к истиранию после обработки не изменяется, коэффициент устойчивости к истиранию исходного образца и обработанного образца ткани составил 1,2.

Литература

1. *Инновационный патент № 21591* Состав на основе диглицидилового эфира для отделки хлопчатобумажных тканей / Б. Р. Таусарова, А. Ж. Кутжанова, Г. С. Абдрахманова, М. Т. Омирбекова. – Приоритет от 30.05.08, опубл. 14.08.09. – Бюл. № 8.

2. *Инновационный патент № 21473* Способ повышения несминаемости целлюлозного текстильного материала / Б. Р. Таусарова, А. Ж. Кутжанова, Д. Е. Оспанова, Ж. Н. Садуакасова. – Приоритет от 12.07.07, опубл. 15.07.09. – Бюл. № 7.

3. *Предпатент № 19458* Способ малосминаемой отделки целлюлозного текстильного материала / Б. Р. Таусарова, А. Ж. Кутжанова, А. Б. Буркитбай. – Приоритет 20.07.06, опубл. 15.05.08ю – Бюл. № 5. – 2 с.

4. *Инновационный патент № 21122* Способ гидрофобной отделки хлопчатобумажных текстильных материалов / Б. Р. Таусарова, А. Ж. Кутжанова, А. Б. Буркитбай. – Приоритет от 06.12.07, опубл. 15.04.09. – Бюл. № 4.

5. *Инновационный патент № 22700* Способ огнестойкой отделки целлюлозного текстильного материала / Б. Р. Таусарова, А. Ж. Кутжанова, Г. С. Абдрахманова. – опубл. 15.02.11. – Бюл. № 2.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К ПРОБЛЕМЕ ОСВЕТЛЕНИЯ ОТМОЧНО-ЗОЛЬНЫХ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ В КОЖУ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

Т. И. Маркова, В. П. Панов

Кожевенное производство по объему водопотребления на технологические нужды и, соответственно, по объему водоотведения занимает первое место среди отраслей легкой промышленности. Поскольку кожевенные заводы в России и за рубежом располагаются, как правило, вблизи водных объектов, используемых в качестве источников питьевой и промышленной воды, чрезвычайно важной проблемой остается обеспечение высокой степени очистки сточных вод для сохранения экосистем близлежащих водоемов. Анализ состава сточных вод отдельных стадий кожевенного производства показывает, что вместе со стоками дубильных стадий, отработанные растворы отмочно-зольного отделения являются источником 70 % всех загрязнений общего стока и 100 % загрязнений сульфидами. Специфика сбросов стадий отмоки и золениа предопределяет целесообразность локальной очистки стоков данных стадий. Сложность очистки отработанных растворов и промывных вод отмочно-зольных операций обусловлена высоким содержанием взвешенных веществ (15–30 г/дм³), рН более 12, наличием сульфидов и растворенных органических примесей. Применение широко используемых коагулянтов солей алюминия и железа даже при больших дозах малоэффективно и осложнено существенным превышением ПДК по металлам в очищенной воде.

Проведенные эксперименты по использованию в качестве коагулянтов сульфатов железа для осветления не дали положительных результатов, так как образовывается тонкодисперсная взвесь сульфидов. Соли алюминия не дают трудно растворимых сульфидов и могут использоваться в качестве коагулянта. Однако анализ осветленных щелочных растворов показал, что остаточное содержание алюминия достигает 100 мг/дм^3 (за счет образования растворимых алюминатов) при ПДК = $0,04 \text{ мг/дм}^3$. Загрязнение очищенной воды металлом приводит к необходимости решения новой проблемы – очистки от металла.

В литературе имеются отдельные ссылки на возможность использования в качестве коагулянта солей магния. ПДК магния в воде для рыбохозяйственных водоемов составляет 40 мг/дм^3 , то есть подобный коагулянт мало токсичен. Привлекательность солей магния заключается в их доступности и дешевизне. Однако литературные сведения о коагуляционных свойствах солей магния практически отсутствуют, что предопределило необходимость изучения коагуляционных свойств. Нами исследован процесс выделения взвешенных веществ методом коагуляции и флокуляции с использованием данного коагулянта. В щелочных средах хлорид магния проявляет коагуляционные свойства и позволяет выделить до 95 % взвешенных веществ. Использование MgCl_2 не приводит к переходу сульфидов в шлам. Установлено, что при дозах MgCl_2 $300\text{--}1000 \text{ мг/дм}^3$ и дозе флокулянта ПАА 2 мг/дм^3 , при содержании взвешенных веществ $\approx 10 \text{ г/дм}^3$ за 40 мин отстаивания происходит выделение взвешенных на 80–96 %. После уплотнения объем влажного шлама составляет 15–25 %. Если содержание взвешенных превышает 10 г/дм^3 , эффективность осветления можно повысить путем разбавления исходных стоков оборотными водами, а скорость осаждения шлама за счет введения в систему уплотнителя (например, тонко дисперсной окалины). Установлено, что при совместном введении коагулянта – флокулянта – уплотнителя время осаждения сокращается до 15–20 мин, а объем влажного шлама не превышает 15 %.

К достоинствам использования данного приема можно отнести предотвращение выделения сероводорода в газовую фазу, как это наблюдается в процессах очистки при снижении рН до 7-8. Выделенный шлам также не содержит токсичных сульфидов, что упрощает его утилизацию.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ИММОБИЛИЗОВАННОЙ МИКРОФЛОРОЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

¹ООО «Экология большого города», Россия

²ЗАО «Экопром», Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

А. А. Олейникова¹, Л. Ф. Суржко², И. И. Шамолина³

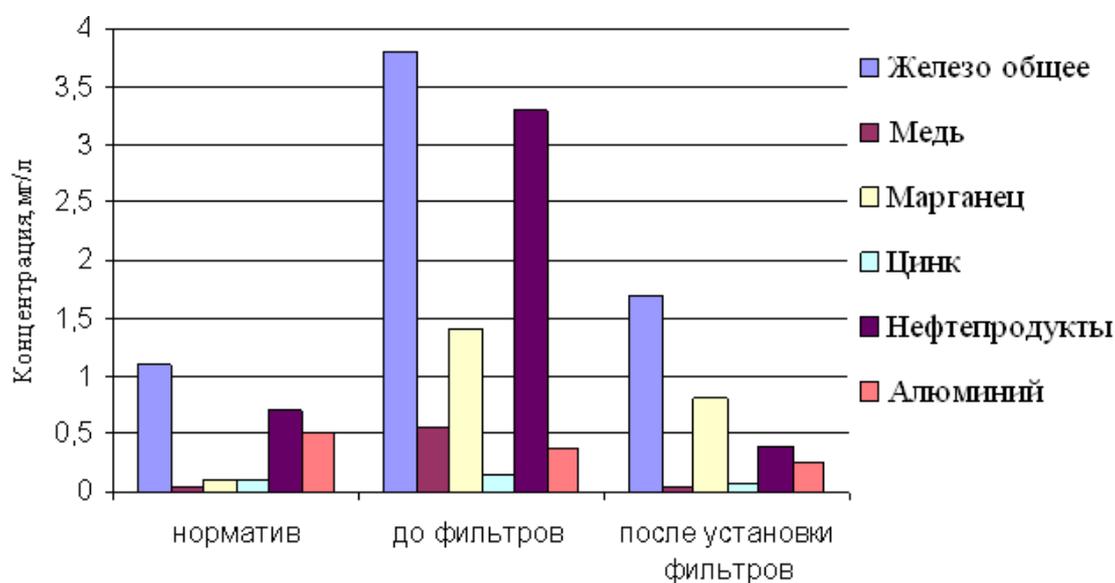
Полиэтилен – высокомолекулярное соединение, сфера его применения чрезвычайно широка. Полиэтилен используется в самых различных отраслях промышленности, сельского хозяйства, в быту. Это один из самых дешёвых полимеров и в мировом производстве полимерных пластиков занимает первое место.

Пористый полиэтилен высокого давления – молочно-прозрачный полимер – алифатический гидрокарбон с прямыми цепями. Химическая формула – $[-CH_2-CH_2-]_n$. Полимер легче воды (плотность 0,95–0,97 г/см³), нерастворим в большинстве органических растворителей, щелочах и слабых кислотах, гидрофобен, обладает большой механической прочностью. В полиэтилене отсутствуют вымываемые токсичные вещества, полиэтилен используется в медицине. Изложенное выше послужило основанием для выбора и изучения полиэтилена в качестве носителя иммобилизованной микрофлоры. Пористый полиэтилен содержит систему открытых взаимосвязанных пор с неупорядоченной пространственной структурой, около 50 % (по данным ртутной порометрии) и оптимальным (100–500 мкм) размером пустот. В любом образце не менее 85 % пор имеют диаметр свыше 150 мкм, что обеспечивает беспрепятственную иммобилизацию клеток микроорганизмов в полимер. Важной особенностью материалов из волокнисто-пористого полиэтилена является возможность их рециклинга – повторного использования и возможность комбинации с различными видами сорбционноактивных материалов. Для решения экологических проблем, в частности, очистки сточных вод, нами был использован волокнисто-пористый полиэтилен высокого давления для иммобилизации микроорганизмов и

микробных биопрепаратов. Был разработан биопрепарат из бактериальных штаммов *Micrococcus sp.* и *Bacillus sphaericus*, получивший рабочее название «Микобас». Носителем для биопрепарата являлись кассеты из волокнисто-пористого полиэтилена с сорбентом, которые пропитывались «Микобасом» – и содержали в среднем $3,0 \cdot 10^7$ жизнеспособных клеток/см².

Испытания биоматериала проводились на предприятии ЗАО «СПБВЕРГАЗ» (г. Санкт-Петербург) для очистки сточных ливневых вод. Кассеты устанавливали в ливневые колодцы.

Результаты проведённых химико-аналитических исследований сточной воды показали, что степень очистки воды достигает 87,9 % по нефтепродуктам и от 20 до 94 % по металлам (рис.).



Химико-аналитические исследования сточной воды

Длительная работа кассет без уменьшения степени очистки воды свидетельствует об участии иммобилизованных микроорганизмов в деструкции загрязнения. Результаты микробиологического анализа показали, что численность иммобилизованной на кассете микрофлоры за первый месяц ее работы увеличилась и составила до $9 \cdot 10^8$ КОЕ/г носителя.

Таким образом, показана возможность и эффективность осуществления очистки ливневых сточных вод с помощью кассет из волокнисто-пористого полиэтилена с иммобилизованными клетками данного биопрепарата.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ВОЛОКНИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

А. Д. Завертайло, М. Н. Курьяков, С. В. Петров

Одним из перспективных способов нейтрализации токсичных загрязнителей (например, сульфидов, сульфитов, СПАВ, фенолов, красителей и любых других, растворимых в воде и способных к комплексообразованию с ионами переходных металлов) в сточных водах является окислительная деструкция их на гетерогенных катализаторах с использованием достаточно дешёвых и доступных окислителей: кислорода воздуха, пероксида водорода, озона, гипохлоритов и т. п.

Эффективными в этой области являются катализаторы – комплексные соединения ионов переходных металлов с разнообразными кислород и азот содержащими органическими лигандами.

Особые преимущества имеют катализаторы в волокнистой форме в силу высокой внешней поверхности, доступности каталитических центров, малых внутридиффузионных сопротивлений. Кроме того, волокна прочны, относительно дешёвы, доступны, легко перерабатываются в тканые, трикотажные, нетканые формы, способные служить контактными элементами и носителями каталитических свойств.

Ранее, нами были созданы такие катализаторы, связанные трикотажным способом из полипропиленовой мононити, придающей материалу упругую объёмную форму и модифицированных комплексных полиакрилонитрильных нитей. Химическая модификация заключалась в обработке волокна аминами, гидроксилaminaми, гидразином с целью введения в структуру полиакрилонитрила групп, способных прочно связывать ионы переходных металлов по механизму соле- и комплексообразования, с дальнейшим введением иона требуемого металла.

Такие материалы могут быть применены для окисления сульфидов сточных водах кислородом воздуха, окисления пероксидом водорода красителей, фенолов, неионогенных ПАВ, причём было выяснено, что реакции идут с большой скоростью и приводят к глубокой деструкции даже таких устойчивых образований, как бензольные ядра антрахиноновых красителей до низкомолекулярных и нетоксичных продуктов – органических кислот, углекислого газа и воды.

Главными недостатками полученных катализаторов были: многостадийность процесса синтеза, необходимость использования для их приготовления дорогих и токсичных реактивов в количествах многократно превышающих стехиометрическую потребность, недостаточно высокие механические свойства, связанные со значительной потерей исходной прочности и сильной усадкой в процессе химической обработки волокон, недостаточно высокая прочность закрепления металла на волокне и связанный с этим малый срок службы таких катализаторов, особенно в условиях щелочных и кислых сред или наличия мощных комплексообразователей, растворённых в сточной воде (сульфиды, аминосоединения, органические кислоты и др.)

Тем не менее, проведённые исследования позволили разработать общие и универсальные принципы введения комплексообразующих групп в структуру полиакрилонитрила и способы управления этими процессами – скорости химической модификации, желательной глубины превращения. Это сделало возможным осознанный выбор комплексообразователя, наиболее пригодного для связывания того или иного металла переходной валентности и плавной регулировки свойств готового катализатора.

Наиболее удобным, оказался способ введения переходных металлов (никеля, железа, кобальта) в одну стадию из водного раствора, содержащего комплекс металла переменной валентности с азот- и кислородсодержащими лигандами и дополнительными сшивающими реагентами (гидроксиламин, гидразин и т.п.). При проведении процесса в автоклаве при повышенных температурах, оказалось возможным проводить модификацию в условиях малого количества реагентов, при котором в реакцию вступают лишь поверхностные слои полиакрилонитрильных волокон, что вполне достаточно для придания им каталитической активности. Внутренние слои не затрагиваются какими либо химическими и структурными превраще-

ниями, что оставляет прочность волокон на уровне исходных, отсутствие усадки. Кроме того, в подобных условиях минимизируются затраты на модифицирующие реагенты, химические препараты полностью расходуются на синтез и не уходят со сточными и промывными водами в процессе синтеза. Наши опыты показали, что при использовании в качестве лигандов полимерных аминсоединений – полиэтиленполиаминов (ПЭП) достигается настолько высокая прочность закрепления металла, что даже при наличии в растворе высоких содержаний сульфидов или других мощных комплексообразователей не происходит заметной потери металла в волокнах на протяжении нескольких месяцев исследования образцов.

Полученные образцы оказались хорошими катализаторами окисления сульфидов кислородом воздуха. Продуктами окисления являются в основном сульфаты, с малым количеством тиосульфатов, то есть токсичность сульфидных растворов в процессе обработки снижалась в тысячи раз.

ДЕСТРУКЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ

Санкт-Петербургский государственный университета технологии и дизайна, Россия

Н. П. Цежева, П. П. Власов

Текстильная промышленность занимает шестое место среди других отраслей промышленности как по объёму потребляемой свежей воды, так и по объёму сточных вод. Водопотребление на 1 т продукции составляет около 200–220 м³.

В отработанных растворах и промывных водах помимо применяемых красителей (25-50 мг/л) могут содержаться серная и уксусная кислоты, поверхностно-активные вещества (ПАВ) в количестве 40-80 мг/л, хром-пик, ацетат и сульфат натрия, закрепители, поваренная соль, формалин и прочие реагенты. Сточные воды текстильной промышленности являются биологически трудно окисляемыми из-за наличия красителей и ПАВ [1].

Присутствующие в окрашенных стоках ПАВ, обладая специфическими физико-химическими способностями к пенообразованию, эмульгированию, солюбилизации, наносят огромный ущерб водоемам. В пене на поверхности водоема концентрируются как ПАВ, так и другие органические соединения, а также микроорганизмы, в том числе патогенные, что создает эпидемиологическую угрозу населению. ПАВ за счет синергетического эффекта усиливают токсичность других веществ, присутствующих в воде [2].

Наиболее прогрессивным редокс-методом является окисление озоном. С помощью этого метода можно очищать сточные воды от красителей, ПАВ, нефтепродуктов, сероводорода, фенолов, мочевины, канцерогенных ароматических углеводов. При обработке воды озоном происходит разложение указанных соединений [3].

Опыты с неололом (АФ 9-8) концентрации 15–75 мг/л и с синтанолом (ДС-10) 10-40 мг/л проводили при удельном расходе озонкислородной смеси $0,13 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \text{ ч})$, концентрации озона 0,3 % об. в диапазоне температур 20–50 °С. Отбор проб производили через 5, 10, 15, 30 мин.

При обработке неолола концентрации 15 мг/л воздухом через 5, 10, 15, 30 мин степень окисления при температуре 20 °С составила соответственно 2, 11, 14, 17 %. Увеличение концентрации раствора неолола от 15 до 75 мг/л при обработке воздухом не приводило к существенным изменениям степени окисления НПАВ (увеличение составляло 1–3 % абс.).

Деструкция неолола концентрации 15, 55, 75 мг/л озono-воздушной смесью по сравнению с обработкой воздухом способствовало существенному увеличению степени окисления. Так, при содержании неолола 15 мг/л через 30 мин степень окисления НПАВ озono-воздушной смесью, по сравнению с воздухом, увеличивалась от 17 до 79 %. При этом повышение содержания неолола в растворе приводило к снижению степени окисления за 30 минут обработки озono-воздушной смесью. Так, при концентрации неолола 15, 30, 55 и 75 мг/л степень окисления составляла 79, 75, 64 и 62 % соответственно. Однако, при этом удельный расход озона на единицу неолола ($\text{мг О}_3/\text{мг ПАВ}$) с повышением концентрации от 15 до 75 мг/л уменьшался в 4 раза.

Подкисление (до $\text{pH} = 2-3$) или подщелачивание (до $\text{pH} = 10-11$) исходного раствора неолола за счет введения серной кислоты или гидроксида натрия способствовало повышению степени окислительной деструкции ПАВ.

Так, при 30 минутной экспозиции в кислых растворах степень окислительной деструкции неанола озono-воздушной смесью возрастала в среднем на 10 % абс., а в щелочных растворах в среднем увеличивалась в 1,2 раза.

Введение гомогенного катализатора (ионов железа) в количестве 3 ммоль/л в раствор неанола позволяло увеличить степень окисления примерно на 6 % абс. Введение больших количеств железа (6–9 ммоль/л) приводило к возрастанию степени хемодеструкции неанола до 84–94 % при обработке в течение 30 мин.

Повышение температуры раствора неанола 25 мг/л от 20 до 80 °С приводило к увеличению степени окисления неанола в 1,2 раза.

Повышение содержания синтанола в растворе в пределах 10–40 мг/л приводило к снижению его степени окисления. При 30 минутной обработке озono-воздушной смесью растворов синтанола концентрации 10, 20, 30 и 40 мг/л степень окисления составляла 66, 78, 48 и 47 % соответственно. Однако, при этом удельный расход озона на единицу синтанола (мг О₃/мг ПАВ) с повышением концентрации от 10 до 40 мг/л уменьшался в 2,5 раза.

Подкисление (до рН =2-3) или подщелачивание (до рН=10-11) исходного раствора синтанола за счет введения серной кислоты или гидроксида натрия способствовало повышению степени окислительной деструкции ПАВ. Так, при 30 минутной экспозиции в кислых растворах, содержащих 1–10 ммоль/л серной кислоты, степень окисления синтанола возрастала на 18 % абс., а в щелочных растворах увеличивалась в 2 раза.

Введение гомогенного катализатора (ионов железа) в количестве от 1 до 9 ммоль/л в раствор синтанола позволяло увеличить в степень деструкции примерно на 13 % абс.

Повышение температуры от 20 до 80 °С приводило к увеличению степени окисления синтанола в 1,6 раза.

Литература

1. *Васильев, Г. В.* Водное хозяйство и очистка сточных вод предприятий текстильной промышленности / Г. В. Васильев, Ю. М. Ласков, Е. Г. Васильев. – М.: Легкая индустрия, 1976. – 224 с.

2. Яковлев, С. В. Очистка производственных сточных вод / С. В. Яковлев, Я. А. Карелин, Ю. М. Ласков, Ю. В. Воронов; под ред. С. В. Яковлев. – М.: Стройиздат, 1985. – 230 с.

5. Кожин, В. Ф. Озонирование воды / В. Ф. Кожин, И. В. Кожин. – М.: Стройиздат, 1974. – 158 с.

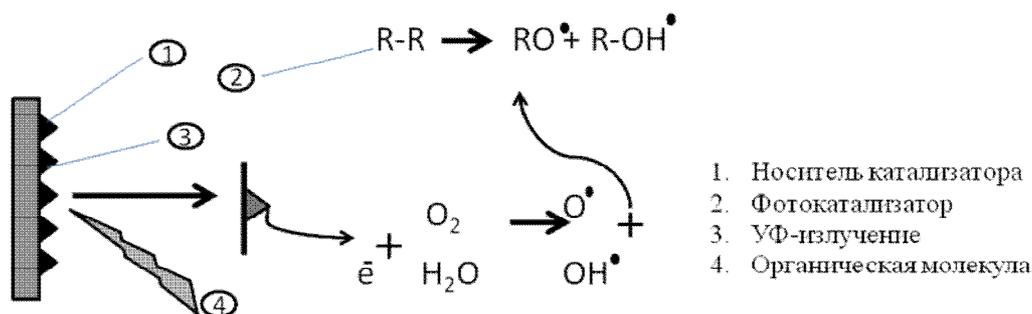
ДИОКСИД ТИТАНА В ПРОЦЕССАХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛЮАНТОВ И МИКРООРГАНИЗМОВ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

И. О. Цыбук, А. А. Лысенко

Очистка воздуха и сточных вод от различных поллюантов, выбрасываемых промышленными предприятиями, является актуальной задачей [1].

Одним из методов очистки воды и воздуха является фотокаталитическое окисление [2]. Процесс фотокатализа основан на поглощении фотокатализатором светового излучения, энергия которого намного больше ширины запрещенной зоны фотокатализатора. Схема фотокаталитического окисления молекулы представлена на *рис.*



Принцип работы фотокатализатора и окисления органических молекул

При облучении фотокатализатора ультрафиолетом в нём образуются электроны. При их взаимодействии с кислородом и водой воздуха образуются свободные радикалы. Эти радикалы активируют окислительные реакции с органическими поллюантами. Продуктами окисления органических соединений, в основном являются CO_2 , вода и мало полярные молекулы.

Наибольший интерес имеет применение в процессах фотокатализа наноразмерных частиц TiO_2 , так как диоксид титана отличается высокой фоточувствительностью и обладает приемлемой шириной запрещенной зоны. Количество энергии необходимое для активации диоксида титана будет соответствовать излучению с длиной волны менее 380 нм. Диоксид титана также является химически и биологически инертным и имеет низкую стоимость [3]. Бактерицидное воздействие TiO_2 было исследовано на многих опасных бактериях и вирусах, известных в больничной практике [4]. Сгенерированные радикалы вызывают процесс повреждения клетки в результате окисления, и клетка погибает. В настоящее время на кафедре НВКМ ведутся исследования в области применения светоизлучающих оптоволоконных тканей покрытых диоксидом титана для очистки воды от красителей. В данных исследованиях оптоволоконная ткань, подключённая к УФ светодиоду, является источником УФ излучения. Разработано несколько конструкций реакторов, и проведена серия постановочных опытов (совместно с французскими партнёрами), показывающих эффективность данного метода.

Литература

1. *Онищенко, Г. Г.* Гигиенические задачи в обеспечении санитарно-эпидемиологического благополучия населения / Г. Г. Онищенко // Гигиена и санитария, 1999. – №1. – С. 3–8.
2. *Савин, Е. Н.* Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха / Е. Н. Савин // Соровский образовательный журнал, 2000. – Т. 6, № 11. – С. 52–56.
3. *Heintz, O.* Comparison of the degradation of benzamide and acetic acid on different TiO_2 photocatalysts / O. Heintz, D. Robert, J. V. Weber // J. Photochem. Photobiol. A Chem., 2000. – Vol. 135. – P. 77–80.
4. *Ibanez, J. A.* Photocatalytic bactericidal effect of TiO_2 on *Enterobacter cloacae*: Comparative study with other / J. A. Ibanez, M. I. Litter, R. A. Pizarro // J. Photochem. Photobiol. A Chem., 2003. – Vol. 157. – P. 81–85.
5. *Цыбук, И. О.* Оптоволокно – светопроводящий композиционный материал / И. О. Цыбук // Композитный мир, 2012. – № 2. – С. 14–17.

МЕТОД УЧЕТА ВЛИЯНИЯ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ В КОНДУКТОМЕТРИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

¹Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

²ЗАО «Новбытхим», Россия

Ю. Э. Зевацкий¹, А. В. Селитреников²

Известно, что удельная проводимость очищенной воды, используемой в кондуктометрии водных растворов, обусловлена в основном примесью угольной кислоты. Последняя образуется при поглощении водой углекислого газа из воздуха, причем даже в специальных условиях весьма сложно поддерживать концентрацию CO_2 ниже 10^{-6} М (соответствует проводимости 0.2 мкСм/см, рН \sim 6.3). В результате конкурирующих равновесий происходят значительные изменения концентраций прототропных форм для кислот и оснований сравнимых по силе и слабее угольной ($\text{p}K_a > 6$, $\text{p}K_b > 6$), что приводит к искажению данных, ограничению области рабочих концентраций для таких веществ [1].

Мы предлагаем метод обработки данных, который учитывает упомянутые выше процессы и позволяет определить не только константу ионизации K_a ($K_{\text{ВН}^+}$) и ионную проводимость λ_{A^-} ($\lambda_{\text{ВН}^+}$) для исследуемого вещества, но и среднюю концентрацию углекислого газа X . Необходимым условием является поддержание постоянного (квазиравновесного) содержания CO_2 в растворах в течение всей кондуктометрической серии, что достигается изоляцией растворов от воздуха, последовательным разбавлением свежеочищенной водой, быстрым проведением серии. Экспериментальные значения удельной проводимости растворов слабого электролита L_i , соответствующие его концентрациям c_i обрабатывали следующим образом.

С помощью уравнений материального баланса и условия электронейтральности раствора его удельная проводимость выражали в виде функции $L(c, Z)$. Причем функцию Z определяли как $Z=f(K_a, \lambda_{\text{A}^-}, X)$ для одноосновной кислоты HA , $Z=f(K_{\text{ВН}^+}, \lambda_{\text{ВН}^+}, X)$ для сопряженной кислоты ВН^+ , $Z=f(K_{a1}, K_{a2}, \lambda_{\text{НА}^-}, \lambda_{\text{A}^{2-}}, X)$ для двухосновной кислоты H_2A .

Далее проводили поиск минимума суммы квадратов относительных отклонений:

$$S = \sum_i \left(\frac{L_i - L(c_i, Z)}{L_i} \right)^2$$

либо путем численного решения системы условий вида

$$\frac{\partial S}{\partial Z} = 2 \sum_i \frac{L(c_i, Z) - L_i}{L_i^2} \cdot \frac{\partial L(c_i, Z)}{\partial Z} = 0,$$

либо используя другие численные методы минимизации функции S . Начальные приближения для констант ионизации K и ионных проводимостей λ выбирали исходя из известных значений для родственных соединений, а для средней концентрации углекислого газа X – по данным об удельной проводимости воды.

Таким образом были получены данные о проводимости слабых электролитов в недоступной ранее из-за маскирующего влияния CO_2 области концентраций от 10^{-7} М до 10^{-5} М. В этом диапазоне концентраций влияние второй константы ионизации такого же порядка величины ($\text{p}K_{a2} \sim 6$) на проводимость раствора максимально, что позволило для некоторых двухосновных кислот определить обе константы по данным одной кондуктометрической серии.

Метод может быть полезен для количественного определения кислот и оснований в концентрациях порядка 10^{-5} М, при этом не обязательно наличие линейных участков кондуктограмм, необходимых в традиционных методиках кондуктометрического титрования [2].

Также возможно использование метода для учета влияния других трудно-удаляемых примесей (например, влияния следов воды на протолитические равновесия в неводных растворах) в том случае если вклад примеси в удельную проводимость раствора можно явно или неявно выразить через соответствующие константы.

Литература

1. Альберт, А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – М.: Химия, 1964. – 180 с.
2. Худякова, Т. А. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа / Т. А. Худякова, А. П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – 304 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ СЛАБЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

Е. В. Демидов, Ю. Э. Зевацкий, Н. П. Новоселов, С. С. Лысова

В работе исследованы бинарные водные системы двумя традиционными методами (спектрофотометрическим и кондуктометрическим), а также методом, который ранее не был использован для исследования протолитических равновесий – денсиметрией.

Предложена процедура определения значений pK_a , для которой необходимы только данные концентрационной зависимости оптической плотности растворов исследуемых слабых электролитов, используя безбуферный спектрофотометрический «метод разбавления», в котором pH среды создается самой изучаемой кислотой. Метод использует уравнение для расчета оптической плотности i -го раствора D_i^{calc} исследуемой кислоты с молярной концентрацией C_i до 10^{-3} моль/л, которое получено из закона Бугера-Ламберта-Бэра и закона разбавления Оствальда:

$$D_i^{calc} = l \cdot \left[\left(\frac{1}{2} K_a (\epsilon_{A^-} - \epsilon_{AH}) \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4C_i}{K_a}} - 1 \right) \right) + \epsilon_{AH} C_i \right]$$

где l – длина кюветы; K_a – константа ионизации слабой кислоты; ϵ_{A^-} – коэффициент экстинкции иона, ϵ_{AH} – коэффициент экстинкции нейтральной молекулы. Для нахождения неизвестных параметров ϵ_{A^-} , ϵ_{AH} и K_a проводили минимизацию суммы квадратов абсолютных отклонений расчетных значений D_i^{calc} от соответствующих им экспериментальных значений D_i^{ex} , используя метод наименьших квадратов. Примечательным является то, что метод не требует определения значений экстинкций крайних прототропных форм и измерения кислотности среды, что значительно сокращает время проведения спектрофотометрических измерений.

Для кондуктометрических измерений предложена процедура обработки данных концентрационной зависимости электропроводности растворов слабых электролитов, основанная на законе разбавления Оствальда,

уравнении Аррениуса и учете проводимости воды за счет ее автопротолиза. Метод использует уравнение для расчета удельной молярной электропроводности Λ_i^{calc} i -го раствора исследуемого вещества с молярной концентрацией C_i до 10^{-2} моль/л:

$$\Lambda_i^{\text{calc}} = \Lambda_0 \cdot \frac{K_a + \sqrt{K_s}}{2 \cdot C_i} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4C_i}{K_a}} - 1 \right)$$

где Λ_0 – предельная удельная молярная электропроводность; K_a – константа ионизации электролита; K_s – константа автопротолиза воды. Для нахождения неизвестных параметров Λ_0 и K_a , использовали метод наименьших квадратов, как и в случае спектрофотометрии. Полученные константы ионизации K_a и предельные удельные молярные электропроводности Λ_0 для ряда слабых органических кислот хорошо согласуются с литературными данными.

Также в работе предлагается применить данные концентрационной зависимости плотности растворов слабых электролитов к количественному изучению протолитических равновесий, используя денсиметрию. В работе предложено новое модифицированное уравнение для расчета плотности ρ_i^{calc} i -го раствора слабого электролита с молярной концентрацией C_i до 0,1 моль/л, используя закон разбавления Оствальда:

$$\rho_i^{\text{calc}} = \rho_s \left(1 - C_i V_{\text{АН}} - \frac{K_a}{2} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4C_i}{K_a}} - 1 \right) \cdot \Delta V \right) + M C_i,$$

где ρ_s – значение плотности растворителя при 25 °С; K_a – константа ионизации электролита; M – его молекулярная масса; ΔV – изменение мольного объема сольватированных молекул соединения при диссоциации в растворе:

$$\Delta V = V_{\text{A}^- \text{H}^+} - V_{\text{АН}},$$

где $V_{\text{A}^- \text{H}^+}$ и $V_{\text{АН}}$ сольватированные объемы диссоциированных и недиссоциированных молекул, соответственно, находящихся в равновесии по схеме $\text{АН} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$. Неизвестные параметры K_a , $V_{\text{АН}}$ и ΔV находили аналогично, методом наименьших квадратов. Впервые, используя денсиметрию, удалось получить численные значения объемов прототропных форм для

уксусной, хлоруксусной и бензойной кислот, а также для оснований анилина и триэтиламина, которые могут быть использованы для расчета термодинамических характеристик.

Таким образом, изучая предложенными методами протолитические равновесия слабых электролитов в бинарных водных растворах можно получить концентрационные константы, которые не обладают концентрационной зависимостью в исследуемых диапазонах концентраций, что было подтверждено экспериментально, и тем самым избежать учета ионной силы и понятия активности.

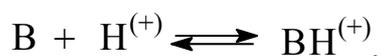
ДЕНСИМЕТРИЯ КАК НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА – УКСУСНАЯ КИСЛОТА

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия

С. С. Лысова, Ю. Э. Зевацкий

Известно, что ледяная уксусная кислота обладает способностью усиливать основные свойства соединений, свойственной протогенным растворителям. С целью понимания процессов, происходящих в системе «растворитель-растворитель» и «растворитель-растворенное вещество» представляется возможным изучить протолитическое равновесие воды в ледяной уксусной кислоте, используя денсиметрию, которая является традиционным методом исследования растворов[1].

Вода в реакции с уксусной кислотой играет роль основания, присоединяя протон от кислоты, диссоциирует по схеме:



В настоящей работе предложена обобщенная теоретическая зависимость, связывающая значение плотности раствора системы вода-уксусная кислота, в зависимости от содержания воды с массовой долей не более 1%, с ее

константой ионизации и объемными характеристиками, используя модель предельно разбавленных бинарных растворов и закон разбавления Оствальда:

$$\rho_i^{\text{calc}} = \rho_s \left(1 - C_i V_B - \frac{K_b}{2} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4C_i}{K_b}} - 1 \right) \cdot \Delta V \right) + M C_i,$$

где ρ_i^{calc} – значение плотности i -го раствора системы вода-уксусная кислота; ρ_s – значение плотности уксусной кислоты при 25 °С; C_i – молярная концентрация воды в i -ом растворе уксусной кислоты; M – молекулярная масса воды; K_b – константа основности; ΔV – изменение мольного объема сольватированных молекул воды при диссоциации в уксусном растворе:

$$\Delta V = V_{\text{BH}^+} - V_{\text{H}^+} - V_B,$$

где V_{BH^+} , V_{H^+} и V_B сольватированные объемы диссоциированных и недиссоциированных частиц, соответственно. Для нахождения неизвестных параметров K_b , V_B и ΔV проводили минимизацию суммы квадратов абсолютных отклонений расчетных значений ρ_i^{calc} от соответствующих им экспериментальных значений ρ_i^{ex} :

$$\Xi = \sum_i \left(\rho_i^{\text{calc}} - \rho_i^{\text{ex}} \right)^2 \rightarrow \min.$$

Искомые значения K_b , V_B и ΔV находили численно решением системы из трех уравнений:

$$\frac{\partial \Xi}{\partial K_b} = \frac{\partial \Xi}{\partial V_B} = \frac{\partial \Xi}{\partial \Delta V} = 0.$$

Таким образом, было получено новое значение константы ионизации воды в уксусной кислоте $K_b = 6.14 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а также найдены численные значения объемов прототропных форм $V_B = 0.0113$ л/моль и $\Delta V = 0.0586$ л/моль, которые могут быть использованы для расчета термодинамических характеристик.

Если оперировать безразмерными константами протолитических равновесий, то оказывается что они имеют одинаковый вид для воды в уксусной кислоте (K_{b0}) и для уксусной кислоты в воде (K_{a0}):

$$K_{b0} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOH}]} ; \quad K_{a0} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Эти величины связаны с традиционными константами следующим образом:

$$K_{bo} = K_b \frac{M_{ук}}{\rho_{ук}} ; \quad K_{ao} = K_a \frac{M_B}{\rho_B} ,$$

где K_a – традиционная константа ионизации уксусной кислоты в воде ($K_a=1.75 \cdot 10^{-5}$ моль/л); $M_{ук}$ и M_B – молекулярная масса уксусной кислоты и воды, соответственно; $\rho_{ук}$ и ρ_B – значение плотности уксусной кислоты и воды при 25°C, соответственно. Расчет по экспериментальным данным обнаружил хорошее совпадение численных значений безразмерных констант K_{bo} и K_{ao} ($3.5 \cdot 10^{-7}$ и $3.2 \cdot 10^{-7}$, соответственно).

Литература

1. *Теоретические* и экспериментальные методы химии растворов / Под. ред. А. Ю. Цивадзе. – Москва: Проспект, 2011. – 688 с.

РОЛЬ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ОТБЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров, Россия

И. И. Осовская, А. В. Авакумова, Е. А. Матвейчева, Г. М. Полторацкий

Основной тенденцией в развитии технологии отбелки волокнистых полуфабрикатов является повышение конкурентоспособности беленых полуфабрикатов при соблюдении требований по охране окружающей среды. Новая технология отбелки должна обеспечивать для предприятия баланс между затратами на производство, качеством целлюлозы и влиянием на окружающую среду. Использование диоксида хлора при отбелке целлюлозы по технологии ECF способствует решению этой задачи. Как известно, диоксид хлора обладает высокой делигнифицирующей способностью и селективностью. В настоящее время проводятся интенсивные работы, направленные на улучшение делигнифицирующей способности и селективности процесса отбелки при использовании пероксида водорода.

Для эффективного использования новейших технологий ECF и TCF необходимо снизить содержание лигнина до обработки целлюлозы отбеливающими реагентами (диоксидом хлора и пероксидом водорода).

В связи с изложенным целью данной работы является использование ферментативного гидролиза – предварительной стадии отбеливания целлюлозы для улучшения экологической обстановки, снижения содержания лигнина перед отбелкой, улучшения качества целлюлозы и снижения содержания экстрактивных веществ лигноцеллюлозного композита.

Объектом исследования служили промышленные образцы небеленой сульфатной лиственной целлюлозы.

Известно, что структурные особенности ферментов, необходимые для их функционирования, легко утрачиваются. Так, при нагревании происходит перестройка белковой цепи, сопровождающаяся потерей каталитической активности. Важны также щелочные или кислотные свойства раствора. Большинство ферментов лучше всего «работают» в растворах, рН которых близок к 7. Связано это с тем, что структура белковых молекул, а, следовательно, и активность ферментов сильно зависят от концентрации ионов водорода в среде.

Как известно, бумагообразующие свойства целлюлозы зависят от ее гидрофильности. Гидрофильные свойства, контролируемые нами по изотермам сорбции и теплотам смачивания снижаются после биообработки незначительно. Некоторое снижение гидрофильности объясняется гидролитическим воздействием фермента на целлюлозу (ДН понижается с 13,5 до 12,5 кал/г⁻¹ц). По этой же причине несколько понижается вязкость целлюлозы. Однако все эти изменения незначительны при данном времени обработки. Кроме того, препарат Optimase CX72L практически не содержит целлюлазной активности и, следовательно, биохимическая обработка не оказывает существенного влияния на СП и механическую прочность целлюлозы.

Экспериментальные данные показали влияние расхода фермента и рН биохимической обработки на показатели качества целлюлозы. С повышением расхода фермента от 0,03 кг/т до 0,1 кг/т число Каппа понижается с 10,8 до 8,8; а показатель белизны возрастает с 48 до 49,5 % ISO. При этом

загрязненность отработанных фильтратов растворенными органическими веществами после биохимической обработки небеленой сульфатной целлюлозы ферментным препаратом Optimase CX72L при оптимальных условиях гидролиза значительно снижается.

Ферментативная обработка снижает содержание металлов переменной валентности (табл.). По-видимому, это связано с дополнительной промывкой целлюлозы после гидролиза и частичной сорбцией ионов металлов. Безусловно, данная гипотеза носит дискуссионный характер и требует дополнительных доказательств.

Содержание ионов металлов переменной валентности

№ п/п	Целлюлоза	Содержание металла, % масс.					
		Fe	Mn	Cu	Cr	Mg	Ca
1	Исходная (контрольный образец)	0,0011	0,0024	0,00092	0,00043	0,23	0,180
2	После биохимической обработки (рН 7,5, Т=60 °С, расход фермента 0,1 кг/т)	0,00036	0,00082	0,00018	0,00030	0,11	0,051
3	После биохимической обработки (рН 7,5, Т=60 °С, расход фермента 0,06 кг/т)	0,00051	0,0011	0,00046	0,00037	0,14	0,091

Белизна целлюлозы, обработанной ферментом Optimase CX72L при оптимальных условиях, увеличивается более чем на 3 %.

В работе показано снижение содержания смол в целлюлозном материале в результате биообработки. Некоторое уменьшение содержания смолы свидетельствует о незначительном действии ксиланазы Optimase CX72L на обессмоливание и создает предпосылки для дальнейшего изучения применения ферментов для решения проблемы смоляных затруднений.

Литература

1. *Авакумова, А. В.* Ферментативный гидролиз полубеленой лиственной сульфатной целлюлозы / А. В. Авакумова, Ф. В. Шпаков. – Рар-For, 2004.

2. *Авакумова, А. В.* Гидрофильные свойства целлюлозы после ферментативной обработки / А. В. Авакумова, И. И. Осовская // Тезисы докл. научной конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – СПб., 2005. – С. 12.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПАВ

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров, Россия

М. С. Анферова, Е. Ю. Демьянцева, О. В. Смирнова

Одна из главных задач повышения эффективности сульфатного производства состоит в комплексном использовании вторичных продуктов от варки целлюлозы. Черный щелок содержит ряд ценных веществ, имеющих довольно широкое применение в самых различных отраслях промышленности в качестве сырьевых компонентов или готовой продукции.

Основные недостатки технологических решений, существующие на данный момент, заключаются в высокой энергоемкости процессов выпаривания, а также снижении качества получаемых продуктов. Большую роль играет и экологический аспект, т. к. максимально возможное извлечение растворенных веществ из черного щелока исключает их попадание в сточные воды целлюлозно-бумажного комбината. Поэтому существует необходимость разработки более совершенных технологий получения ценных продуктов из варочных щелоков.

Выделение сульфатного мыла из черного щелока определяется

течением процессов высаливания и отстаивания высалившегося вещества. От того, насколько полно пройдут процессы мицеллообразования, коагуляции и отстаивания мыла, зависит выход и объем сбора сырого сульфатного мыла.

Исследование коллоидно-химических свойств растворов сульфатного мыла показало, что оно представляет собой сложную коллоидную систему, взаимодействия в которой носят гетерогенный характер.

В данной работе было исследовано поверхностное натяжение растворов сульфатного мыла. Полученные изотермы поверхностного натяжения растворов сульфатного мыла аналогичны изотермам традиционных ПАВ. По данным изотермам была определена критическая концентрация мицеллообразования сульфатного мыла. В соответствии с целью работы было изучено влияние добавок электролитов (Na_2SO_4 , CaCl_2), ПАВ и катионного полиэлектролита на процесс мицеллообразования сульфатного мыла. Результаты исследования показали, что добавки данных веществ приводят к снижению ККМ растворов сульфатного мыла. Наиболее существенное снижение ККМ наблюдается при добавлении катионного полиэлектролита. Снижение ККМ растворов сульфатного мыла свидетельствует о повышенной способности к мицеллообразованию и более быстрой коагуляции сульфатного мыла.

В связи с наблюдаемым эффектом было изучено воздействие катионного полиэлектролита на агрегативную и седиментационную устойчивость органических компонентов черного щелока, из которого происходит выделение сульфатного мыла. При добавлении полиэлектролита концентрацией 0,0002 мас.% в раствор черного щелока наблюдается образование рыхлых плохо седиментирующих агрегатов. При увеличении добавки полиэлектролита система становится более агрегативно и седиментационно неустойчивой. Увеличение концентрации добавки полиэлектролита до 0,0004 мас.% позволяет снизить время коагуляции до 10 мин и получить более плотные седиментирующие агрегаты. В результате выполненных исследований была выбрана оптимальная добавка катионного полиэлектролита (0,0004 мас.%), которая может быть предложена для выделения сульфатного мыла и сульфатного лигнина из варочных щелоков с помощью коагуляции.

Проведенные исследования предлагают путь дальнейшей

разработки научных основ принципиально новой энергосберегающей технологии получения вторичных продуктов, при котором возможно выделение органических компонентов в результате коагуляции. При замене выпаривания коагуляцией для выделения органических веществ древесины длительность процессов существенно уменьшается, и при этом не происходит ухудшения качества продукции. Все это делает процесс получения вторичных продуктов более технологичным и экономичным.

ГИДРОДИНАМИКА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ТРУБЧАТЫХ СЕТЧАТЫХ НАСАДОК

Московский государственный университет инженерной экологии, Россия

М. В. Шилин, М. Г. Беренгартен, М. И. Ключенкова, А. С. Пушнов

В данной работе представлены результаты исследования гидродинамики регулярных насадок из сетчатых наклонных цилиндров для осуществления процесса тепломассообмена.

В последнее время широко используются полимеры в качестве материала для изготовления насадок и в частности полимерные сетки различного сечения. Исследователи предлагают различные комбинации из вертикальных и горизонтальных сетчатых цилиндров.

Исследуемая нами насадка была выполнена в виде цилиндров диаметром 60 мм, установленных в аппарате под углом α в 6 слоев (*рис. 1*). В процессе эксперимента угол α составлял 5, 10, 15, 20, 25°. В качестве материала насадки использовались три типа сетки с различными размерами живого сечения ячейки 2×2, 3×3, 4×4.

Испытания проводились в МГУИЭ на экспериментальной установке, включающей в себя опытный аппарат прямоугольной формы с поперечным сечением 250×250 мм и системы подачи воздуха и воды в аппарат (*рис. 1*). Гидравлическое сопротивление насадочного слоя и расход воздуха

через аппарат фиксировались двумя микроманометрами типа ММН, расход воды определялся с помощью ротаметра (рис. 2).

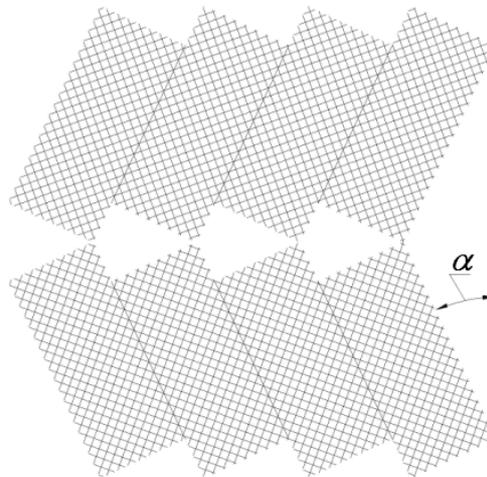


Рисунок 1. Блок оросителя состоящий из двух слоев

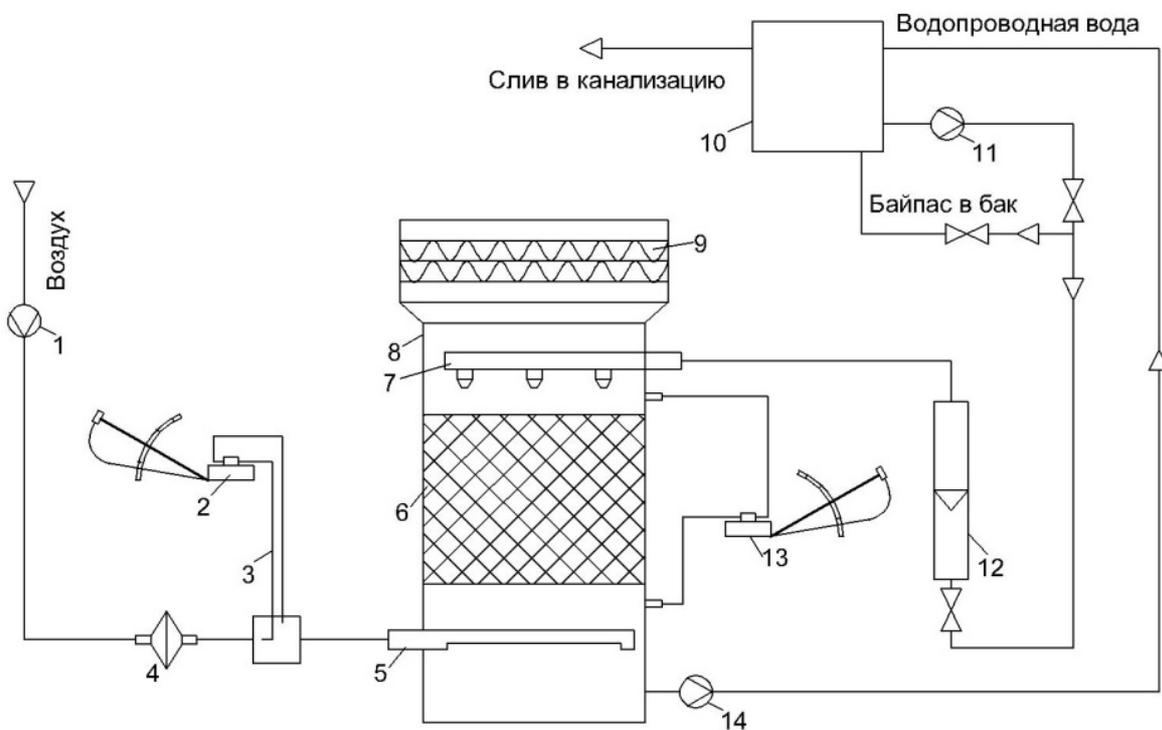


Рисунок 2. Схема экспериментальной установки:

- 1 – газодувка; 2, 13 – микроманометры; 3 – трубка Пито; 4 – задвижка;
 5 – распределитель газа; 6 – насадка; 7 – водораспределительное устройство; 8 – аппарат прямоугольной формы; 9 – сепаратор;
 10 – бак с водой; 11 – насос; 12 – ротаметр; 14 – насос

Испытания орошаемой насадки проводили в режиме противотока газ-жидкость. Характеристики насадок приведены в *табл.*

Геометрические характеристики исследуемых насадок

Тип материала	Размер живого сечения ячейки сетки, мм	Угол наклона элементов α , гр	Удельная поверхность a , м ² /м ³	Порозность ϵ , м ³ /м ³	Эквивалентный диаметр $d_э$, м
Ф4	4×4	5	53,76	0,983	0,0731
		10	49,69	0,9843	0,0843
		15	44,75	0,9858	0,0881
		20	41,67	0,9868	0,0947
		25	39,27	0,9876	0,1006
Тип 3	3×3	5	50,83	0,9909	0,078
		10	46,99	0,9915	0,0844
		15	42,32	0,9924	0,0938
		20	39,4	0,9929	0,1008
		25	37,14	0,9933	0,1164
М2	2×2	5	61,07	0,9875	0,0647
		10	56,45	0,9885	0,07
		15	50,84	0,9896	0,0779
		20	47,34	0,9903	0,0837
		25	44,62	0,9909	0,0888

В ходе работы было исследовано влияние угла наклона элементов насадки α на гидравлическое сопротивление сухих и орошаемых насадок и выявлены особенности влияния угла наклона элементов насадки α для насадок из разных типов сетки (*рис. 3*).

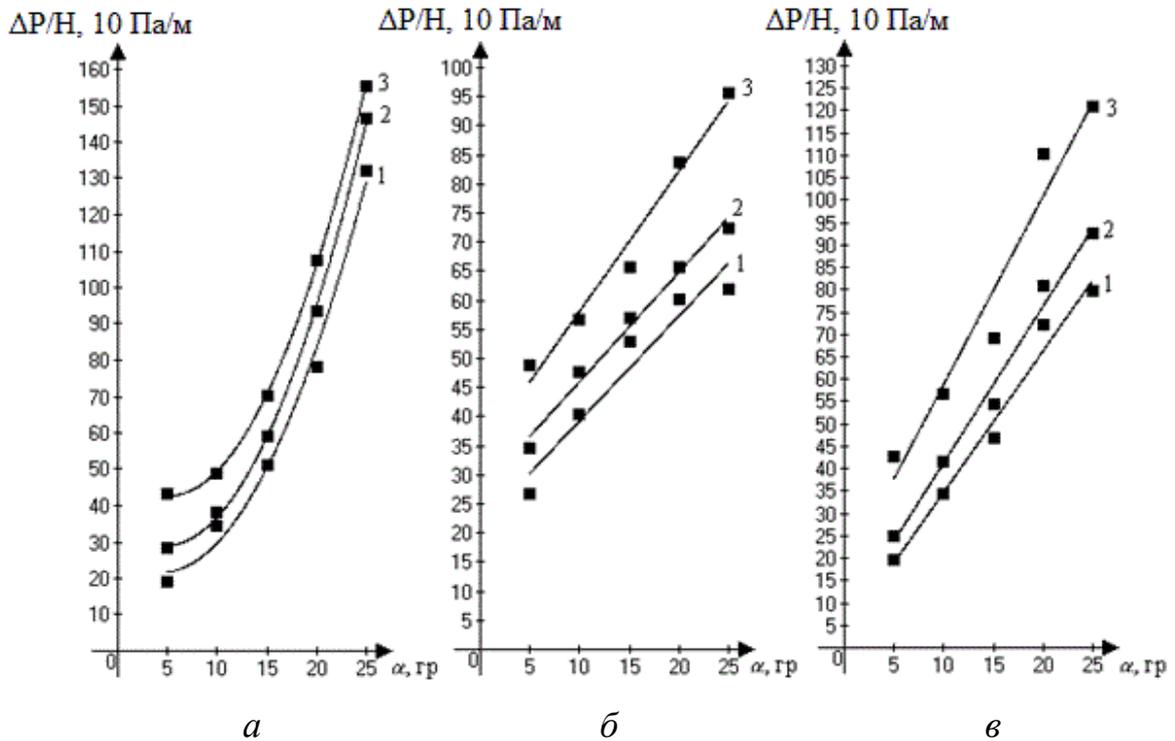


Рисунок 3. Зависимости удельного сопротивления орошаемых насадок от угла α при скорости в расчете на полное сечения пустого аппарата - $w_0 = 3 \frac{м}{с}$: *а* – для насадки из сетки «М2», *б* – для насадки из сетки «Тип 3», *в* – для насадки из сетки «Ф4»; 1 – $q_{ж} = 8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, 2 – $q_{ж} = 11,5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, 3 – $q_{ж} = 16 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$

Исследовалось влияние смачиваемости цилиндрических сетчатых насадок и влияние нагрузок по газу и жидкости на образование пленок в ячейках сетки, определяющих режимы работы этих насадок.

Авторский указатель

- Góralski J. 43, 45, 79, 80, 82, 87, 95
Jakubowska A. 79
Leśniewska E. 79
Masek A. 45
Masłowski M. 43
Pingot M. 47
Pingot T. 47
Rynkowski J. 80
Szynkowska M. I. 79
Zaborski M. 43, 45, 47
Zbudniewek K. 80
Абалов И. В. 8
Авакумова А. В. 156
Аитова А. Н. 118
Алексеева О. В. 70
Антонов А. Ю. 77
Анферова М. С. 159
Артамонова Т. В. 24
Асташкина О. В. 64
Афанасьева Н. В. 96
Багровская Н. А. 70
Баданова А. Б. 136
Баскова О. Ю. 123
Башмаков И. А. 60
Березненко Н. М. 74
Беренгартен М. Г. 161
Блинов А. Н. 68
Боброва Н. В. 4
Бойко И. И. 54
Бочек А. М. 8, 72, 89, 91, 93, 95
Бронников С. В. 15
Булах В. Ю. 49
Буринская А. А. 108, 110, 118
Буркитбай А. 136
Бусыгин К. Н. 20
Валуева М. И. 33
Вельбой М. А. 127
Владимирцева Е. Л. 127
Власов П. В. 4
Власов П. П. 145
Власов С. Э. 29
Власова Е. Н. 4, 93, 95
Внучкин А. В. 20
Волчек Б. З. 93, 95
Ворона С. В. 24
Вылегжагина М. Э. 10
Гаврилова И. И. 8
Галиханов М. Ф. 35, 37, 39, 42
Гладченко С. В. 96
Голоденко Н. Н. 54
Голубихин А. Ю. 85
Горин Е. Г. 77
Горюнова М. В. 125
Гофман И. В. 8, 72, 89
Грищенкова В. А. 26
Губанова Г. Н. 10
Гулевский В. А. 29, 31
Гусев И. В. 33
Дашенко Н. В. 68, 118
Демидов Е. В. 152
Демьянцева Е. Ю. 105, 159
Деркачева О. Ю. 98, 101
Дмитриев И. Ю. 6
Доменти Е. А. 31
Дянкова Т. Ю. 120, 123
Ельяшевич Г. К. 4, 6, 12, 18
Епишкина В. А. 113
Ермолаев М. Б. 131

Желтухина Е. А. 37
Жигаева И. А. 38
Жук Л. 118
Забивалова Н. М. 8, 72, 93, 95
Заборский М. 82, 87, 95
Завертайло А. Д. 143
Здоровец М. В. 77
Зевацкий Ю. Э. 24, 150, 152, 154
Зимакова Ю. А. 110
Зуев В. В. 15
Иванов Н. А. 116
Калюжная Л. М. 89
Капуцкий Ф. Н. 60
Каримов И. А. 39
Каширский Д. А. 82, 87
Киселев А. М. 68, 113, 114, 116, 125
Клюшеникова М. И. 161
Ковалева Т. В. 114
Ковжин Л. А. 116
Колтышева Н. Г. 134
Кондратьев В. В. 66
Кононова С. В. 10
Копнина Р. А. 105
Котова Е. В. 134
Кремнев Р. В. 10
Крисковец М. В. 64
Кудрявцева Е. В. 108
Кудрявцева Т. Н. 26
Курамшина З. Д. 35
Курындин И. С. 6, 12
Курьяков М. Н. 143
Кутжанова А. Ж. 136
Лаврентьев В. К. 6, 8, 10, 72, 89, 93, 95
Лебедева М. Ф. 89
Лимаренко Н. А. 42
Лысенко А. А. 148
Лысова С. С. 152, 154
Малев В. В. 66
Маркова Т. И. 139
Мартынова А. П. 85
Матвеичева Е. А. 156
Машенцева А. А. 77
Михайловская А. П. 125
Мищенко Е. Л. 60
Мочалова Е. Н. 42
Муравьев А. А. 93, 95
Мызников Л. В. 24
Никифоров А. Л. 131
Николаева В. Е. 38
Новак Д. С. 74
Новоселов Н. П. 66, 93, 95, 152
Носков А. В. 70
Олейникова А. А. 141
Олтаржевская Н. Д. 33
Осовская И. И. 103, 156
Панарин Е. Ф. 8, 91
Панов В. П. 139
Пахаренко В. А. 49, 51, 57, 74
Периг А. В. 54
Петров С. В. 143
Петрова В. А. 93, 95
Погребняк И. Л. 51
Подшивалов А. В. 15
Полторацкий Г. М. 156
Пушнов А. С. 161
Розова Е. Ю. 18
Ростовцева О. С. 103
Савина Е. В. 103
Савченко Б. М. 49, 51, 57
Сайфулин М. М. 77

Сапрыкина Н. Н. 6, 12
Сашина Е. С. 82, 87
Селитреников А. В. 150
Серенко М. С. 125
Слепцов А. О. 57
Смирнов М. А. 4
Смирнова О. В. 105, 159
Смирнова С. В. 129
Смолин А. М. 66
Сова Н. В. 49, 51, 57
Соловьева Л. В. 60
Солодуха Н. В. 105
Сопнева Л. А. 105
Суржко Л. Ф. 141
Сусанин А. И. 85
Суханова Т. Е. 10
Сухов Д. А. 98, 101
Таусарова Б. Р. 136
Ташенов А. К. 77
Тищенко Г. А. 18
Токарева Е. Г. 26
Трапезников А. В. 120
Федоров А. В. 98, 101
Фёдорова Н. С. 120, 123
Хайруллин А. Р. 96
Хлыстова Т. С. 33
Цежева Н. П. 145
Целмс Р. Н. 113
Циркина О. Г. 131
Цобкалло Е. С. 123
Цыбук И. О. 148
Четвериков К. В. 114
Шамолина И. И. 141
Шарнина Л. В. 127
Шевчук И. Л. 89
Шибает В. П. 18
Шибашова С. Ю. 106
Шилин М. В. 161
Шишонок М. В. 60
Юдин В. Е. 72, 89
Яновская Г. 82

Научное издание

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Международной научной конференции

Оригинал-макет подготовлен А. П. Михайловской

Подписано в печать 27.09.12.

Формат 60×84 ¹/₁₆

Печать трафаретная. Усл. печ. л. 9,7. Тираж 250 экз. Заказ 208/12

Электр. адрес: chem.sutd@yandex.ru

Отпечатано в типографии ФГБОУВПО «СПГТУД»

191028, Санкт-Петербург, ул. Моховая, 26