

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



**Международная
научно-техническая конференция,
посвященная 100-летию со Дня рождения
профессора В. М. Резникова**

**ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

10–12 октября 2018 г.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

г. Минск

УДК 676:001.895(06)

ББК 35.77я43

X46

Химия и химическая технология переработки растительного сырья : материалы докладов Международной научно-технической конференции. – Минск : БГТУ, 2018. – 275 с.

ISBN 978-985-530-711-3

Сборник составлен по материалам докладов Международной научно-технической конференции «Химия и химическая технология переработки растительного сырья», посвященной столетию со дня рождения В.М. Резникова, проведенной в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет», которые отражают современные направления развития химической технологии переработки растительного сырья и получение новых материалов, превращения основных компонентов растительного сырья в процессах химической переработки, новые достижения в химии лигнина, перспективы использования вторичных сырьевых ресурсов в технологии бумаги и картона.

Сборник рассчитан на использование работниками и научными сотрудниками, занимающимися вопросами в области целлюлозно-бумажной промышленности, аспирантами и студентами соответствующих специальностей.

Рецензент:

генеральный директор ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои»
Д.В. Лизура

Редакционная коллегия:

Главный редактор

ректор, д-р техн. наук И.В. Войтов

Члены редколлегии:

заведующий кафедрой ХПД, доцент,
канд. техн. наук В.Л Флейшер
профессор, д-р техн. наук Н.В. Черная

ISBN 978-985-530-711-3

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2018

ОРГКОМИТЕТ

Председатель

ВОЙТОВ И.В. ректор БГТУ, д-р техн. наук, профессор

Сопредседатель

ЛОВКИС З.В. ген. директор РУП НПЦ НАН Беларуси по продовольствию, член-корр. НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф.

Зам. председателя

ЦЫГАНОВ А.Р. первый проректор, академик НАН Беларуси, проф.

ДОРМЕШКИН О.Б. проректор по научной работе, д.т.н., проф.

Члены оргкомитета

ABRUDAN IOAN	rector of the Transylvania University Brașov, Prof. (Romania)
DZIENIS LECH	rector of the Białystok University of Technology, Prof. (Poland)
ЧЕРНАЯ Н.В.	д-р техн. наук, профессор кафедры химической переработки древесины, проф. (БГТУ, РБ)
ЛИЗУРА Д.В.	генеральный директор ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои»
ПШЕННЫЙ А.А.	нач. управления целлюлозно-бумажного и лесохимического производства концерна «Беллесбумпром»
ФЛЕЙШЕР В.Л.	канд. техн. наук, зав.кафедрой химической переработки древесины, доц. (БГТУ, РБ)
VEDERNIKOV N.	Corresponding Member, Latvian Academy of Sciences, Prof. (Latvian State Institute of Wood Chemistry, Latvia)
TELYSHEVA G.	Prof., habilitated doctor of chemistry, (Latvian State Institute of Wood Chemistry, Latvia)
СМОЛИН А.С.	д-р техн. наук, зав. кафедрой технологии бумаги и картона, профессор (СПбГУПТИД, Россия)
КАЗАКОВ Я.В.	д-р техн. наук, зав. кафедрой целлюлозно-бумажных и лесохимических производств (САФУ, Россия)
KRGHOVIĆ M.	Prof. Dr, Coordinator of the Center CPA&G, (Faculty of Technology and Metallurgy University of Belgrade, Serbia)
JANAČKOVIĆ Dj.	Prof. Dean of the Faculty of Technology and Metallurgy University of Belgrade, (Serbia)
АЛАШКЕВИЧ Ю.Д.	член-корр. РАО, д-р техн. наук, зав. кафедрой машин и аппаратов промышленных технологий, профессор, (СибГУ им. Решетнева, Россия)
ЖОЛНЕРОВИЧ Н.В.	канд. техн. наук, доцент кафедры химической переработки древесины (БГТУ, РБ)
МАРЦУЛЬ В.Н.	зав. кафедрой промышленной экологии, доц., канд. техн. наук (БГТУ, РБ)
ЧЕРНИК Е.О.	зав. сектором информационного и выставочного обеспечения научной деятельности (БГТУ, РБ)

Сборник составлен по материалам докладов Международной научно-технической конференции «Химия и химическая технология переработки растительного сырья», посвященной столетию со Дня рождения доктора химических наук, профессора, заслуженного работника Высшей школы Беларуси Резнико娃 Всеволода Михайловича – Ученого и Педагога, внесшего неоценимый вклад в концептуальное развитие теории и технологии химической переработки растительного сырья и развитие мировой научной школы в области химии древесины и в особенности лигнина.

Конференция проведена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» с участием многих ведущих ученых и представителей промышленности Беларуси, России, Грузии, Сербии, Татарстана, Латвии, Эстонии, Германии, Швеции и Нидерландов.

Международная научно-техническая конференция проводилась с целью повышения эффективности научных исследований и технологических разработок в области переработки растительного сырья, а также для внедрения инновационных технологических принципов в образовательный процесс при подготовке студентов, бакалавров и магистров. Современные достижения науки и техники представляют научный и практический интерес для широкого круга заинтересованных ученых, включая аспирантов и докторантов, и специалистов профильных предприятий.

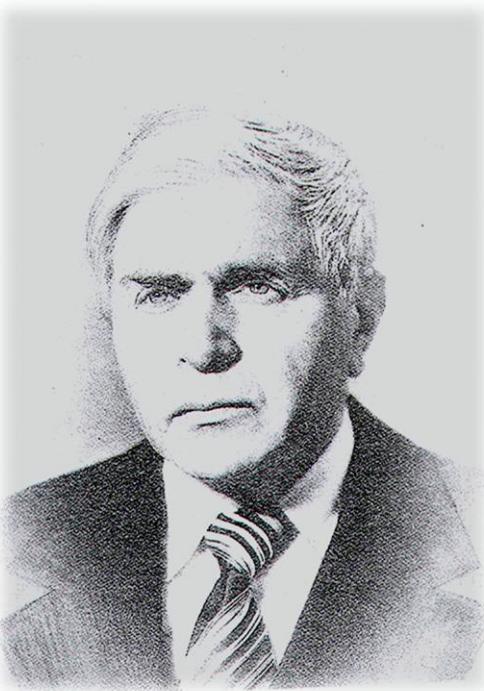
Тематика представленных докладов отражает современные направления концептуального развития теории и технологии переработки растительного сырья и охватывает актуальные проблемы по следующим направлениям: ресурсо- и энергосбережение, повышение экологической безопасности действующих производств, повышение качества и снижение себестоимости выпускаемой продукции, создание новых высокоеффективных материалов на основе растительного сырья и ценных побочных продуктов для различных отраслей промышленности, перспективные направления использования растительного сырья и вторичных сырьевых ресурсов в целлюлозно-бумажной, гидролизной и лесохимической отраслях промышленности, а также при производстве канифоли, древесных композиционных материалов, древесного угля, активированного торфа, целлюлозы из бамбука, эфирных масел, экстрактов и многих других ценных продуктов.

Тематика докладов охватывает широкий спектр научных направлений в области технологии, оборудования и новых химических продуктов, получаемых при переработке растительного сырья.

Состоявшиеся на конференции детальные и всесторонние обсуждения сделанных докладов и дискуссии по вышеперечисленным вопросам будут способствовать дальнейшему развитию научных исследований в области химии и химической технологии переработки растительного сырья.

ОРГКОМИТЕТ

ВСЕВОЛОД МИХАЙЛОВИЧ РЕЗНИКОВ – УЧЕНЫЙ И ПЕДАГОГ



Всеволод Михайлович Резников – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, декан факультета, заслуженный работник Высшей школы БССР, ветеран Великой Отечественной войны, ветеран труда – родился 10.09.1918 г. в г. Харьков, где окончил среднюю школу и поступил в 1936 г. в Харьковский химико-технологический институт по специальности «Технология органических красителей». После защиты дипломного проекта в 1941 г. был призван в армию и направлен на курсы техников Артиллерийской академии им. Ф. Э. Дзержинского.

Места последующей службы – артиллерийская база на Уральской железной дороге, затем военный завод (г. Ковров). В конце 1942 г. после его неоднократных просьб Министерством обороны направлен в действующую армию. Прошел до Берлина, был демобилизован 5 мая 1946 г. За участие в боевых действиях награжден двумя орденами «Красной звезды» и шестью медалями, в т. ч. «За взятие Берлина» и «За победу над Германией».

После демобилизации вернулся в alma-mater и начал работать на кафедре органической химии научным сотрудником, затем ассистентом. Проводя исследования коксохимического производства, подготовил кандидатскую диссертацию, которую успешно защитил в 1954 г.

В 1955 г. Резников В. М. был избран на должность доцента Сибирского технологического института и переехал в г. Красноярск. В 1956 г. становится заведующим кафедрой химической технологии древесины, которой руководил до 1962 г. В этот период он начинает работать в области химии древесины и процессов ее химической пе-

реработки, открывает аспирантуру, начинает подготовку научных кадров. Следует отметить, что этой научной тематике он останется верен до конца жизни.

В 1962 г. В. М. Резников переезжает в г. Минск и в течение года возглавлял аналитическую лабораторию института торфа АН БССР. 1963 – 1994 годы отданы работе в БТИ им. С.М.Кирова в качестве заведующего следующих кафедр: 1963 – 1964 г. кафедрой химической технологии древесины (временно исполнял обязанности заведующего кафедрой общей и органической химии), 1964 – 1989 г. –кафедрой органической химии, с 1989 г. профессор этой же кафедры. В 1975 – 1981 гг. исполнял обязанности декана факультета технологии органических веществ.

Научная, педагогическая и организаторская работа Резникова В.М. были отмечена правительством тремя медалями («За трудовую доблесть», «За трудовое отличие», «Ветеран труда»), Почетной Грамотой Верховного Совета БССР, дважды Почетными Грамотами Минвуза БССР и БТИ, 6-ю знаками «Победитель соцсоревнования», знаком «Ударник 10-ой пятилетки».

В период работы в БТИ им. С.М. Кирова основной сферой его научных интересов оставались химия лигнина и химия древесины. На вновь организованной кафедре органической химии были развернуты широкомасштабные научные исследования реакционной способности лигнина с привлечением большой группы сотрудников и аспирантов [1].

Первая группа аспирантов и сотрудников кафедры (Т. В. Сухая (Соловьева), И. В. Сенько, Л. Г. Матусевич, А. Д. Алексеев, Я. Г. Милешкевич, Л. П. Гольман, С. А. Лапицкая, С. Ф. Якубовский, Л. В. Чирич, Н. И. Пасечник, А. Г. Журавлев) занималась изучением реакционной способности лигнина в нуклеофильных реакциях и превращениях, сопутствующих этим реакциям. Перед ними были поставлены также задачи, общие для всего коллектива исполнителей: выбор и получение подходящих препаратов лигнина, синтез необходимых модельных соединений, подбор, совершенствование и разработка новых методов исследования и анализа. Эти задачи были успешно решены в начале 60-х годов. Именно высокая требовательность к надежности получаемых экспериментальных результатов и создавала Резникову В. М. имидж серьезного ученого, плодотворно работающего в данной области химической науки.

К концу 1960-х годов был накоплен обширный объем экспериментальных данных, которые позволили Резникову В. М. впервые сформулировать основы теории нуклеофильных реакций лигнина. Жизнеспособность этой теории проиллюстрирована на примере ис-

следования химизма процесса сульфитной делигнификации древесины – одного из технологических процессов, в основе которого лежат нуклеофильные реакции лигнина.

Комплекс научных и практических исследований по этой тематике позволил Резникову В.М. подготовить и успешно защитить в 1971 г. докторскую диссертацию и издать две монографии.

В 1970-80-ые годы Резниковым В.М. совместно с большой группой сотрудников (Л. Г. Матусевич, А. Д. Алексеев, Т. С. Аниченко (Селиверстова), М. А. Кушнер, М. В. Латош, М. А. Зильберглейт, Б. С. Симхович, Т. В. Корнейчик) были развернуты работы по изучению новых способов получения целлюлозы, альтернативных традиционным методам, обеспечивающих возможность создания экологически чистых, безотходных технологий. Обоснованы как наиболее перспективные два направления делигнификации: 1) с применением органических растворителей и 2) с использованием окислительных методов.

На примере реакций модельных соединений изучено влияние апротонных и протонодонорных органических растворителей на химические превращения основных компонентов древесинного вещества (лигнина, лигноуглеводного комплекса и целлюлозы) в процессах делигнификации. Детально изучена роль растворителей в процессе органосольвентной делигнификации. Предложен методологический подход к выбору органического растворителя для кислотной делигнификации с учетом конечных целей ее осуществления. Предложен способ получения целлюлозного полуфабриката кислотной делигнификацией в среде водного диоксана.

При разработке второго направления делигнификации в качестве окислителя был выбран гидропероксид водорода, который по убеждению Резникова В. М. позволял сделать процесс получения целлюлозы более технологичным и более селективным. При этом обоснована необходимость создания условий протекания реакций окисления по электрофильному механизму, т. е. реакцию следует проводить в кислой среде с добавлением катализаторов, повышающих окисляющую способность пероксида водорода. В качестве катализаторов апробирован ряд неорганических и органических кислот, с помощью которых гидропероксид превращался в более эффективные и селективные окислители – надкислоты. Среди неорганических кислот наиболее перспективной для практического использования оказалась вольфрамовая кислота. Был разработан процесс, протекающий без избыточного давления при невысоких температурах, обеспечивающий получение целлюлозы из березовой щепы с высокими физико-химическими

показателями. Из органических кислот лучшие результаты были получены в среде уксусной кислоты. Был разработан ряд эффективных способов получения целлюлозы с использованием водных растворов уксусной и надуксусной кислот.

О широте научного мышления Резникова В. М., умении определять перспективные проблемы и находить пути их решения, а также об огромном желании практической реализации намеченных планов свидетельствует разнообразие направлений его научной деятельности. Опубликован цикл работ по филогении лигнина, выполнены исследования по термической переработке гидролизного лигнина и химии терпеноидов, изучено электрофильное сульфирование лигнина, проведены исследования по разработке теоретических основ превращений компонентов в процессах первичной обработки льняной соломы и облагораживания льняных волокон, предложены новые способы получения и облагораживания льняных волокон.

Таким образом, Резников В. М. был организатором широкого круга исследований, которые были востребованы наукой и производством и отличались высокой результативностью. Он был не только генератором идей, но и неутомимым инициатором их воплощения в реальные эксперименты, постоянно привлекая к работе все новых исполнителей. Недаром его учениками защищено более 20 кандидатских диссертаций и три докторских. Исследования Резникова В. М. получили всеобщее признание в Советском Союзе. Научная тематика кафедры входила в координационные планы АН СССР. В пределах этой тематики существовало такое понятие как «Школа Резникова».

Не менее важное значение, чем решение научных вопросов, Резников В.М. придавал методологическим проблемам преподавания в вузе органической химии. Он сам был великолепным лектором, читал для большого потока студентов лекции по органической химии. Самое главное, что в отличие от обычных курсов и учебников по органической химии, Резников В. М. уже в начале 1960-ых годов предложил новую методологию представления обширного учебного материала, согласно которой химические и другие свойства органических соединений рассматриваются по классам (функциональным группам), а не по структурным рядам (алифатические, а затем ароматические соединения). Эта методология позволяет создать системный подход для решения фундаментальной проблемы химии: зависимости свойств функциональной группы от окружающих ее заместителей. Такая постановка вопроса о приоритетности свойств и о трансформациях функциональной группы ранее редко практиковалось в учебных курсах химико-технологических вузов Советского Союза. Эти методоло-

гические подходы были внедрены в последующие годы во многих учебных пособиях и учебниках, изданных в БГТУ и других издательствах – материал основного курса органической химии излагался в соответствии с рассмотренными выше взглядами и идеями, предложенными профессором Резниковым В.М. и развитыми его учениками и последователями. Как педагог-новатор Всеволод Михайлович в конце 80-ых годов инициировал необходимость введения в курс органической химии для ряда специальностей учебного материала по применению различных спектроскопических методов для структурного анализа органических соединений и элементов квантовой химии, что было реализовано в последние десятилетия.

В заключение, хотелось бы выразить коллективное мнение многих учеников, сотрудников и последователей профессора Резникова В.М. о том, что этот широко образованный, энергичный человек, ученый, педагог, писатель оставил глубокий след в развитии химических наук и в подготовке инженерных кадров для предприятий Республики Беларусь.

*Л. Г. Матусевич, А. Д. Алексеев,
Т. С. Селиверстова, М. А. Кушнер*

УДК 577.114:547.455/458:547.992.3:547.995.12

В.С. Безбородов, проф., д-р хим. наук
С. Г. Михалёнок, доц., канд. хим. наук
Т.С. Селиверстова, доц., канд. хим. наук
М.А. Кушнер, доц., канд. хим. наук
Н.М. Кузьменок, доц., канд. хим. наук
М.О. Шевчук, доц., канд. техн. наук
v.bezborodov@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Природные соединения находят широчайшее использование и применение, занимая устойчивое положение во многих отраслях промышленного производства, начиная от бумаги, упаковки и заканчивая производством лекарственных препаратов и электроники.

Кроме этого комплекс свойств, характерный для полисахаридов, белков, гликопротеинов, нуклеиновых кислот, позволяет создавать модифицированные биополимеры и материалы на их основе с уникальными параметрами и более широким спектром практического использования. К таким свойствам относится анизотропия, присущая большинству биополимеров, и образование в определенных условиях жидкокристаллических фаз, характеризующихся высокой упорядоченностью молекул друг относительно друга. Основные исследования анизотропных свойств полисахаридов проводились ранее преимущественно с использованием химически модифицированных или реструктуризованных препаратов целлюлозы и хитина [1]. Литературные данные по исследованию анизотропных свойств лигнина и полисахаридов крахмала и пектиновых веществ отсутствуют.

В этой связи поиск новых направлений химической переработки растительного сырья (зеленая химия), разработка и получение полезных материалов на их основе являются, несомненно, актуальными и перспективными.

Анализ литературных данных показал, что, несмотря на значительное количество проведенных исследований, синтетический потенциал продуктов переработки растительного (древесного) сырья – глюкозы, ксилозы, 4-оксонентановой (левулиновой) кислоты (ЛК), фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола, ванилина, других многоатомных спиртов, альдегидов и кислот – еще не исчерпан, а методы их выделения и очистки еще недостаточно отработаны и оптимизированы.

В продолжение этих работ нами была изучена возможность использования разнообразного растительного сырья Беларуси для получения левулиновой кислоты, фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола, замещенных ароматических альдегидов. Были рассмотрены различные технологические схемы их получения и выделения. Проведенные исследования показали, что фурфурол может быть получен с высоким выходом при термохимической переработке в присутствии кислотных катализаторов пентозанов растительного сырья, а левулиновая кислота – из гексозанов (целлюлозы). Было установлено, что для синтеза левулиновой кислоты целесообразно использовать целлолигнин, образующийся при получении фурфурола (15–25 т/т фурфурола) и содержащий до 50% целлюлозы. Восстановлением ксилоэзы и глюкозы были получены сорбит и ксилит, а мягким окислением лигнина – ванилин, 4-гидроксибензальдегид. Окисление лигнина кислородом воздуха в присутствии азотной кислоты приводит к оксидатам лигнина, содержащим 28–30% карбоксильных групп, 24–25% карбонильных групп, 12–15% нитрогрупп [2, 3].

Была изучена возможность получения фурфурилового спирта из фурфурола перекрестной реакцией Канниццаро с формальдегидом и при этом было установлено, что максимальный выход фурфурилового спирта может достигать 75% от теоретически возможного. Фурфуриловый спирт находит широкое применение в технологии получения связующих в машиностроении и деревообработке. С его использованием была разработана рецептура смол для холоднотвердеющих смесей, «горячих ящиков», аминпроцесса, горячеплакированных смесей [2]. С использованием фурфурилового спирта можно получать высококачественные водостойкие смолы для изготовления древесностружечных плит, фанеры при изготовлении мебели.

Известно [4], что при повышенных температурах под действием кислотных катализаторов происходит разложение пентозанов в фурфурол, гексозаны в этих условиях последовательно трансформируются в гексозы, 5-гидроксиметилфурфурол, и, в конечном итоге, в ЛК. Таким образом, почти вся холлоцеллюлоза древесины (70–75% от массы) может быть трансформирована в левулиновую кислоту – ценное сырье для химической промышленности. Из нее могут быть получены разнообразные эфиры и соли, которые находят применение в пищевой промышленности в качестве консервантов, при производстве косметики как стабилизаторы и отдушки. Соединения, синтезированные на основе ЛК, применяют как ингибиторы коррозии, инициаторы радикальной полимеризации, сшивающие агенты, входят в состав жидких кристаллов, используются как антифризы, являются прекрас-

ными пластификаторами [4, 5]. ЛК доступна, поэтому методы синтеза соединений, получаемых на ее основе (Схема 1), конкурируют с другими синтетическими подходами.

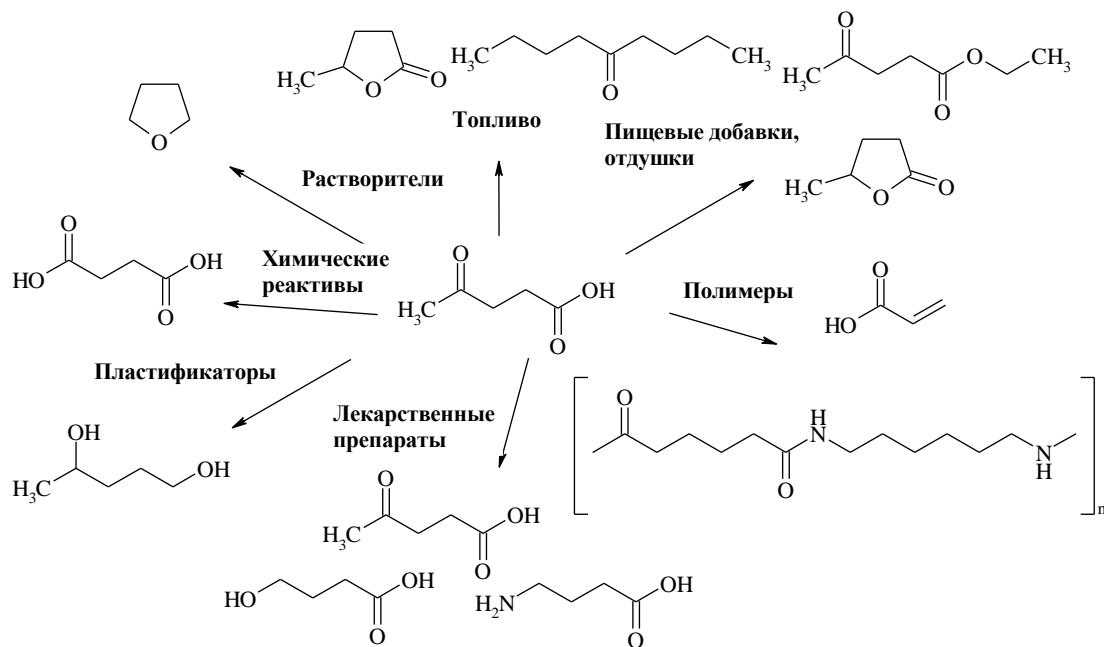


Схема 1 – Продукты модификации левулиновой кислоты

Полисахариды – целлюлоза и хитин являются структурными аналогами и представляют линейные и довольно жесткие гомополимеры, построенные из β -D-глюкопиранозных и 2-ацетамидо-2-дезокси- β -D-глюкопиранозных единиц соответственно, связанных между собой β -(1→4)-гликозидными связями (Схема 2).

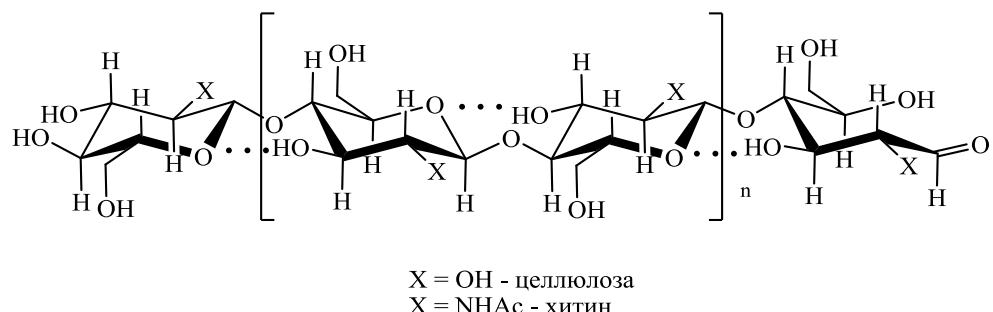


Схема 2 – Структурные формулы целлюлозы и хитина

Высокая механическая прочность целлюлозы и хитина обусловлена образованием супрамолекулярных структур из полидисперсных линейных полимерных цепей, закрепленных межмолекулярными водородными связями. Ограниченная гибкость и большая длина являются

предпосылками для образования высоко ориентированных агрегатов макромолекул этих биополимеров, обладающих признаками, характерными для жидкокристаллического состояния и обуславливающими анизотропию их свойств. Однако, супрамолекулярная структура и высокая упорядоченность молекул этих биополимеров приводят к их нерастворимости в воде и наиболее распространенных органических растворителях, что осложняет возможность получения на их основе лиотропных жидкокристаллических систем и далее создание новых материалов с широким спектром практического использования. Высокая температура плавления, находящаяся в области их химического разложения, существенно ограничивает и, возможно, полностью исключает для целлюлозы и хитина способность образования термостабильной мезофазы.

Нами с целью изучения анизотропных свойств природных биополимеров были выделены из различных природных источников хитин, пектиновые вещества, а также полимер нерегулярного строения фенольной природы лигнин. Хитин был выделен из панцирь содержащих отходов креветок и раков путем применения стадий депигментации, деминерализации, депротеинирования в различных комбинациях в зависимости от сырья. Пектиновые вещества выделены экстракцией-гидролизом из кожуры яблок и коры ольхи. Для получения лигнина, близкого по свойствам к нативному, проведена делигнификация древесины березы в мягких условиях в смешанном водно-органическом растворителе. Природа полученных биополимеров подтверждена данными ИК-спектроскопии, и исследованием их физико-химических свойств.

Анализ литературных данных и проведенные нами исследования показали [6], что среди потенциальных материалов, которые могут быть получены с использованием анизотропных свойств полисахаридов следует отметить:

- легкие и прочные композитные материалы (нити, пленки и т.д.)
- гибкие экраны,
- эффективные фильтры,
- ультраабсорбирующие гели,
- лекарственные препараты нового поколения и эффективные материалы для медицины.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что химическая переработка растительного сырья позволяет получать широкий спектр ценных продуктов и материалов: беленную и микрокристаллическую целлюлозу, вискозную кордную нить, фурфурол, фурфуриловый спирт, кормовой белок, уксусную кислоту,

этанол, целлолигнин, органоминеральные удобрения, стимуляторы роста растений (оксидаты целлолигнина), левулиновую кислоту, γ -аминомасляную кислоту, γ -гидроксимасляную кислоту, другие ценные органические соединения. Кроме этого, на основе продуктов переработки растительного сырья могут быть синтезированы не только разнообразные гетероциклические соединения, кислоты, спирты, непредельные кетоны, лекарственные препараты, но и получены новые полимерные материалы, пластификаторы с уникальными свойствами, отличительными особенностями которых являются наличие высокой упорядоченности молекул друг относительно друга и свойства характерные для анизотропных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Peng B.L. Chemistry and Application of Nanocrystalline Cellulose and its Derivatives: A Nanotechnology Perspective / B.L. Peng, N. Dhar, etc. // Can. J. Chem. Eng. – 2011. – Vol. 9999 – P. 1–16.
2. Проблемы и достижения переработки растительного сырья / М.О. Шевчук [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. Химическая технология. Охрана труда. – 2017. – №11. – С. 95–102.
3. Шишаков Е.П. Использование отходов переработки древесины в сельском хозяйстве / Е. П. Шишаков, М. О. Шевчук, В. Л. Флейшер // Сборник научных трудов ГНУ СНИИЖК, Ставрополь, 2014. – Том 2. – Вып. 7 – С. 236–240.
4. Rackemann D. W., Doherty W. O. S. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid // Biofuels, Bioproducts and Biorefining 5(2) 2011. – Р. 115–126.
5. Тимохин Б. В. Левулиновая кислота в органическом синтезе // Б. В. Тимохин, В. А. Баранский, Г. Д. Елисеева // Успехи химии 68 (1) 1999. – С. 80–93.
6. Mincea M. Preparation, Modification and Application of Chitin Nanowiskers: A Review / M. Mincea, A. Negrulesku, V. Ostafe // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2012. – Vol.30. – P. 225–242.

УДК 676.1

Т.А. Савицкая, проф., канд. хим. наук
Н.Г. Цыганкова, вед. науч. сотр., канд. хим. наук
С.Е. Макаревич, ст. науч. сотр.
Д.Д. Гриншпан, проф., д-р хим. наук
savitskayaTA@bsu.by (БГУ, г.Минск)

«ЗЕЛЕНАЯ» ХИМИЯ В НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЛИГНИНА

К приоритетам устойчивого развития безусловно относится «зеленая» экономика. В Национальном сообщении «Устойчивое развитие Республики Беларусь на принципах «зеленой» экономики»(2012 г.) указаны направления перехода страны к «зеленой» экономике как важному инструменту обеспечения устойчивого развития и экологической безопасности. Такая трансформация предполагает создание «зеленых» технологий и «зеленой» продукции, а это в нашей республике невозможно без развития «зеленой» химии, поскольку химическая отрасль является важнейшей отраслью промышленности. «Зеленой» химией сегодня называют любые усовершенствования химических процессов, которые положительно влияют на состояние окружающей среды. По определению ИЮПАК «зеленая» химия – это изобретение, разработка и применение химических продуктов и процессов, уменьшающих или исключающих использование и образование опасных веществ.

Направление «зеленая» химия сформировалось в 90-ых годах прошлого века и за прошедшие три десятилетия стало одной из ведущих научных парадигм, лежащих в основе современных химических производств. Проведенный несколько лет назад анализ осведомленности российских промышленных предприятий [1] о «зеленой» химии и ее принципах показал, что в своей практической или научной деятельности с этим понятием сталкивались только 43% предприятий, остальные либо не имели с этим дела (28%), либо затруднились ответить на этот вопрос (29%). При этом даже те предприятия, которые внедрили в своей деятельности хотя бы один из двенадцати принципов «зеленой» химии, не знали, что эта деятельность имеет к ней отношение. Отсутствие подобного опроса на предприятиях химической промышленности нашей республики не дает основания полагать, что ситуация коренным образом отличается от вышеупомянутой. Для того, чтобы «зеленая» химия стала инструментом, востребованным химической отраслью, необходимо не только максимально информировать заинтересованных лиц о ее принципах и подходах, но и уделить

серьезное внимание как изучению «зеленой» химии в университетах, готовящих специалистов-химиков, так и проведению анализа разрабатываемых белорусскими учеными технологий с точки зрения их соответствия ее принципам.

Одним из принципов «зеленой» химии является использование растительной биомассы как возобновляемого источника сырья вместо сырой нефти для производства химических веществ и химических продуктов. Древесная биомасса в основном состоит из целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз и экстрактивных веществ. Целлюлоза является основным компонентом древесины, а лигнин является основным побочным продуктом извлечения целлюлозы. Наш «зеленый» подход к обоим этим полимерам привел к созданию нового экологически безопасного процесса производства гидратцеллюлозных волокон и нового сорбента для удаления нефтяных разливов на основе гидролизного лигнина. Особо следует отметить, что разработанный подход предусматривает использование двух основных компонентов древесины в рамках цикла «from cradle to cradle» («от колыбели до колыбели»), который составляет основу концепции циклической экономики («circular или closed-loop economy»), являющейся альтернативой традиционной линейной экономики. Разработка практически замкнутого цикла переработки основных компонентов древесины: целлюлозы и лигнина в экологически безопасные продукты с помощью «зеленых» технологий явилась результатом тридцатилетней деятельности лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки НИИ физико-химических Белорусского государственного университета.

Целлюлоза является основным структурным материалом в клеточной стенке растений и на ее долю приходится 45% древесной массы. В мире приблизительно 2% от среднегодового объема всей перерабатываемой биомассы используется для производства искусственных волокон из регенерированной целлюлозы (гидратцеллюлозных волокон), которые при изготовлении одежды отличаются повышенной комфортностью и аналогичны по свойствам хлопковым. Однако в отличие от последних биомасса, идущая на их производство, не выращивается на пахотных землях и поэтому создание безопасного производства гидратцеллюлозных волокон является важным шагом в направлении защиты окружающей среды. Достаточно парадоксальным является тот факт, что в основе современного производства экологически чистых и биоразлагаемых гидратцеллюлозных волокон лежит самый вредный в производстве химических волокон вискозный процесс, который чрезвычайно сильно загрязняет окружающую среду. При производстве 1 т вискозного волокна выбрасывается в атмосферу

0,7–1,0 млн. м³ воздуха, содержащего сероводород и сероуглерод, а объем сточных вод, загрязненных сульфатом цинка, составляет до 1000 м³.

Мы начали разработку бессероуглеродных процессов получения гидратцеллюлозного волокна в 80-ых годах прошлого века, т.е. еще до того, как отцы-основатели «зеленой» химии П.Анастас и Дж.Уорнер сформулировали ее двенадцать принципов. За это время было предложено три процесса: с применением системы диметилформамид–тетраоксид диазота, водный раствор хлорида цинка и водный раствор ортофосфорной кислоты. Первый процесс по сравнению с вискозным обеспечивал выполнение следующих принципов «зеленой» химии: использование температуры окружающей среды для приготовления прядильного раствора, сокращение выбросов в атмосферу почти в 10 раз, сбросов сточных вод почти в 100 раз. Единственным недостатком было использование токсичного газообразного тетраоксида диазота на стадии растворения целлюлозы, при этом выделение газообразного продукта при формировании прекращалось вследствие образования комплекса тетраоксида диазота с ДМФА и целлюлозой. Несомненным достоинством данного растворителя является возможность совмещения в нем целлюлозы с большим числом синтетических полимеров, нерастворимых в водных средах, например, с полиметилметакрилатом, поливинилхлоридом и др. Из приведенного выше обсуждения ясно, что этот процесс не подходит для крупнотоннажного производства волокон, в то время как производство по этой технологии небольшого объема волокон для специальных целей может представить интерес.

Второй разработанный нами процесс получения гидратцеллюлозных и структурно-смешанных с полиакрилонитрилом волокон из водных растворов хлорида цинка соответствовал следующим принципам «зеленой» химии: устранение газовых выбросов, сокращение числа промежуточных стадий при производстве продукта по сравнению с вискозным в 2 раза. Пессимистический прогноз в отношении развития производства гидратцеллюлозных волокон этим способом основывался на недостаточно высоких механических характеристиках волокна (прочность на разрыв 1–15 сН/текс и удлинение 10–12%), которые были достигнуты на имеющемся в то время прядильном оборудовании. Реальной альтернативой вискозному процессу сегодня может стать предложенная нами бессероуглеродная технология получения гидратцеллюлозных формованных изделий с использованием ортофосфорной кислоты в качестве растворителя целлюлозы. Ортофосфорная кислота доступна, имеет низкую токсичность и одновременно

является хорошим растворителем для других полимеров: полиакрилонитрила, его сополимеров, поливинилового спирта, хитозана, полиамида и др., растворы которых совместимы с растворами целлюлозы. Принципиальная схема замкнутого процесса получения гидратцеллюлозных волокон по новой технологии и описание его основных стадий приведены в работе [2]. Аппаратурное оформление технологии защищено патентами. Новый процесс успешно прошел стадию масштабирования на ОАО «СветлогорскХимволокно», где была создана опытно-промышленная установка производительностью 3000 кг/год. По данной технологии также получены целлюлозно-хитозановые нити с хорошими механическими показателями (прочность 25–30 сН/текс), которые гигроскопичны, нерастворимы в воде, устойчивы к действию разбавленных щелочей, большинству органических растворителей, обладают свойством самозатухаемости и антибактериальности. При увеличении количества в волокне хитозана до 30 % кислородный индекс возрастает от значения 18 % до 57,0%, что изменяет группу огнезащитной эффективности целлюлозного волокна от «горючее легковоспламеняющееся» до «негорючее специального назначения».

Для волокон и нитей, полученных по новой практически безотходной технологии из прядильных растворов в ортофосфорной кислоте, предложено общее название «Гринцел» (Greencel), которое отражает её соответствие принципам «зеленой» химии.

Побочный продукт этого производства – отработанная осадительная ванна – представляет собой 40 % водный раствор моно- и ди-гидрофосфата калия. Она может быть непосредственно использована в качестве удобрения либо в жидком виде, либо в виде сухого порошка, образующегося после выпаривания воды, так как ее компоненты входят в состав удобрений, импортируемых сегодня в Республику Беларусь. Еще одним оригинальным решением проблемы утилизации осадительной ванны явилось органо-минеральное удобрение на основе отработанной осадительной ванны и гидрофобизированного гидролизного лигнина.

Лигнин – второй после целлюлозы полимер, составляющий в биомассе дерева до 35%. Для гидролизного лигнина, отвалы которого в республике составляют около 4,3 млн. тонн, была разработана технология получения уникального сорбента «Лигносорб» для ликвидации разливов нефтепродуктов и утилизации их отходов, и произведено более 3 тыс. тонн. Он отличается от других известных сорбентов тем, что в течение нескольких секунд превращает жидкие нефтепродукты в твердые композиты. В отличие от синтетических сорбентов, продукты сгорания которых экологически небезопасны, «Лигносорб»

в нефтенасыщенном состоянии может быть утилизирован как композиционное топливо. По теплотворной способности (высшая теплота сгорания 25–30 кДж/кг) оно не только не уступает, но и превосходит известные виды твердых топлив. Его можно использовать как в виде твердой гранулированной массы, так и в виде пеллет. На ОАО «Бобруйский завод биотехнологий» уже наработано 3 тыс. тонн композиционного топлива.

Лигнино-минеральное удобрение протестировано в РУП «Институт почвоведения и агрохимии» НАН Беларуси и УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия» путем агрохимического культивирования на дерново-подзолистых почвах озимых, яровых зерновых культур и кукурузы на зеленую массу, выращивания овощей в закрытом грунте. Зафиксировано увеличение практических показателей по сравнению со стандартным удобрениями: суперфосфатом аммония и монофосфатом калия.

Таким образом, комплексный подход к рациональному использованию основных компонентов древесины – целлюлозы и лигнина – позволил замкнуть технологические схемы получения гидратцеллюлозного волокна и лигнинового сорбента с образованием комплексного органо-минерального удобрения, которое обеспечивает эффективное воспроизведение биомассы и, таким образом, реализацию стратегии циркуляционной экономики «от колыбели до колыбели». Именно к таким «зеленым» стратегическим подходам стремится сегодня весь мир на пути к «зеленой» экономике, «зеленой» цивилизации и устойчивому развитию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасова, Н.П. Зеленая химия и российская промышленность / Н.П. Тарасова, А.С. Макарова, С.Ю. Вавилов, С.Н. Варламова, М.Ю.Щукина // Вестн. Росс. акад. наук. 2013, т.83, Т 12.– С. 1–8.
2. Grinshpan, D. Good real world example of wood-based sustainable chemistry / D. Grinshpan, T. Savitskaya, N. Tsygankova, S. Makarevich, I. Kimlenka, O. Ivashkevich // Sustainable Chemistry and Pharmacy. 2017, vol.5. – P.1 – 13. doi.org/10.1016/j.scp.2016.11.001

Ю.Л. Юрьев¹, проф., д-р техн. наук
Т.М. Панова², ст. преподаватель
¹charekat@mail.ru, ²ptm55@yandex.ru,
(УГЛТУ, г. Екатеринбург)

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА И ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ

Анализ научно-технической информации показал, что за последние 20 лет техника, используемая в РФ для производства древесного угля (ДУ), существенно изменилась. Поскольку годовой объем лесозаготовок большинства действующих предприятий не превышает несколько десятков тысяч кубометров, в РФ созданы и работают сотни сравнительно небольших установок мощностью от 100 до 1000 т ДУ в год. Производство ДУ постепенно переместилось к источникам сырья, т. е. непосредственно на лесозаготовительные предприятия.

Существенным толчком, повлиявшим на развитие предприятий малого и среднего бизнеса в области производства ДУ, можно считать предложение Н. И. Богдановича и В. В. Ипатова использовать нижний вывод ПГС при внешнем обогреве реторты. Такой вариант снимает проблемы с экологической опасностью ПГС, поскольку она не разбавлена инертным газом, имеет температуру несколько сотен градусов и устойчиво горит в топке реторты.

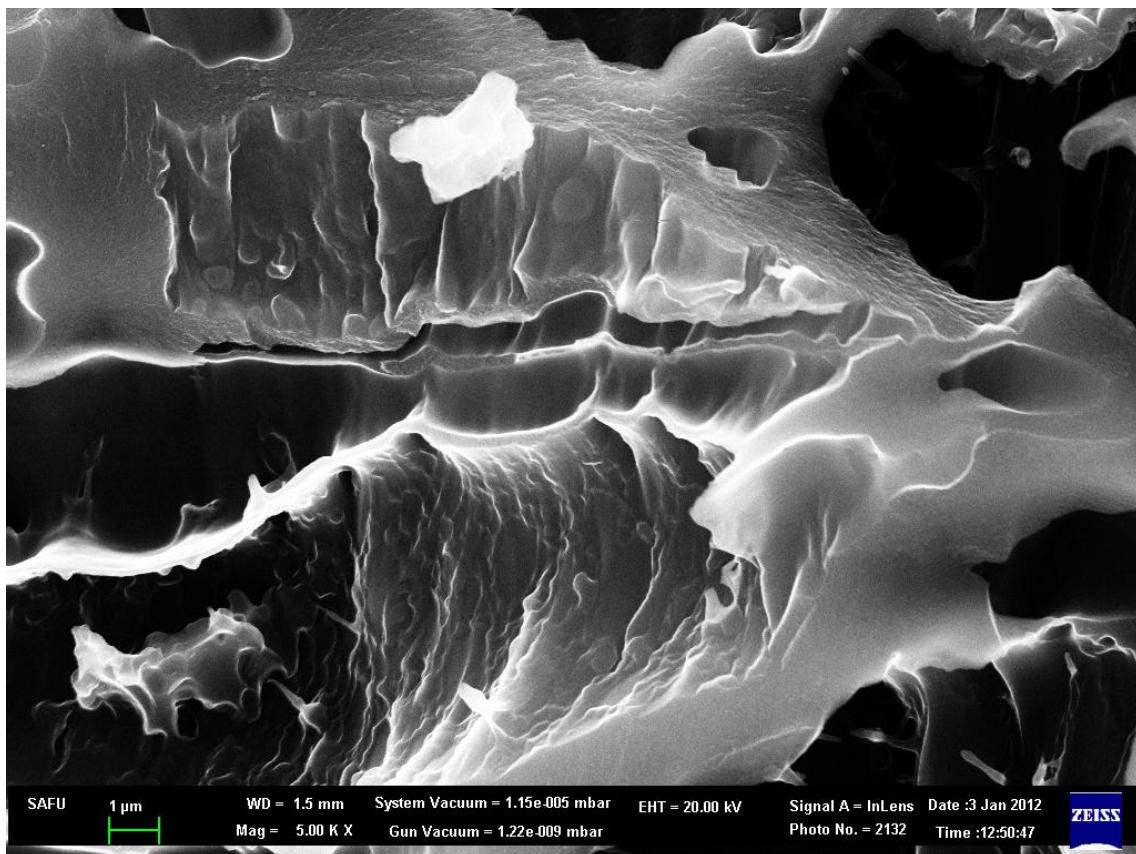
При переработке мелких древесных отходов образуется много мелкого и пылевидного ДУ. Как правило, такой уголь необходимо брикетировать, чтобы получить транспортабельный продукт с необходимой прочностью.

Основными тенденциями развития пиролиза древесины в России можно считать следующие:

- перемещение производства древесного угля непосредственно к источникам лиственной древесины и древесных отходов;
- резкое снижение экологической опасности технологии пиролиза древесины за счет организации сжигания парогазовой смеси;
- вовлечение в переработку древесных отходов и организацию производства древесноугольных брикетов.

Наряду с брикетированием, одним из основных вариантов переработки ДУ является его активация с целью производства различных марок активных углей (АУ). В качестве сырья для активации используется древесный, каменный и бурый уголь, лигнит, торф, скорлупа кокосового ореха, бамбук, фруктовые и оливковые косточки и даже рисовая солома. Структура АУ на древесной основе показана на ри-

сунке. Из него видно, что сохранены элементы микроструктуры исходного сырья, а сама пористая структура неоднородна и нерегулярна.



Пористая структура АУ зависит от вида используемого сырья. Например, для АУ из скорлупы кокосового ореха характерны микропоры, для АУ из каменного угля – мезопоры. В АУ из древесины много макропор. На эффективность применения АУ оказывает влияние не только распределение пор по размерам, но и характер функциональных групп на его поверхности, поскольку кроме физической сорбции, АУ может обеспечивать анионо- и катионообмен.

Структура рынка сбыта производимых в мире АУ с течением времени меняется. Так, в связи с повсеместным снижением качества природных вод, используемых для питьевого водоснабжения, растёт интерес к АУ, используемым для этих целей [1, 2]. Та же тенденция характерна и для марок АУ, используемых для доочистки воды в пищевой промышленности [3].

Примерно 80 % от общего мирового объема производства АУ приходится на использование в жидкой фазе, в основном для очистки воды. Около 20 % АУ применяется для очистки газов. Ожидается, что доля этого сегмента будет увеличиваться.

Одной из характеристик развития мирового рынка АУ в течение последних лет был взрывной рост объемов использования порошкообразного АУ для улавливания ртути. По оценке Roskill, в этой области применения ежегодный рост в период между 2007 и 2012 гг. составлял 101 %, в то время как в целом мировое потребление АУ увеличивалось в среднем на 13 % в год [4]. В декабре 2011 г. в США был принят стандарт Mercury and Air Toxics Standard (MATS), направленный на сокращение выбросов ртути, других металлов, а также газовых окислов при работе угольных и мазутных электростанций, что так же увеличит потребление АУ на эти цели.

Мировое потребление АУ превысило 2 млн т/год, причем значительный прирост обеспечен за счет развивающихся стран.

Крупнейшими производителями АУ в мире являются Китай, США, Япония, Германия, Нидерланды. В последние годы к ним присоединились страны Южной и Юго-Восточной Азии - Индия, Филиппины и Шри-Ланка [5].

Основными тенденциями производства АУ можно считать следующие:

- темпы роста выше среднемировых в связи с общемировым ужесточением экологических проблем;
- перемещение производства АУ на основе скорлупы кокосового ореха в страны Юго-Восточной и Южной Азии;
- ускоренные темпы выпуска марок АУ, предназначенных для очистки газовых выбросов тепловых электростанций и обработки воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изучение сорбционных свойств активного угля в статических условиях. Дроздова Н.А., Юрьев Ю.Л. Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т.16. №19. – С. 83–84.
2. Доочистка артезианской воды с применением модифицированных древесных углей. Юрьев Ю.Л., Дроздова Н.А., Панова Т.М. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т.16. № 19. С.85–86.
3. Применение модифицированных древесных углей в пищевой промышленности. Юрьев Ю.Л., Панова Т.М. Вестник Технологического университета. – 2017. – Т.20. №4. – С. 137–138.
4. Roskill: Activated Carbon Could See World Consumption Double in Four Years. URL: <http://www.prnewswire.com/news-releases>
5. United Nations Commodity Trade Statistics Database. URL: <http://comtrade.un.org/db/dqBasicQueryResults>

УДК 630*863

В. С. Болтовский, проф., д-р техн. наук
v-bolovsky@rambler.ru (БГТУ, г. Минск)

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ЭНЕРГИИ

Растительная биомасса в отличие от интенсивно сокращающихся запасов ископаемых видов органического сырья является постоянно возобновляемым природным ресурсом, что обуславливает перспективность и актуальность ее промышленного использования.

Одним из перспективных направлений является ее гидролитическая и биотехнологическая переработка.

Гидролизное производство в СССР было высокорентабельной подотраслью микробиологической промышленности, обеспечивающей крупнотоннажный выпуск фурфурола, фурановых производных на его основе, ксилита, этилового спирта, кормовых дрожжей и других продуктов.

В настоящее время на постсоветском пространстве гидролизные заводы вследствие высокой энергоемкости, образования значительного количества отходов, загрязненных сточных вод и выбросов в атмосферу за исключением отдельных предприятий прекратили свою деятельность или перерепрофилированы.

В то же время востребованность на мировом рынке продуктов гидролизного производства возрастает, что обусловлено использованием этилового спирта в качестве топлива для автотранспорта, дефицитом во многих странах кормового белка, неудовлетворенной потребностью различных отраслей промышленности в фурфуроле и его фурановых производных.

Поэтому в экономически развитых странах проводятся исследования по разработке технологий их получения как методами кислотного, так и ферментативного гидролиза, в т. ч. реализованные в промышленных масштабах. При этом особое внимание уделяется использованию не имеющего пищевой ценности лигноцеллюлозного растительного сырья (отходов деревопереработки и сельскохозяйственного производства).

Ферментативный гидролиз устраниет наиболее существенные недостатки кислотного – обеспечивает выход моносахаридов, близкий к теоретически возможному при сравнительно невысоких температурах процесса. Однако его осуществление (как и процесса прямой биоконверсии растительной биомассы, особенно древесной) требует

предварительной обработки сырья для повышения реакционной способности целлюлозы.

Одним из перспективных способов повышения эффективности кислотного и ферментативного гидролиза является использование электромагнитного поля сверхвысоких частот (СВЧ-энергии).

Основы теории и практического применения СВЧ-энергии (за рубежом и в русскоязычной литературе часто применяется термин микроволновое излучение) изложены в многочисленной специальной литературе [1, 2] и других.

В последние годы СВЧ-нагрев широко применяется в различных отраслях промышленности [3].

Применение СВЧ-энергии в химической переработке растительного сырья систематизировано, например, в обзоре [4]. Однако основное внимание в нем уделено выделению низкомолекулярных органических соединений и высокомолекулярных компонентов, сушке, пиролизу, химическому модифицированию полимеров растительного происхождения и сырья и в меньшей степени – гидролизу растительного сырья.

На кафедре химической переработки древесины БГТУ на протяжении длительного времени проводились исследования по повышению эффективности гидролитической переработки растительного сырья, часть которых опубликована в различных изданиях и обобщена в монографии [5].

Выполнение экспериментов проводили на СВЧ-установке волноводного типа (мощность СВЧ-генератора 1 кВт, частота поля 2400 МГц), помещенной в изолированной камере и обеспечивающей дистанционное измерение температуры в зависимости от продолжительности обработки.

Определение диэлектрических характеристик (диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь, удельной проводимости и магнитной восприимчивости) микрокристаллической целлюлозы до и после СВЧ-обработки при оптимальных параметрах (температура 160⁰С, продолжительность 2 мин), результаты термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и химического анализа, позволили сделать заключение о том, что воздействие электромагнитного поля СВЧ приводит к нарушению структурной упорядоченности, разрыву межмолекулярных водородных связей и разрушению надмолекулярной структуры целлюлозы. Установлены кинетические закономерности процесса термодеструкции микрокристаллической целлюлозы под действием электромагнитного поля сверхвысокой частоты, выявлено влияние на

эффективность обработки содержания влаги и лигнина в различных видах целлюлозы.

Результаты исследований позволили определить наиболее перспективные направления использования СВЧ-энергии для повышения эффективности процессов гидролитической переработки растительного сырья (рисунок).



Рисунок – Использование СВЧ-энергии для повышения эффективности гидролитической и биотехнологической переработки растительного сырья

Установлено, что предварительная обработка древесины приводит к повышению ее реакционной способности и эффективности последующей биоконверсии.

Так при твердофазной ферментации предварительно обработанной под действием СВЧ-энергии древесины березы микромицетом *Trichoderma viride* она обогащается белком в 1,6 раза больше по сравнению с исходной, а при глубинном культивировании (с содержанием

нерасторимого субстрата в культуральной жидкости 5%) – в 1,9 раза, достигая 11,2% от массы абсолютно сухого субстрата.

В то же время необходимо отметить, что термокаталитическая обработка древесины березы при параметрах гидролиза гемицеллюз обеспечивает более высокую эффективность биоконверсии оставшегося целлолигнина. При глубинном культивировании целлолигнина древесины березы мицелиальными грибами (*Trichoderma viride*) содержание сырого протеина увеличивается в 2,6 раза (до 15,58% от массы субстрата), а при применении смешанной культуры микромицета *Trichoderma viride*, обеспечивающего деструкцию полисахаридов, и дрожжеподобных грибов *Candida tropicalis*, более эффективно усваивающих моносахариды, – в 2,9 раз (до 18,52%).

Применение СВЧ-энергии позволяет существенно интенсифицировать процесс кислотного гидролиза полисахаридов растительного сырья.

Максимальный выход редуцирующих веществ (30,9%) при стационарном СВЧ-гидролизе древесины березы в присутствии 2%-го раствора серной кислоты достигается при температуре 190⁰С и продолжительности процесса 9 с. Аналогичный выход редуцирующих веществ при кислотном гидролизе древесины традиционным способом с использованием для нагрева технологического пара обеспечивается при сопоставимых условиях при продолжительности 30–40 мин.

СВЧ-гидролиз овсяной соломы и соломы тритикале с использованием в качестве катализатора 2,5%-го раствора серной кислоты (температура 140⁰С, продолжительность 9 с) обеспечивает выход редуцирующих веществ соответственно 25,6% и 24,6%.

Использование СВЧ-энергии обеспечивает значительное повышение эффективности процесса дегидратации пентоз в фурфурол в гомогенных условиях.

Применяемый в промышленности парофазный гидролиз растительного сырья обеспечивает выход фурфурола не более 60% от потенциального. Жидкофазная дегидратация пентоз позволяет получить его выход, близкий к теоретически возможному. Однако при применении конвективного нагрева технологическим паром длительность процесса приводит к потерям фурфурола.

Выход фурфурола из модельных растворов ксилозы, содержащих 0,5% серной кислоты, при температуре СВЧ-нагрева 160⁰С и продолжительности 10 с составил 73,4%, а при продолжительности 30 с – 82,38% от теоретически возможного.

При СВЧ-дегидратации пентозных гидролизатов, полученных гидролизом гемицеллюз древесины березы и древесно-кустарни-

кового сырья, достигнут выход фурфурола 82,5% от теоретически возможного, что существенно выше, чем при применении для нагрева технологического пара (74%).

Для повышения эффективности гидролитической и биотехнологической переработки растительного сырья целесообразно осуществление процесса гидролиза гемицеллюлоз, СВЧ-дегидратация пентозного гидролизата в фурфурол и биоконверсия оставшегося целлолигнина мицелиальными грибами для обогащения белком или его ферментативный гидролиз с получением этанола. Такая технология обеспечивает наиболее эффективное комплексное использование основных компонентов растительной биомассы, повышение выхода целевых продуктов при существенной интенсификации процессов.

Одной из проблем, сдерживающих использование СВЧ-энергии для гидролитической переработки растительного сырья, является создание оборудования, обеспечивающего непрерывное осуществление процессов при соответствующих параметрах.

ЛИТЕРАТУРА

1. СВЧ-энергетика: в 3 т. Т. 1. Генерирование. Передача, Выпрямление / под ред. Э. Окressа. – М.: Мир, 1971.
2. Диденко, А. Н. СВЧ-энергетика / А. Н. Диденко, Б. В. Зверев. – М.: Наука, 2012.
3. Молодцова, М.А. Возможности и перспективы использования микроволнового излучения в промышленности (обзор) М.А.Молодцова, Ю.В. Севастьянова // Лесной журнал. – 2017. – № 2. – С. 173–187.
4. Маркин, В. И. Основные направления использования микроволнового излучения при переработке растительного сырья (обзор) / В. И. Маркин, М.Ю. Чепрасова, Н.Г. Базарнова // Химия растительного сырья. – 2014. – № 4. – С. 21– 42.
5. Болтовский, В.С. Теория и технология комплексной гидролитической переработки растительной биомассы / В.С. Болтовский. Минск: БГТУ, 2014.

УДК 66.084.8

Д.Н. Ведерников, проф., д-р хим. наук

Е.О. Попляк, студ., В.В. Баканов, студ., В.В. Золотарев, студ.

Dimitriy-4@yandex.ru (СПбГЛТУ имени С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия)

ВЛИЯНИЕ АКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

При проведении экстракции коры березы разными растворителями, гидролизе березовой древесины водным раствором соляной кислоты [1], сульфатной и натронной варок древесины, отстаивании сульфатных щелоков наблюдается влияние характера сигнала, частоты и амплитуды на ускорение процессов. Для изучения явления, к сосудам, в которых проводились процессы, подключались электроды от генератора электромагнитных колебаний и при мощности сигнала не превышающей 1,5 мВт, за счет явления электрострикции создавалась вибрация. Во всех случаях наблюдался узкий интервал частот, при котором резко возрастала интенсификация процесса – при экстракции луба березы щелочью – увеличивался выход экстрактивных веществ на 17%, при варке древесины оптическая плотность раствора при длине волны 280 нм, соответствующей поглощению лигнина увеличивалась с 0,20 до 0,46. При экстракции бересты гексаном в 2 раза увеличивался выход тритерпеноидов, а при экстракции плодовых тел гриба шиитаке горячей водой увеличивался выход экстрактивных веществ на 19%, при отстаивании слабого черного щелока количество смоляных, жирных кислот и неомыляемых соединений на дне отстойника уменьшалось в 10 раз по сравнению с холостым опытом.

При экстракции луба береза было выяснено, что меандр является лучшим сигналом, который передает воздействие. Синусоидальный и пилообразный сигналы мало влияют на процесс.

Также существуют максимумы при изменении амплитуды колебаний или напряжения на приборе. Наблюдаемые эффекты находятся в интервале частот 160-200 кГц. При использовании твердого растительного материала лучшие эффект дают амплитуды в интервалах 2.7-3 В. При отстаивании щелоков лучшие результаты показывают амплитуды менее 1 В.

Используемая мощность воздействия в 1000-10000 раз меньше обычно применяемых при ультразвуковых процессах мощностей. В случае использования ультразвуковой экстракции интенсификация объясняется увеличением скорости обтекания; кавитационным эффек-

том, влияющим на структуру пористых тел и приводящим к появлению микротрешин.

В нашем случае предполагаем, что увеличение скорости процесса достигается при помощи тензо-импульсной модуляции. Тензо-импульсная модуляция может повышать скорость химических реакций, а также увеличить перенос тепла и массоперенос [2]. Тензо-импульсная модуляция представляет собой изменение параметров импульсных сигналов во времени или в пространстве. Обычно этот процесс представляет собой разновидность модулированных колебаний, где в качестве "переносчика" информации используется последовательность импульсов. Существует оптимальная частота воздействия на скорость процесса и свойства полученных материалов [2]. Режим обоснован фоновой регуляцией физико-химических процессов ультраслабыми сигналами, отвечающими тонким механизмам самоорганизации механических структур. Показано существование верхних амплитудных порогов в тензо-импульсной регуляции, отличающей её от директивных методов грубого нарушения хода естественной самоорганизации [2]. Таким образом, при определенном очень слабом внешнем звуковом не энергозатратном, не принудительном воздействии происходит интенсификация процесса диффузии. Процесс изменяется в результате слабых директивных воздействий. Объяснение этому можно попытаться найти в увеличении самоорганизации турбулентного движения на границе раздела фаз. Граница раздела фаз составлена из флуктуирующих кластеров жидкой фазы. Здесь формируются синхронные низкочастотные резонансные колебательно-вращательные движения слоев жидкости. Передаваемая через антенну слабая вибрация, вызываемая электрострикцией проводника, воспринимается слоями жидкости как регулярный сигнал, и неравновесный процесс приобретает пространственно-временную упорядоченность. Если спектр, фазовые и амплитудные характеристики внешнего сигнала адаптированы к системе, она откликается так, что амплитуда волны будет нарастать. Слои раствора подвергаются циклической раскачке. Такие волны самоподдерживаются, синхронизируясь на фоне постоянно действующего акустического сигнала, и без затухания распространяются вдоль границы перехода из одной фазы в другую.

Отмечается, что увеличение амплитуды при наблюдении синхронизирующих эффектов может привести к полному рассогласованию системы [3], поэтому, по-видимому, и наблюдается максимум при изменении напряжение на генераторе.

Величина резонансной частоты может быть связана с размерами капилляров и пор внутри другой твердой или жидкой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ведерников, Д.Н. Исследование процесса гидролиза растительного сырья в регулирующем поле слабых тензоимпульсов / Д.Н. Ведерников, В.И. Рошин, В.И. Зарембо, А.А. Колесников // Известия СПГТИ (технического университета). – 2010. – Т.35. – №9. – С. 15–17.
2. Zarembo, V.I. Background resonant acoustic control of heterophase processes / V. I. Zarembo, A. A. Kolesnikov //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2006. – Vol. 40(5). Pp 483–495.
3. Захарова А.С. Амплитудные и фазовые флуктуации в детерминированных генераторах хаоса и зашумленных автоколебательных системах: автореф. дисс.... канд. физ.-мат. наук. Саратов, 2010. – 23 с.

Prof. L. Shamaauri, Prof. J. Aneli

lana-shamaauri@mail.ru

R.Dvali Institute of Machine Mechanics, Tbilisi, Georgia

POLYMERIC COMPOSITES CONTAINING WASTE PRODUCTS OF MEDICINAL PLANT YUCCA

with polymer composition materials (composites) [1]. At last years the polymers with wood high dispersive materials attract more and more attention of the scientists and engineers [2-4]. The widening of production of such materials is due to the gradual decreasing of the natural purveyance and cheapness of the wood wastes. Besides of the composites with wood wastes are characterized with high technical characteristics and often are even better than the analogues made from poor woods.

The purpose of our work is the obtaining of ecologically poor polymer composites filled with natural plant wastes, namely –yucca.

Experimental: In our case we used the **Introduction:** The development of the modern building industry, agriculture and other industrial branches are hardly connected yucca – subtropical plants dry wastes dispersive fibers (<50 mcm), which have very thin needles face. Using of yucca wastes in composites is based on application namely of needle like structure of this plant [5]. The epoxy resin ED-20 with hardener polyethylene-polyamine as hardener are used in our composites. There were obtained the composites with different content of ingredients. The moulds used in our technology for formation of samples for physical-mechanical and other properties were selected in accordance with standards using fluoroplastic material. At the end of hardening (after 24 h) the samples

were removed from moulds and are heat-treated in the thermostats during 2 h under 80⁰ C.

Results and discussion: The following characteristics of the obtained composites were testified: density, mechanical strengthening at pressing, softening temperature by Vica method and water-absorption. Obtained results are presented in the Table 1 and Table 2.

Table 1

N	Filler (wt%)	Density, g/cm ³	Strengthening at pressing, MPa	Softening temperature, C ⁰	Water- absorption, %
1	40	0,94	66,2	185	1,5
2	50	0,87	60,6	170	0,16
3	70	0,82	54,8	160	2,5

Table 2 – The technical characteristics of the composites based on epoxy resin and yukka dry wastes (average length of the filler particles is < 50 mcm)

N	Filler (wt%)	Density, g/cm ³	Strengthening at pressing, MPa	Softening temperature, C ⁰	Water- absorption, %
1	40	0,90	58,7	180	2,07
2	50	0,99	63,9	170	3,17
3	70	0,89	51,4	170	5,48

Tables 1 and 2 data show that first of all the composites containing 40-50 wt% of the filler with middle sizes about 50 mcm are characterized with more high characteristics in comparison with analogues with more high dispersive fillers. This result may be ascribed to present of more long needles in first composites, than in second one. On the second stage we have preliminary modified the filler particles by 5wt% of ethyl-silicate using the reaction of sylanization. The end product of this reaction was investigated by use of FTIR. Obtained by this way modified filler was introduced to the epoxy resin, which was hardened in the regime described above. The technical characteristics of the composites with modified fillers are presented in the table 3.

Table 3 – The technical characteristics of the composites based on epoxy resin and yukka dry wastes modified by ethyl-silicate

N	Filler (wt%)	Density, g/cm ³	Strengthening at pressing, MPa	Softening temperature, C ⁰	Water- absorption, %
1	40	1,10	77,6	180	1,80
2	50	0,98	79,3	190	2,56
3	70	1,80	76,9	170	3,90

In accordance with the table 3 data the strengthening of the composites containing the modified filler is rather high than for analogues containing unmodified same filler. This parameter depends on the content of the filler. By more high values of strengthening are characterized the composites containing 40-50wt% of the modified filler. These composites are characterized with high softening temperature (i.e. high thermal stability). It is clear that improving of technical characteristics of composites with modified fillers is due to molecules of ethyl-silicate, which are displaced on the surface of needle like Yucca fillers and active influenced on the hardening reactions in the composites in result of which the interactions reactions between filler particles and epoxy-molecules enhance and the compatibility of composite components increases. Namely the last fact is responsible in the increasing of waterproofing of the composites. It is well known fact that after increasing of the dispersive filler concentration the water absorption of polymer composites enhances. The experimental data show that because of the modifier action the increasing of the water-absorption in composites at increasing of the filler concentration is slower than in case of analogues without unmodified filler.

Conclusions: Application of dry wastes of the plant yukka as fillers in the composites based on epoxy resin leads in general to obtaining of material with high light weight, low water absorption and good mechanical and thermostable properties. For example, the composites containing 40–50wt% of yukka are characterized with following parameters: strengthening (at pressure)-60-66MPa, thermal stability 170–185⁰C, water-absorption 0.16–1.5%. Introduction to the composites of the same filler particles modified by ethyl-silicate improves some properties of the composites in comparison with analogous containing the same, but unmodified filler to some extent (especially strengthening- up to 77 MPa). Improving of the technical characteristics of composites containing modified by ethyl-silicate filler in comparison with analogous materials with unmodified one is due to enhancing of the ingredients compatibility and increasing of interaction between them.

REFERENCES

1. J.Aneli, O.Mukbaniani, E.Markarashvili, G.Zaikov, E.Klodzinska. Chemistry and Chemical Technology, 7 (2), 141-145, 2013.
2. Wood-Polymer composites. Ed.by K.O.Niska and M.Sain. Tokio, Japan, 2012.
3. A.Klesov, Wood –plastic composites. J.Wiley & sons, 2007, 698 p.

4. Clemons, C.D. Wood-plastic composites in USA, Forest product Journal, 2002, 52 (6).

5. J.Aneli, L.Shamanauri, J. Aneli (junior). Polymer composite. Georgian Patent. P6127, 2014. Tbilisi, Georgia.

УДК 630^x86:582.632.1

М. А. Кушнер, доц., канд. хим. наук
Т. С. Селиверстова, доц., канд. хим. наук
Я. М. Каток, доц., канд. хим. наук
makushner@yandex.ru (БГТУ, г. Минск)

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФЕНОЛЬНОЙ ПРИРОДЫ ЭКСТРАКТОВ КОРЫ ОЛЬХИ

В Республике Беларусь, ольха издавна применялась и применяется в настоящее время для производства фанеры. Ещё до Великой Отечественной войны все фанерные заводы в БССР работали преимущественно на ольхе. Известно, что сразу после революции и окончания гражданской войны, когда страна ещё находилась в состоянии разрухи, начались поставки фанеры на экспорт. Так в 1921-1922 операционном году на экспорт было поставлено 4038 м³ фанеры, а в 1925-1926 году было экспортировано почти 10 тыс. м³ фанеры. И из них почти 50% приходилось на ольховую фанеру. Ольховая фанера по выделке, сортировке и качеству предпочитается во многих случаях берёзовой фанере. Основной страной-получателем была Англия [1].

В лесном фонде Беларуси черноольховые леса занимают 694,5 тыс. га, что составляет 8,6% от лесопокрытой площади. В силу того, что древесина ольхи черной является ценным сырьем для выработки фанеры, древостои этой породы интенсивно вырубаются, начиная со второй половины XIX века [2]. В результате на предприятиях деревообрабатывающей промышленности скапливается кора ольхи в виде отходов, количество которых достигает 15% от перерабатываемой древесины. Как известно, основная масса древесной коры сжигается или вывозится в отвалы, хотя, как показывают исследования, такая утилизация крайне нерентабельна, так как высокая влажность отходов обуславливает низкую теплоту сгорания. Кроме того, образующиеся продукты сгорания и несгоревшие частицы оказывают негативное влияние на окружающую среду [3].

В тоже время, очевидно, что по своему химическому составу кора является уникальным возобновляемым сырьем для получения многих востребованных натуральных продуктов. В коре, наряду с полисахаридами и лигнином, находятся флавоноиды, красящие, пекти-

новые, смолистые и другие вещества. Важно отметить, что кору ольхи, благодаря наличию в ней биологически активных соединений, издавна применяли в народной медицине для лечения различных заболеваний.

Как с технологической, так и с экономической точек зрения весьма насущной задачей на современном этапе развития деревообрабатывающих отраслей промышленности является необходимость более рационального использования такого природного сырья, как древесная кора, чему в последнее время посвящено много исследований. Перспективным направлением утилизации коры является её экстракция с целью наиболее полного извлечения экстрактивных веществ, которые в дальнейшем могут быть переработаны в востребованные товарные продукты.

Ранее нами предложена и опробована схема последовательной экстракции коры ольхи, что позволило выделить комплекс природных веществ – пектиновые вещества, пентациклические тритерпеноиды ряда лупана и диарилгептаноиды (орегонин и др.) [4].

Цель настоящего исследования – экстракционное выделение из коры ольхи биологически активных веществ фенольной природы и изучение состава экстрактов.

В качестве объекта исследования использовалась кора ольхи черной (*Alnus glutinosa*) промышленной окорки, отбор которой осуществлялся из отвалов деревообрабатывающего предприятия «Борисовдрев». Возраст переработанной древесины ольхи составлял около 67 лет. Кора высушивалась и измельчалась на фракции размером до 2 мм.

Предварительно измельченную кору подвергали экстракции малополярным растворителем гексаном в аппарате Сокслета в течение 6 ч. При охлаждении экстракта был получен осадок. После вакуумной отгонки растворителя выделена маслообразная фракция экстрактивных веществ. Осадок в основном на наш взгляд представлен тритерпеноидом ряда лупана бетулином, что подтверждают его $T_{пл}$ (251°C) и спектральные характеристики (ИК и УФ), аналогичные литературным данным [4]. Основной компонент маслообразной фракции в соответствии с полученными нами спектральными характеристиками представлен диарилгептаноидом орегонином (1,7-ди-(3,4-дигидроксифенил)-3-оксогепт-5-ил- β -D-ксилопиранозидом) [5].

Остаток коры после гексановой экстракции подвергли экстрагированию 60 %-ным этанолом в аппарате Сокслета в течение 3 часов. При этом убыль коры по массе составила 27 %.

Полученный водно-этанольный экстракт подвергли ВЭЖХ анализу с применением высокоэффективного хромато-масс-спектрометра

Waters с диодно-матричным спектрофотодетектором PDA 996 и масс-детектором «Micromass ZQ 2000 (Waters, США), колонка «HYPERSIL C18» длиной 250 мм и диаметром 4,6 мм., размер частиц 5 мкм. В качестве подвижной фазы использовали раствор ацетонитрила (А) в 0,1 % муравьиной кислоте (Б) при скорости элюирования 1 мл/мин. Элюирование осуществляли в градиентном режиме (0-5 минут А/Б = 20\80; 5-20 минут А/Б = 40\60; 20-40 минут А/Б = 60\40). Объем вводимой пробы – 20 мкл. Тип ионизации – электроспрей ионизация (ESI). Запись масс-спектров производили в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов.

Порцию водно-этанольного экстракта упарили. Остаток (100 мг) растворили в небольшом количестве этанола и разделяли методом препаративной хроматографии на силикагеле 60 F₂₅₄. В качестве элюента использовали четыреххлористый углерод:этанол – 9:1. В результате были выделены 3 основные фракции. Полученные образцы были проанализированы спектральными методами (ИК и ЯМР ¹H). ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Bruker Tenzor 27 в таблетках KBr, спектры ЯМР ¹H – на спектрометре Bruker AC-500 (500 МГц), растворитель DMSO-d₆.

Полученные результаты позволяют предположить, что состав водно-этанольного экстракта принципиально отличается от экстракта спиртовым раствором соляной кислоты, выделенного нами ранее [4]. Так последний представлял собой преимущественно смесь антоцианидиновых красителей (УФ (λ_{max} , нм): 465-550), которые очевидно и представляют собой основной класс флаваноидов коры ольхи. Электронные спектры большинства фракций нейтрального экстракта, полученного в настоящем исследовании не имеют полос поглощения в длинноволновой области спектра (> 300 нм), характерной для большинства основных групп флаваноидов, вследствие наличия в их молекулах хромофорных групп. Исключение составляют две фракции с временами удержания 4,03 (I) мин и 21,65(II) мин, УФ спектры которых имеют полосы поглощения 310,81 нм и 326,81 нм соответственно. Анализ масс-спектров позволяет предположить, что основным веществом фракции I может являться эпикатехин-3-галлат (m/z 442), а фракции II – 3,5-диглюкозид мальвидина (m/z 655). Большинство фракций экстракта на наш взгляд в качестве основных компонентов включают полностью или частично этифицированные галловой кислотой моносахариды – типичные представители гидролизуемых танинов, что согласуется с соответствующими электронными и масс-спектрами (например, галлотанин (m/z 635). Среди других основных компонентов следует выделить арилгептаноиды орегонин (m/z 478,

ИК, см⁻¹: 3342, 2922, 1703), гирсутанол (m/z 480), которые также были выделены препаративной хроматографией. Другая фракция, полученная в результате препаративной хроматографии вероятно представляет собой флаваноид катехиновой группы 5,7-диметоксиглабрен, также не имеющий полос поглощения в длинно-волновой области электронного спектра. Содержание данного флаваноида подтверждается данными спектра ЯМР ¹Н. Третья фракция по всей вероятности содержит в качестве основного компонента соединение ряда сапонинов – сапониндиглюкозид (m/z 738, ИК, см⁻¹: 3433, 2924, 1621).

ЛИТЕРАТУРА

1. URL: <http://www.allfanera.ru/productions/view/1.htm>
2. Русаленко А.И. Возобновление леса в черноольшаниках Беларуси // Труды БГТУ. Лесное хозяйство. 2014. № 1. С. 167–170.
3. Ковернинский И.Н. Комплексная химическая переработка древесины / И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, С.И. Третьяков и др. – Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та. 2002. – 347 с.
4. Селиверстова Т. С., Кушнер М. А. Экстрактивное выделение комплекса биологически активных веществ из коры ольхи / Лесной и химический комплекс – проблемы и решения [Электронный ресурс]: сб. материалов по итогам Всерос. науч.-практ. конф. (7 декабря 2017 г., Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т. – Красноярск, 2017. – Режим доступа: <http://www.sibsau.ru/index.php/nauka-i-innovatsii/izdatelskayadeyatelnost>. С. 359-361.
5. Lee M.W. Diarylheptanoids from leaves of *Alnus hirsute* Turch // Arh. Parm. Res. 2000. Vol. 23. № 7. P. 50-53.

УДК 664.2

В.В. Литвяк¹, доцент, д-р техн. наук
А.Н. Батян², проф., д-р м. наук
В.А. Кравченко², канд. биолог. наук
kravchenko.v.anat@gmail.com

¹РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларусь по продовольствию», ²МГЭИ им. А.Д. Сахарова БГУ, г. Минск, Беларусь

ОБЛУЧЕНИЕ КРАХМАЛА ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ С ЦЕЛЬЮ ЕГО МОДИФИКАЦИИ

Известно, что немодифицированный крахмал плохо растворяется в холодной воде [1, 2]. Повышенной растворимостью обладают модифицированные крахмалы, в том числе окисленные, вследствие чего они широко востребованы в стройиндустрии, целлюлозно-бумажной, текстильной и, особенно, в пищевой промышленности [1–3].

В результате облучения картофельного крахмала нами было выявлено существенное возрастание общей титруемой кислотности, которое может быть обусловлено образованием органических кислот.

С повышением дозы облучения повышается общая титруемая кислотность, о чем свидетельствует прямая высокая связь ($r = +0,989$). Корреляция между дозой облучения и образованием щавелевой кислоты высокая ($r = +0,956$). Между дозой облучения и образованием уксусной кислоты в пределах дозы 40–80 кГр корреляция прямая высокая ($r = +1$), но при рассмотрении в диапазоне 40–120 кГр она обратная и весьма слабая ($r = -0,168$). Корреляция между дозой облучения в пределах 80–120 кГр прямая слабая ($r = -0,248$). В целом по образованию всех обнаруженных видов кислот корреляция между дозой облучения и содержанием органических кислот прямая, высокая ($r = +0,966$).

Кроме того, в облученном крахмале наблюдалось накопление количества 5-гидроксиметилфурфурола при росте дозы облучения, что также может обуславливать потемнение крахмала после облучения и объяснять увеличение потемнения крахмала с ростом дозы облучения. Корреляция между дозой облучения и содержанием 5-гидрометилфурфурола прямая высокая ($r = +0,981$).

Результаты реологических исследований показывают отчетливо выраженную псевдопластичность клейстера нативного крахмала. Течение клейстера необлученного крахмала носит ньютоновский характер. Для растворов всех облученных образцов наблюдается резкое (на два десятичных порядка) падение динамической вязкости, а также принципиальное изменение характера течения на ньютоновское.

Совокупность отмеченных фактов указывает на значительное снижение степени полимеризации амилопектина и амилозы в результате обработки картофельного крахмала ускоренными электронами. Этому способствует низкая степень кристалличности нативного крахмала, которая, как известно, повышает способность полисахаридов к радиационно-химической деструкции.

Реакции макрорадикалов с водой и кислородом обусловливают деструкцию цепей и падение молекулярной массы облученного крахмала. Интенсификации этих реакций способствует разогрев крахмала при облучении до 60°C. Поскольку температура стеклования картофельного крахмала естественной влажности, содержащего 12% воды, составляет примерно 95°C [4], в условиях эксперимента малые структурные элементы (боковые группы и сегменты, не входящие в состав узлов флуктуационной сетки) приобретают определенную подвижность, что ускоряет деструктивные процессы, протекающие в аморф-

ных зонах крахмала. При этом сильная деструкция полимерных цепей протекает без их существенного окисления. По-видимому, при облучении ускоренными электронами преобладают следующие реакции . Сочетание изменений фазовой и молекулярной структуры крахмала (аморфизация, резкое падение молекулярной массы, появление следов окисленных групп) закономерно обуславливает повышение его растворимости. При воздействии доз 220, 330 и 440 кГр растворимость картофельного крахмала в холодной воде увеличивается в 3, 8 и 14 раз соответственно. Повышенная растворимость крахмала в холодной воде расширяет ассортимент продуктов на его основе.

Под действием радиации (например, γ -облучения) происходит разрыв глюкозидных связей и изменение глюкозных остатков в цепях полисахаридов с дегидратацией с окислением спиртовых групп. Облучение образует слабые «точки» в молекулярных цепях, что облегчает разрыв цепи на этих участках при последующем нагревании крахмала или его кислотной обработке. При облучении картофельного крахмала γ -лучами (излучение ^{60}Co) с поглощенной дозой облучения 200–500 кГр получают продукты, обладающие повышенной растворимостью, кислотностью и низкой вязкостью. По свойствам они близки к декстринам. При облучении этого же крахмала электронами с высокой энергией дозами до 100 кГр получают продукт, сохраняющий зернистую структуру, двойное лучепреломление, но образующие клейстеры пониженной вязкости и обладающие меньшей способностью связывать йод. Деполимеризация крахмала при облучении приводят к такой структурной модификации молекул, которая снижает ферментную атакуемость крахмала. Это особенно проявляется при использовании высокой дозы излучения.

В результате облучения крахмала может образовываться формальдегид. Основной вклад в процесс образования формальдегида в облучаемых полисахаридах по свободнорадикальным механизмам вносят превращения первичных радикалов C₁, C₅ и C₆. В облучаемых в присутствии O₂ крахмалах выход CH₂O в ≈ 2 раза больше, по сравнению с деаэрированными образцами, что обусловлено превращениями перекисных радикалов типа C₆-C₅-OO под действием излучений .

Несмотря на достаточно большое количество сведений, механизм облучения крахмала полностью до сих пор не изучен. Облучение полисахаридов снижает точку плавления и вращение плоскости поляризации. При облучении амилозы, амилопектина и крахмала наблюдается потемнение, интенсивность которого повышается с повышением дозы облучения. Электронно-микроскопические исследования кукурузного и картофельного крахмала, облученного дозами до 200 кГр,

показывает, что структура зерна изменяется незначительно. При более высоких дозах появляются радиальные трещины и разрывы, особенно деградирует картофельный крахмал. При облучении дозой выше 150 кГр повреждается кристаллическая часть крахмала. Уменьшается молекулярная масса и длина цепи крахмала. Уменьшение степени полимеризации приводит к понижению (в логарифмической зависимости) удельной вязкости амилозы и амилопектина, облученных дозой выше 600 кГр в чистом виде или после экстракции крахмала. Облучение уменьшает вязкость в гораздо большей степени, чем тепловая обработка. Растворимость крахмала в воде повышается с увеличением дозы облучения. При облучении изменяется чувствительность к ферментам. Облучение вызывает произвольный, а не систематический разрыв связей 1→4. Редуцирующая способность увеличивается пропорционально дозе облучения (начиная с дозы 10 кГр), возрастает кислотность крахмала (активатор – кислород), но снижается с увеличением концентрации воды. При облучении образуются фрагменты полиозидных цепей различной длины частично деградированных декстринов, а также продукты радиолиза (оксиметилфурфурол, формалин и др.). Также образуются свободные кислоты и сложные эфиры, которые гидролизуются в предельных значениях рН, повышая кислотность.

Следует отметить, что физико-химические свойства облученного крахмала не постоянны во времени. Свободные радикалы способны сохраняться до двух лет и оказывать значительное влияние на физико-химические свойства крахмала. Через определенное время растворимость и кислотность облученных крахмалов существенно понижаются, вплоть до получения крахмалов полностью нерастворимых в воде.

Так, предложен способ радиационного сшивания крахмала при воздействии потока ускоренных электронов или γ -излучений суммарной дозой 0,1–200 кГр. При этом доза 0,1–1,0 кГр обеспечивает получение частично сшитого крахмала со способностью набухания в воде и повышения вязкости водных сред, а дозы более 1,0 кГр обеспечивают получение сшитого крахмала с полной нерастворимостью в воде.

Для стабилизации физико-химических свойств перед облучением крахмал с влажностью 20–45% смешивают с 0,1–0,4% сернокислого алюминия к массе сухих веществ крахмала, после облучения смесь насыщают углекислым газом путем продувания его со скоростью не менее 10 м/мин, а затем высушивают.

При облучении влажного крахмала образуются радикалы воды $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{e}$, которые, с одной стороны, ускоряют деструкцию и окисле-

ние крахмала, а, с другой стороны, способствуют рекомбинации и исчезновению радикалов.

На устойчивость свободных радикалов влияют ионы водорода (H^+), в присутствии которых радикалы также рекомбинируются и исчезают. Сернокислый алюминий, введенный в крахмал, в присутствии влаги подвергается гидролизу, создавая в облучаемой смеси кислую среду.

В присутствии углекислого газа скорость деструкции крахмала, как правило, замедляется. Однако, если насытить углекислым газом обработанный влажный крахмал, то образовавшиеся при взаимодействии с водой ионы водорода также обеспечивают рекомбинацию и исчезновение радикалов. Кроме того, углекислый газ, вытеснив из крахмальной смеси воздушную газовую среду, содержащую кислород и водород, исключает возможность дальнейшей деструкции крахмала.

На наш взгляд наиболее оптимальным способом стабилизации физико-химических свойств может оказаться контактная сушка на вальцовых сушилках или экструзионная обработка облученного крахмала совместно с сухим льдом (твердая форма углекислого газа), который добавляется в количестве 1–3% к массе сухих веществ.

Предварительная экструзионная обработка или контактная сушка 30–40% крахмальной суспензии на вальцовых сушилках при температуре 120–180°C приводит к клейстеризации, т.е. разрушению крахмальных гранул и может вызвать повышение эффекта облучения вследствие увеличения возможных вариантов рекомбинации полимерных цепей крахмала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полумбрік, М.О. Углеводы в пищевых продуктах / М.О. Полумбрік, В.В. Літвяк, З.В. Ловкіс, В.Н. Ковбаса. – Мінск: ІВЦ Мінфіна, 2016. – 592 с.
2. Starch: chemistry and technology / Ed. by Whistler R.L. and Paschal E.F. New-York and London: Academic Press. 1967.
3. Saint-Lebe L., Berger G., Michel J.-P., Huchette M., Fleche G. // Пат. №4115146. US. МПК Опубл. .1978 г.
4. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. // Успехи химии. 2000. – Т. 69. – №5. – С. 494.

УДК 676.154.6, УДК 664.162.6

В.Н. Иванова, Л.Г. Махотина
iv.v.n91@bk.ru

(Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАРИКАТОВ ВЫСОКОГО ВЫХОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Продукты глубокой переработки древесных волокнистых полуфабрикатов (ВПФ) – порошковые (ПЦ), микрокристаллические, фибрillлярные целлюлозы, а также порошковые лигноцеллюлозные материалы, являются наукоемким видами продукции с высокой добавленной стоимостью, что делает их привлекательными и перспективными для предприятий ЦБП, производящих волокнистые полуфабрикаты (ВПФ).

Эта перспектива продиктована, в частности, отрицательным торговым балансом России по целлюлозно-бумажной продукции, к которому приводит ситуация экспорта дешевой продукции (волокнистых полуфабрикатов, газетной бумаги, крафт-лайнера) и импорт дорогих, наукоемких видов).

В России основными видами сырья для производства порошковых целлюлоз является хлопковая целлюлоза и наиболее химически чистая древесная целлюлоза для химической переработки. Для производства ПЦ подходят также белёные виды технических целлюлоз.

Ещё одним видом древесных волокнистых полуфабрикатов (ВПФ), производство которого в мире постоянно растёт, является белёная химико-термомеханическая масса (БХТММ), выход которой составляет свыше 85 %. Так, в Китае на 34 предприятиях ЦБП работают более 50 технологических линий по выпуску ВПФ общей производительностью 10,73 млн т в год. На 25 из них БХТММ получают из древесины тополя или из смеси тополя и эвкалипта [1].

В основном БХТММ используют для изготовления газетной и белых видов бумаги для печати, а также в композиции тароупаковочных видов картона. Спрос на печатные виды бумаги снижается [2], поэтому встаёт вопрос об изучении возможности расширения областей применения этих полуфабрикатов. [3-4].

Для использования ПЦ в промышленных областях (в строительной, лако-красочной – для регулирования реологических свойств, в качестве стабилизатора эмульсий и дисперсий) к ним не предъявляются особо жёсткие требования к белизне и токсикологии, необходимые для изготовления пищевых и фармацевтических сортов ПЦ, поэтому

их можно заменить ПЦ, полученными из значительно более дешевых БХТММ, содержащих, в отличие от технических целлюлоз, повышенное количество лигнина. [5]

Цель данной работы – исследование возможности использования БХТММ из древесины ели и БХТММ из древесины осины в качестве сырья для получения ПЦ.

Для осуществления данной цели применяли: химические обработки, основанные на классических схемах гидролиза целлюлоз, в т.ч. по методике Баттиста; механическую обработку, которая проводилась на ролле Валлея (С массы=1%) до постоянных морфологических характеристик получаемых образцов. Комбинированная обработка заключалась в предварительной обработке H_2SO_4 с последующим размолом на лабораторной мельнице PFI (Табл. 1). Режимы обработки БХТММ осины и ели представлены в табл. 1

Таблица 1 – Режимы получения ПЦ

Ход работы	1 этап		2-3 этапы			
Технология обработки	Механическая	Комбинированная	Химическая*			
	Ролл Валлея	H_2SO_4 30% + PFI	HCl 11% (2,5 н)	H_2SO_4 9% (2,5 н)	H_2SO_4 34% (13н)	H_2SO_4 50%
Номер образца	ПЦ 1	ПЦ 2	ПЦ3	ПЦ4	ПЦ5	ПЦ6
T, °C	20	40	100	100	100	40
ГМ	-	22	1:16	1:16	1:16	1:13

Для мониторинга результатов проводили морфологический анализ (длина, ширина, индекс фибрillation, фракционный состав) целлюлозных порошков, проводимый на анализаторе волокна Morfi Comprast и классические химические методы качественного анализа древесины и целлюлозы.

Результаты и обсуждение

В табл. 2-3 представлены морфологические и качественные показатели получаемых в ходе разных обработок образцов ПЦ.

Анализ свойств образцов ПЦ показал, что в результате механической обработки БХТММ осины и ели происходят процессы рубки (уменьшение длины волокна, значительное увеличение мелкодисперсной фракции) и фибрillation волокна (увеличение индекса фибрillation). Для большинства образцов ПЦ, полученных при химиче-

ской обработке исходных ВПФ показали, что в основном мелкодисперсная фракция имеет длину от 40 до 60 мкм.

Таблица 2 – Свойства ПЦ, полученных обработкой БХТММ осины

№ образца ПЦ	БХТММ осина					Средн. СП	Общая целлюлоза, %		
	Морфологические свойства				Фракция менее 200 мкм, %				
	Длина крупновол. фракции, мкм	Ширина, мкм	Индекс фибрillation						
Исходный ВПФ	798	29	1,19	14,3	650	66			
ПЦ 1	349	26	2,98	62	500	75			
ПЦ 2	380	30	1,00	57	180	62			
ПЦ 3	306	35	0,68	84*	99	78			
ПЦ 4	369	31	0,51	57*	140	75,4			
ПЦ 5	342	28	1,27	93	122	67			
ПЦ 6	609	28	0,8	14,5*	210	84,3			

Таблица 3 – Свойства ПЦ, полученных обработкой БХТММ ели

№ образца ПЦ	БХТММ ель					Средн. СП	Общая целлюлоза, %		
	Морфологические свойства				Фракция менее 200 мкм, %				
	Длина крупновол. фракции, мкм	Ширина, мкм	Индекс фибрillation						
Исходный ВПФ	1187	31	1,57	14	600	67			
ПЦ 1	354	28	3,30	59	500	75			
ПЦ 2	310	41	1,28	76	180	71			
ПЦ 3	447	37	1,84	46	200	78			
ПЦ 4	589	36	1,87	24,3	100	70			
ПЦ 5	362	37	1,12	49	50	63			
ПЦ 6	523	38	1,01	24,2	220	67			

В ходе химических обработок значительно изменяется как морфологические свойства, так и количество общей целлюлозы для образцов ПЦ, полученных из БХТММ осины и существенно снижается СП целлюлозы для всех образцов ПЦ, что свидетельствует об интенсивном процессе гидролиза целлюлозы. Различие в динамике изменения качественного и морфологического анализа связано с разным строением и составом БХТММ из осины и ели. В БХТММ из ели со-

держание лигнина и смолистых веществ больше, как и длина исходных волокон.

После сушки образцы порошковых целлюлоз, полученные из БХТММ осины обработкой кислотами, имели бледно бело-розовый окрасы, из БХТММ ели – желтоватые. После механической обработки окрас менялся незначительно.

Выводы

Наиболее однородными мелкодисперсными образцами ПЦ с низкой СП и высоким содержанием целлюлозы являются образцы ПЦ, полученных из БХТММ осины химической обработкой (ПЦ 1) и (ПЦ3), а для ПЦ, полученных из БХТММ ели высоко-эффективными оказались методы механической и комбинированной обработки.

В ходе экспериментов показана принципиальная возможность получения порошковых материалов с высоким содержанием целлюлозы из БХТММ осины и ели.

ЛИТЕРАТУРА

1. International Poplar Commission COUNTRY REPORTS P. R. China / Poplar Special Commission, Chinese Society of Forestry Research Institute of Forestry, Chinese Academy of Forestry, 2016.
2. Статистика. ЦБК-экспресс. – Москва: ООО «Редакция журнала «Целлюлоза. Бумага. Картон». – №2, 2016.
3. В.Н. Иванова и др. Переработка волокнистых полуфабрикатов высокого выхода / ИВУЗ Лесн. журн. № 6 , 2017.
4. В.Н. Иванова, Л.Г. Махотина. Перспективы использования товарных видов целлюлозы для производства продуктов с высокой добавленной стоимостью./ г. Мытищи изд. журнала «Химические волокна» №4, 2018
5. Л.Г. Махотина, В.Н. Иванова. Методы получения наноцеллюлозы из волокнистых полуфабрикатов / СПБ : изд. журнала «Дизайн. Материалы. Технология», 2015.

УДК 665.327.3

Ж.В. Бондаренко, доц., канд. техн. наук, М.В. Коханская, студ.
bondarenko_zhanna@belstu.by (БГТУ, г. Минск, Беларусь)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКТА РОЗМАРИНА В СОСТАВЕ КОСМЕТИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

Растительное сырье, содержащее в своем составе комплекс природных высокомолекулярных и биологически активных компонентов,

широко используется в различных отраслях промышленности, как в натуральном виде, так и в виде продуктов его переработки.

В последние годы увеличивается спрос на косметические продукты, содержащие в своем составе компоненты натурального происхождения. При этом косметические изделия должны не только оказывать быстрый эффект на кожу, например, смягчать или увлажнять ее, но и иметь привлекательный внешний вид, а также содержать в своем составе вещества, обладающие различными функциональными свойствами. Важным компонентом косметических эмульсионных продуктов являются растительные масла, богатые ненасыщенными жирными кислотами, витаминами и другими, полезными для кожи, компонентами. Особое внимание приобретают средства, содержащие в составе антиоксиданты, способствующие защите клеток кожи от окислительного стресса, негативного воздействия УФ-излучения, а, следовательно, и от преждевременного старения. Источником природных антиоксидантов являются растительные экстракты [1].

Цель работы заключалась в изучении влияния растительного экстракта розмарина на свойства косметической эмульсии, содержащей оливковое масло.

Розмарин лекарственный или Розмарин обыкновенный (*Rosemarinus officinalis*) – полукустарничковые или кустарничковые растения рода Розмарин (*Rosemarinus*) семейства Яснотковые (*Lamiaceae*). Растение богато алкалоидами, дубильными веществами, эфирными маслами и другими активными компонентами. Его листья, побеги, цветы используются в пищевой промышленности, в кулинарии являются прекрасной добавкой к мясным и мучным изделиям. Экстракт розмарина содержит флавоноиды и органические кислоты, благотворно влияющие на кожу, обладает общеукрепляющим, антиоксидантным и противовоспалительным действием, поэтому применяется в косметических продуктах по уходу за кожей [2]. В работе использовали экстракт розмарина компании ООО «Белагролекс».

Предварительно было исследовано влияние растительного экстракта розмарина (0,03–0,12%) на свойства оливкового масла и его устойчивость к окислению в условиях ускоренного старения. Установлено, что экстракт практически не влияет на органолептические показатели оливкового масла и его физико-химические показатели. Наименьшие изменения физико-химических показателей, характеризующих окисление масла в условиях термообработки, происходили при расходе экстракта розмарина 0,03%, поэтому данное его количество было выбрано для получения образцов косметической эмульсии.

Состав косметической эмульсии: самоэмульгирующая основа Липодерм 4/1 (5%), оливковое масло (10%), глицерин (5%), дистиллированная вода (до 100%) и экстракт розмарина (0,03%). Образцы эмульсии получали диспергационным методом по способу «горячий/горячий», который предусматривает раздельный нагрев водной и масляной фаз до температуры 75–80°C, последующее смешивание фаз и диспергирование полученной эмульсии [3]. Экстракт розмарина вводили после охлаждения эмульсии до 40°C и осуществляли дополнительное ее диспергирование.

Полученные образцы эмульсии далее подвергали ускоренному старению – выдерживание в термостате при температуре 40–42°C в течение четырех недель. Оценку влияния экстракта розмарина на устойчивость образцов эмульсии к окислению определяли по изменению перекисного числа (характеризует количество первичных продуктов окисления жиров) и кислотного числа (отражает присутствие кислот, являющимися одними из вторичных продуктов окисления жиров). Также у образцов определяли значение pH и коллоидную стабильность.

В качестве контроля использовали образец эмульсии без экстракта розмарина и образец, содержащий вместо экстракта розмарина витамин Е. Результаты исследования представлены на рисунках 1 и 2.

Из представленных данных видно, что увеличение продолжительности термообработки образцов эмульсии приводит к увеличению перекисного и кислотного чисел соответственно от 2,25–4,50 до 20,5–23,8 ммоль $\frac{1}{2}$ O₂/кг и от 0,33–0,48 до 1,98–2,83 мг КОН/г. Возрастание анализируемых показателей характерно для всех полученных образцов, что свидетельствует о накоплении в них продуктов первичного и вторичного окисления жиров.

Наибольшее значение перекисного числа наблюдается у образца эмульсии, который не содержит антиоксиданты. Значение перекисного числа у образцов с экстрактом розмарина и витамином Е отличаются незначительно. Наибольшее значение кислотного числа после четырех недель термообработки получено у образца эмульсии с витамином Е, что может быть связано с окислением данного компонента.

Анализ значения pH образцов эмульсии на протяжении всего периода исследования показал, что показатель изменяется незначительно и находится в интервале 5,5–5,9. Центрифугирование образцов косметической эмульсии (5 мин при скорости 6000 мин⁻¹) перед термообработкой и после нее показало, что все образцы обладают коллоидной стабильностью, что соответствует требованиям, предъявляемым к косметическим кремам [4].

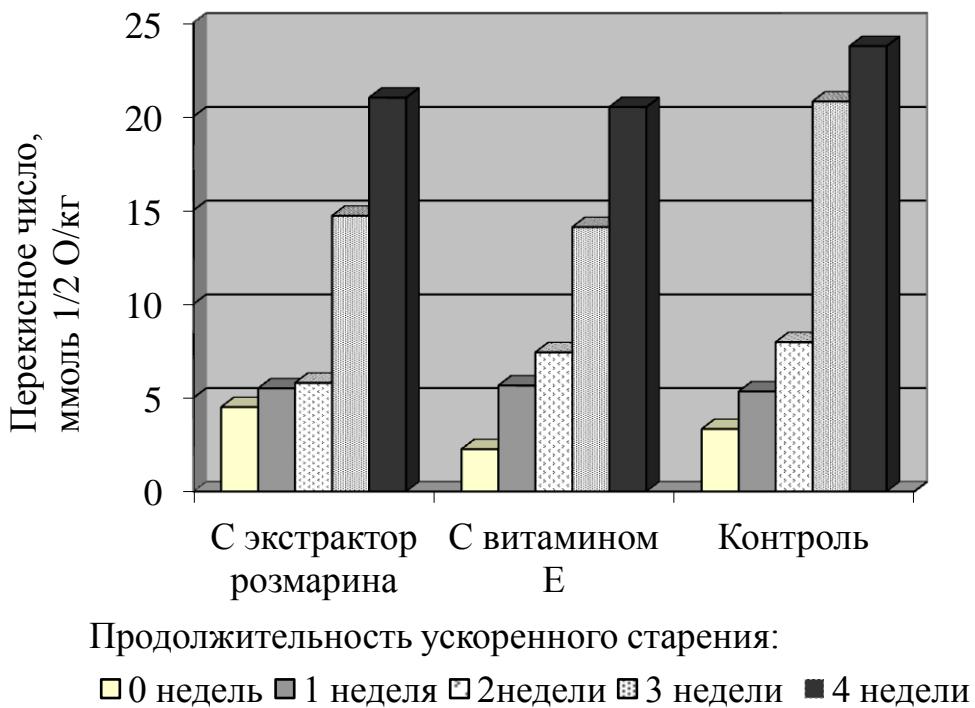


Рисунок 1 – Зависимость перекисного числа образцов эмульсии от продолжительности старения

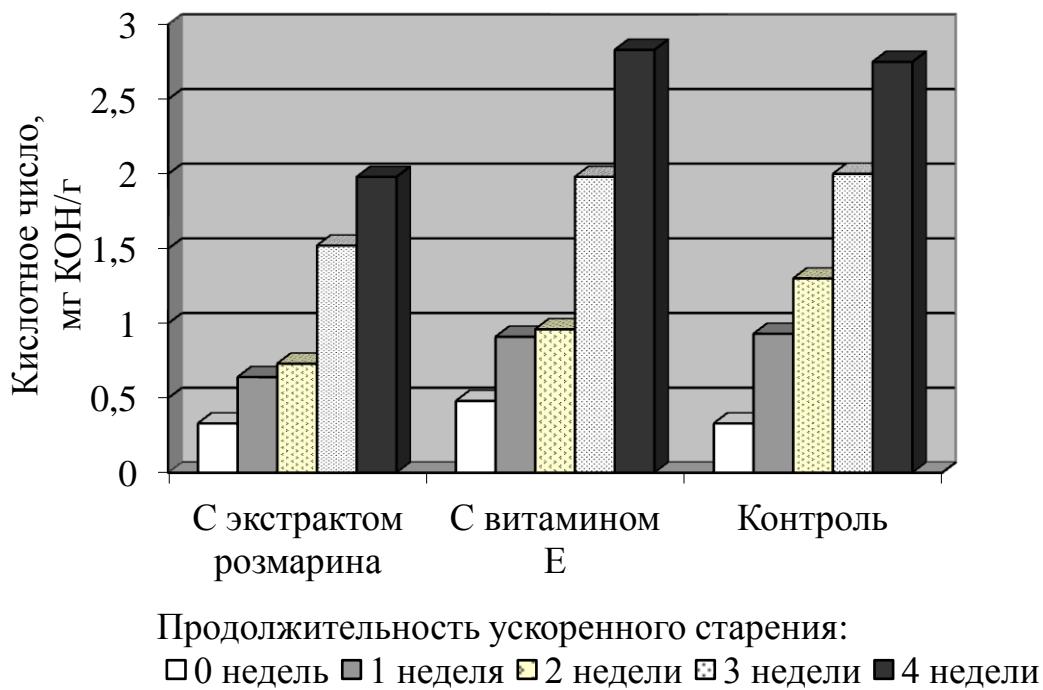


Рисунок 2 – Зависимость кислотного числа образцов эмульсии от продолжительности старения

На основании результатов исследования можно сделать вывод, что экстракт розмарина в количестве 0,03% практически не влияет на физико-химические показатели эмульсии, содержащей оливковое масло, но препятствует ее окислению, выступая в роли природного антиоксиданта, а также будет оказывать благотворное влияние на состояние кожи, так как содержит в своем составе биологически активные компоненты. Это свидетельствует о целесообразности применения данного компонента в составе косметических эмульсионных продуктов, содержащих растительные масла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самуилова, Л. В. Косметическая химия: учеб. издание. Ч. 1: Ингредиенты / Л. В. Самуилова, Т. В. Пучкова. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 336 с.
2. Шарова, Е.И. Антиоксиданты растения / Е.И. Шарова. – СПб.: СПбГУ, 2016. – 120 с.
3. Паронян В.Х. Технология производства парфюмерно-косметических продуктов / В.Х. Паронян, А.Ю. Кривова. – М.: ДeЛи прнт, 2009. – 668 с.
4. Кремы косметические. Общие технические условия: СТБ 1673-2006. – Введ. 15.11.2006. – Минск: Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. Гос. инт-т. стандартизации и сертификации, 2006. – 11 с.

УДК 547.913:615.281

Н.А. Коваленко, доц., канд. хим. наук
Т.И. Ахрамович, канд. биол. наук
Г.Н. Супиченко, канд. хим. наук
В.Н. Леонтьев, доц., канд. хим. наук
А.Г. Шутова, канд. биол. наук
kovalenko@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНОГО МАСЛА ПСЕВДОТСУГИ МЕНЗИСА

Псевдотсуга Мензиса (*Pseudotsuga menziesii*) – вид рода Псевдотсуга (*Pseudotsuga*) семейства Сосновые (*Pinaceae*), произрастающая преимущественно в США и Канаде.

По литературным данным [1–3] эфирное масло псевдотсуги Мензиса различного географического происхождения содержит ценные биологически активные соединения и обладает рядом лечебных свойств. В климатических условиях Республики Беларусь псевдотсуга

Мензиса сохраняет при интродукции высокие темпы роста и продуктивность, практически не подвержена грибковым заболеваниям, не поражается насекомыми-вредителями [4]. В этой связи изучение компонентного состава и антибактериальной активности эфирного масла псевдотсуги Мензиса, интродуцированной в Беларусь, представляет научный и практический интерес.

Цель настоящей работы – изучить антимикробные свойства эфирного масла псевдотсуги Мензиса из коллекции Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси (ЦБС НАН Беларуси).

Объектами исследования являлись образцы эфирного масла, выделенные из охвоенных концов ветвей длиной 30-40 см *Pseudotsuga menziesii*. Эфирное масло получали методом перегонки с водяным паром.

Для установления компонентного состава эфирного масла *Pseudotsuga menziesii* использовали газовый хроматограф Agilent 7820A GC (Agilent Technologies, США), оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-5 30м×0,32мм×0,25мкм режиме программирования температуры.

Разделение энантиомеров компонентов эфирного масла *Pseudotsuga menziesii* выполняли на хроматографе «Цвет 800», оснащенном пламенно-ионизационным детектором и оборудованном капиллярной колонкой Cyclosil В 30м×0,32мм×0,25мкм в режиме программирования температуры. Временем удерживания несорбирующегося газа считали время выхода пика метана.

Идентификацию основных компонентов эфирного масла и их энантиомеров проводили сравнением времен удерживания компонентов со значениями стандартных образцов. Для количественного определения идентифицированных компонентов эфирного масла и их энантиомеров использовали метод внутренней нормализации без учета относительных поправочных коэффициентов.

Антибактериальную активность определяли методом диффузии растворов эфирного масла в агар (метод бумажных дисков). В качестве тест-культур использовали санитарно-показательные микроорганизмы: *Staphylococcus aureus*, *Clostridium* sp. и *Salmonella alony*. Результат учитывали по наличию и диаметру зон ингибиции. Минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) эфирного масла определяли методом серийных разведений антимикробных агентов в жидкой среде.

В эфирном масле *Pseudotsuga menziesii* методом газожидкостной хроматографии обнаружено более 40 компонентов. Идентифицированные соединения и их концентрации представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Идентифицированные компоненты эфирного масла псевдотсуги Мензиса

Соединение	Содержание, %	Соединение	Содержание, %
α -Туйен	0,19	Терпинен-4-ол	5,25
α -Пинен	7,25	Борнилацетат	25,85
Камfen	14,40	Ментилацетат	0,20
β -Пинен	8,64	α -Терpineол	1,12
Δ^3 -Карен	2,37	Борнеол	0,29
Лимонен	2,79	Карвон	3,15
1,8 -Цинеол	1,49	Терпинилацетат	0,18
γ -Терпинен	2,54	Гераниол	1,73
Линалоол	0,15	Геранилацетат	1,82
Ментон	2,26	Эвгенол	0,13
Метилхавикол	0,46		

Основными компонентами исследованного образца являются борнилацетат, камfen, α - и β -пинены и терпинен-4-ол, что близко к данным работы [5].

На рисунке приведены результаты определения диаметров зон ингибирования роста тест культур бактерий в присутствии этанольных растворов эфирного масла различной концентрации.

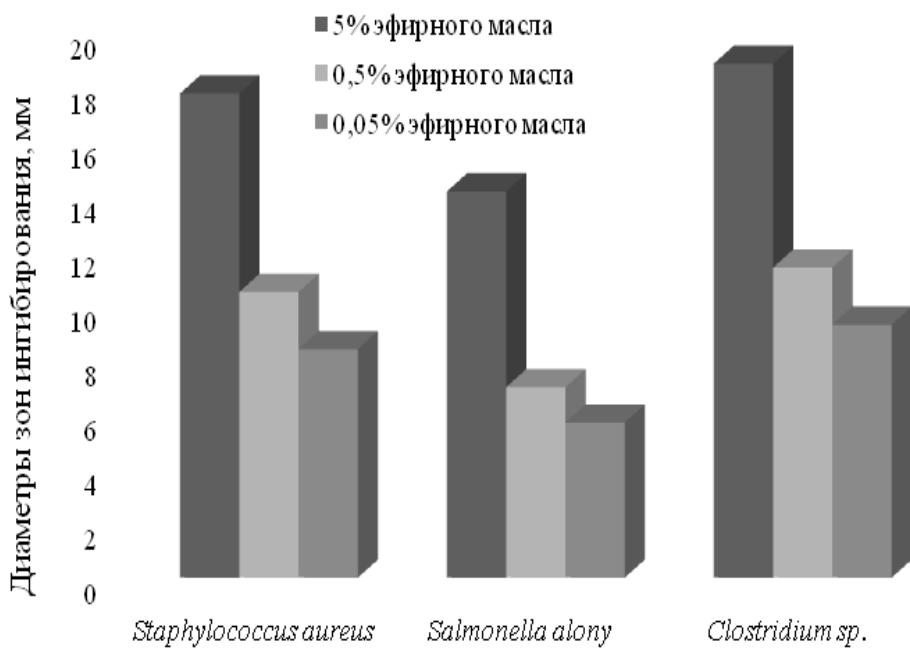


Рисунок – Диаметры зон ингибирования роста тест-культур бактерий растворами эфирного масла псевдотсуги Мензиса

Наибольшая антимикробная активность эфирного масла отмечена в отношении грамположительных микроорганизмов. Подавление роста грамотрицательных бактерий было менее эффективным.

Важную роль в проявлении лечебных свойств эфирных масел играет оптическая активность входящих в их состав соединений.

По результатам хроматографического разделения эфирного масла псевдотсуги на хиральной колонке образец является оптически чистым по (-)-борнилацетату. Энантиомерный избыток (+)-камфена составляет $\approx 83\%$.

Диаметры зон ингибирования энантиомеров индивидуальных соединений, которые являются главными компонентами исследованного образца, представлены в таблице 2.

Наиболее эффективно подавляет рост тест-культур (-)-борнилацетат. Его бактерицидная активность выражена в большей степени в отношении микроорганизмов *Clostridium* sp. Правовращающий изомер камфена несколько активнее по сравнению с (-)-формой.

Таблица 2 – Диаметры зоны ингибирования роста тест-культур в присутствии 20%-ных этанольных растворов (-)-борнилацетата и энантиомеров камфена

Тест-культуры бактерий	Соединение		
	(-)-борнилацетат	(+)-камfen	(-)-камfen
	Диаметр зоны ингибирования роста, мм		
<i>Staphylococcus aureus</i>	14,3	10,4	9,2
<i>Salmonella alony</i>	14,5	10,3	9,0
<i>Clostridium</i> sp.	16,4	9,8	9,4

Минимальные ингибирующие концентрации эфирного масла псевдотсуги Мензиса составляют 0,2% по отношению к штаммам грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* и *Clostridium* sp. и 0,5% – по отношению к *Salmonella alony*.

Таким образом, антимикробные свойства эфирного масла псевдотсуги Мензиса из коллекции ЦБС НАН Беларуси обусловлены присутствием (-)-борнилацетата и (+)-камфена, являющихся главными компонентами образца. Эфирное масло псевдотсуги наиболее эффективно действует в отношении грамположительных бактерий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jirovetz, L. Analysis of the essential oil volatiles of Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) from Bulgaria / L. Jirovetz [et al.] // J. Serb. Chem. Soc. – 2000. – № 15. – P. 434–437.

2. Padure, I.M. Morpho-anatomical and phytochemical researches regarding *Pseudotsuga menziesii* (Mirbel) Franco (Pinaceae) / I.M. Padure [et al.] // Anal. Stint. Univer. – 2008. – № 54. – P. 33–39.
3. Tesevic, V. Chemical composition and antifungal activity of the essential oil of Douglas fir (*Pseudosuga menziesii*) (Mirb. Franco) from Serbia / V. Tesevic [et al.] // J. Serb. Chem. Soc. – 2009. – № 74. – P. 1035–1040.
4. Холопук, Г.А. Экономическая оценка эффективности выращивания псевдотсуги Мензиса в Беларусь / Г.А. Холопук, В.И. Торчик // Лесное и охотничье хозяйство. – 2012. – № 11. – С. 23–27.
5. Jazdgerdian, A.R. Insecticidal effects of essential oils against wooly beech aphid *Phylloxeridae fagi* (Hemiptera : Aphididae) and rice weevil *Sitophylus orizae* (Coleoptera : Curculionidae) / A.R., Jazdgerdian J. Akhtar, M.B. Isman // J. Entomology and Zoology Studies. – 2015. – № 3. – P. 265–271.

УДК 674.8

Ю.Л. Юрьев¹, проф., д-р техн. наук
И.К. Гиндулин¹, доц., канд. техн. наук
Е.В. Халимов², преподаватель

¹charekat@mail.ru (¹УГЛТУ, ²УИПС МЧС России, Екатеринбург, Россия)

СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ТОРГОВЛИ ДРЕВЕСНЫМ УГЛЕМ

Производство древесного угля (ДУ) - традиционный и перспективный вариант переработки немассовой лиственой древесины. Объемы торговли этим товаром непрерывно растут.

Основные регионы экспорта ДУ показаны на рис. 1. Крупнейшим экспортёром ДУ в мире (около 750 тыс. т в год в 2017 г.) является Юго-Восточная Азия, где по объемам экспорта (370 тыс. т) выделяется Индонезия [1]. Следующие по объемам экспорта регионы – Восточная Европа (380 тыс. т, основные экспортёры – Польша и Украина) и Западная Африка (220 тыс. т, основной экспортёр – Нигерия).

Сформировалось восемь основных регионов потребления ДУ (рис.2), общий объем импорта в которые составляет 91 % от мирового объема. Можно выделить три основных центра потребления ДУ – Восточная Азия, Западная Азия и Западная Европа. Каждый из них потребляет более 450 тыс. т ДУ в год.

В пяти из них (Северная Америка, Юго-Восточная Азия, Западная Азия, Восточная Европа и Северная Европа) темпы роста объема импорта ДУ превышают среднемировые показатели. В двух регионах (Вос-

точная Азия и Западная Европа) темпы роста ниже среднемировых, а в Южной Европе наблюдается абсолютное снижение объема импорта ДУ.



Рисунок 1 – Основные регионы экспорта древесного угля



Рисунок 2 – Основные регионы импорта древесного угля

За 10 лет (2007...2017 г.) объем импорта ДУ в мире вырос в 1,63 раза и превысил 2,5 млн т. Если иметь в виду, что за этот же период общемировой импорт вырос в 1,33 раза, можно сделать вывод, что торговля древесным углем развивается более высокими темпами и имеет перспективы развития.

Для производства ДУ в РФ используется в основном береза. Её ресурсы только в Уральском федеральном округе превышают 1,6 млрд м³, и даже при направлении на производство ДУ только низкосортной и дровяной лиственновой древесины сырьевые ограничения для развития производства ДУ отсутствуют [2].

Основной проблемой, тормозящей торговлю ДУ, является его низкая плотность, повышающая затраты на перевозку 1 тонны продукта, и невысокая механическая прочность, приводящая к измельчению продукта при перевозках.

Стандартным способом увеличения плотности и прочности является брикетирование, причём основной проблемой является выбор связующего материала. Имея в виду, что выпускаются бытовые и технологические древесноугольные брикеты (ДУБ), к связующему материалу для них предъявляются различные требования [3, 4].

Если связующее для производства технологических ДУБ должно в первую очередь обеспечивать высокую прочность и низкую зольность получаемой продукции, то связующее для производства бытовых ДУБ должно быть нетоксичным, не выделять вредных и дурнопахнущих веществ при сжигании.

В целом можно сказать, что организация брикетирования ДУ позволяет эффективно использовать такое малоценнное сырьё как мелкие древесные отходы лесопиления и деревообработки, древесина горельников и т.п., а также расширить зону безубыточной продажи продукции, что показано на рис.3.

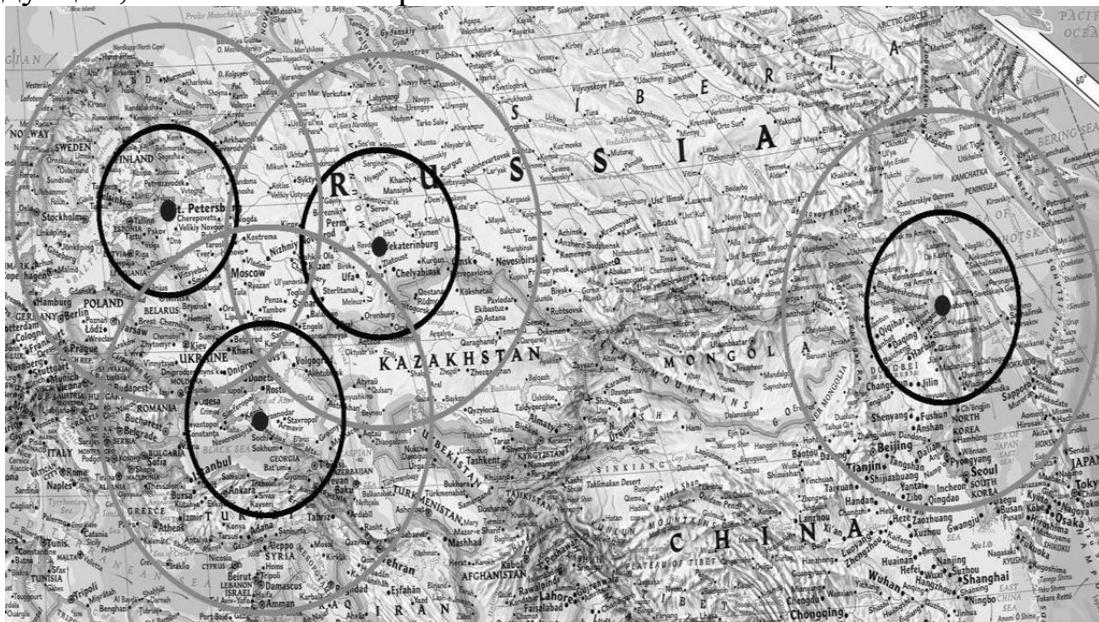


Рисунок 3 – Районы равных затрат на перевозку ДУ (меньший радиус) и ДУБ (больший радиус)

На рис. 3 показаны радиусы продаж при затратах на перевозку примерно 50 евро на 1 тонну продукта. Из рис.3 видно, что при равных затратах на транспорт продажа ДУБ охватывает территорию в 4 раза большую, чем при продаже ДУ. Сопоставляя рис.3 и рис.2, можно сделать вывод, что организация производства ДУБ даже в отдаленных от границы районах РФ позволит организовать экспорт ДУБ в перспективные регионы импорта, например в Западную Азию. В этом регионе объем импорта ДУ за период 2007...2017 гг. вырос более чем в три раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. www.fao.org/faostat/
2. Термохимическая переработка древесины в условиях лесопромышленного предприятия. Юрьев Ю.Л., Солдатов А.А. Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2005. №3. С.113-118.
3. Варианты производства древесноугольных брикетов. Пономарев О.С., Гиндулин И.К., Юрьев Ю.Л. Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2013. №1 (331). С.107-111.
4. Тенденции развития технологии пиролиза древесины. Юрьев Ю.Л. Леса России и хозяйство в них. 2016. №3 (58). С.58-63.
5. Получение древесноугольных брикетов из древесины горельников. Халимов Е.В., Штеба Т.В., Юрьев Ю.Л. Вестник технологического университета. 2017. т.20. №11. С.58-60.

УДК 665.947.2

П.А. Липницкий, магистрант
Я.В. Боркина, магистрант
yanaborkina@mail.ru (БГТУ, г.Минск)

АНАЛИЗ РЫНКА ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ КАНИФОЛИ

В настоящее время на лесохимических предприятиях получают живичную, талловую и экстрактивную канифоли. В их состав входят смоляные и жирные кислоты, нейтральные и окисленные вещества (таблица 1).

Так как канифоль представляет собой смесь смоляных кислот (таблица 2), то для нее свойственны все реакции, характерные для кислот.

Канифоль способна вступать в реакцию с металлами, с солями и щелочами. Соли канифоли или смоляных кислот называют резинатами [1]. Наиболее широко в практике используются резинаты цинка и кальция. Резинаты полимеризованной канифоли используются при из-

готовлении лаков и красок. Резинат цинка на основе полимеризованной канифоли, содержащий 8,5% цинка, предназначен для использования в качестве смоляной основы бензиновых красок для глубокой печати. Резинат кальция на основе полимеризованной канифоли, содержащий 2% кальция, предназначен для получения толуольных красок для глубокой печати [2].

Таблица 1 – Компонентный состав различных видов канифоли

Виды канифоли	Компонентный состав, %			
	Смоляные кислоты	Жирные кислоты	Нейтральные вещества	Окисленные вещества
Живичная сосновая	95,0–97,6	0,4–0,7	2,0–4,0	0,2–0,9
Живичная еловая	71,0–76,5	4,5–6,0	17,5–24,5	0,3–0,9
Талловая	87,6–91,0	4,0–15,0	7,0–16,0	0,6–1,2
Экстракционная сосновая	75,0–83,5	7,0–9,2	5,2–8,0	7,0–9,2

Таблица 2 – Массовое содержание смоляных кислот, выделенных из канифоли различных видов

Наименование смоляной кислоты	Содержание смоляных кислот в канифоли, %		
	Живичная сосновая	Экстракционная сосновая	Талловая
Левопимаровая + пальюстровая	18,0–26,0	7,0–13,0	7,0–10,0
Абиетиновая	32,0–40,0	38,0–47,0	33,0–51,0
Неоабиетиновая	14,0–16,0	4,0–14,0	0,5–3,0
Дегидроабиетиновая	6,0–10,0	13,0–19,0	11,0–34,0
Дигидроабиетиновая	4,0–9,0	0,4–1,0	0,7–0,8
Пимаровая	7,0–8,0	6,0–9,0	4,0–10,0
Изопимаровая	5,0–8,0	5,0–8,0	6,0–14,0
Сандракопимаровая	0–3,0	2,0–3,0	3,0–4,0
Неизвестного строения	0,6–2,0	0,1–0,5	0,5–2,3

При взаимодействии канифоли с гидроксидом натрия либо карбонатом натрия образуется резинат – Na-канифольное мыло, которое благодаря высоким поверхностно-активным свойствам используется в мыловаренной промышленности.

Благодаря высокой реакционной способности канифоли можно получить различные виды модифицированной канифоли с заранее заданными свойствами, необходимыми потребителю. К наиболее перспективным направлениям модификации канифоли относятся диспропорционирование, полимеризация, гидрирование, этерификация, кон-

денсация с малеопимаровой, фумаровой и другими кислотами или их ангидридами. Канифольно-малеиновые и канифольно-фумаровые аддукты применяются в производстве мебельных лаков, полиграфических красок улучшенного качества и при проклейке бумаги и картона [1, 3].

Канифоль легко вступает в реакции этерификации с различными спиртами. Наиболее распространенным является глицериновый эфир канифоли, который нашел широкое применение в лакокрасочной и полиграфической промышленности. При взаимодействии с пентаглицеритом канифоль образует пентаглицеритовый эфир. В масляных красках используется глифталевая смола, представляющая собой сложный эфир глицерина, канифоли и фталевой кислоты или более сложный эфир глицерина, канифоли, фталевой и линолевой кислот.

Большой практический интерес представляют амино- и нитрил-производные канифоли. Они используются в качестве эмульгаторов антикоррозийных составов инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, пластификаторов и умягчителей в производстве каучука и пластичных смол [1].

Продукты модификации канифоли нашли широкое применение в целлюлозно-бумажном производстве в качестве материалов для проклейки бумаги и картона (канифольные клеи) [3].

В СНГ добычей и переработкой канифоли занимаются такие страны как Республика Беларусь, Российская Федерация и Украина.

В Республике Беларусь основным предприятием осуществляющим добычу и переработку канифоли является ОАО «Лесохимик» (г. Борисов). На предприятии выпускают следующие виды продукции: канифоль сосновая, канифоль диспропорционированная, канифоль некристаллизующаяся модифицированная кабельная, канифоль талловая модифицированная, эфиры канифоли, клея канифольные и др. ОАО «Лесохимик» поставляет свою продукцию предприятиям таких стран как Россия, Украина, Польша, Латвия, Литва, Эстония, Великобритания, Китай. Помимо этого продукция на основе канифоли широко используется на предприятиях Республики Беларусь (ОАО «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда», ОАО «Светлогорский ЦКК», РУП «МТЗ», РУП ГЗСМ «Гомсельмаш» и др.).

Основными производителями продуктов на основе канифоли в России являются ОАО «Управляющая компания холдинга «Оргхим» (Нижегородская область), ЗАО «Вологодский лесохимический завод» (г. Вологда), ОАО «Оргсинтез» (Нижегородская область) и др. В 2017 г. объем рынка канифоли и смоляных кислот в России составил

28479,4 т. Предприятия выпускают и реализуют следующие виды продукции: канифоль некристаллизующаяся, пентаэритритовые эфиры канифоли, глицериновые эфиры канифоли, клея канифольные модифицированные, лаки канифольные и др. Крупнейшие потребители продуктов на основе канифоли на рынке России – ООО «Гаррет Трейд Хаус», ООО «Технопласт», ООО «Эрготек» и др.

В Украине канифольно-скипидарное производство представлено предприятием ЗАО «Коростеньский завод «Янтарь» (г. Коростень). Среди предприятий Украины, которые используют продукцию ЗАО «Коростеньский завод «Янтарь», – ЮЗЖД, Днепрошина, Ровенская АЭС и др. На заводе вырабатываются следующие виды лесохимической продукции: канифоль сосновая, эфиры канифоли глицериновые и пентаэритритовые, смолы марок ПЭМАК, ПКМ-130, СКМ-468 (пентаэритритовый эфир канифольно-малеинового аддукта с различными физико-химическими свойствами), смола КМ (глицериновый полиэфир канифольно-малеинового аддукта) и др. Кроме того, продукцию поставляют в страны ближнего и дальнего зарубежья.

Лидирующие позиции в мире в производстве лесохимической продукции занимают США, Великобритания, Россия, Швейцария, Германия, Испания, Италия, Польша, Венгрия и т. д.

Крупнейший мировой производитель продукции лесохимии – жирных кислот талового масла, дистиллированного таллового масла, канифоли, терпенов и продуктов их глубокой переработки – «Kraton Chemical» (бывшая «Arizona Chemical»). Производство расположено в Западной Европе (Финляндии, Швеции, Германии, Франции) и США. Жирные кислоты талового масла используются при производстве лакокрасочной продукции, а эфиры канифоли служат основным сырьем для термопластиковой дорожной разметки.

Страны Ближнего Востока, Центральной Азии, Индии и Китай испытывают нехватку собственного сырья, в связи с этим возникает необходимость импорта сырья, а в большинстве случаев и готовой лесохимической продукции. В то же время регионы с избыточными сырьевыми ресурсами (Бразилия, Канада, Россия и др.) не обеспечивают их полную локальную переработку из-за плохого состояния лесной инфраструктуры.

Таким образом, создание технологий по переработке канифоли является перспективным и экономически оправданным направлением для Республики Беларусь благодаря развитой сырьевой базе. Однако в настоящее время данной проблеме не уделяется должного внимания. Продукты химической модификации смоляных кислот, входящих в состав канифоли, вызывают интерес и могут быть использованы в лако-

красочной, целлюлозно-бумажной, биотехнологической и других отраслях промышленности. В связи с этим получение данных продуктов и изучение их свойств является актуальным направлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология лесохимических производств: учебник для ВУЗов / А.В. Выродов [и др.]; под общ. ред. А.В. Выродова. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 352 с.
2. Справочник лесохимика / С.В. Чудинов [и др.]; под общ. ред. С.В. Чудинова. – 2-е изд. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 272 с.
3. Черная, Н.В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах / Н.В. Черная, А.И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.

Д.В. Жильцов¹, О.С. Бровко¹, доц., канд. хим. наук
И.А. Паламарчук¹, канд. хим. наук, Т.А. Бойцова¹, канд. хим. наук
А.Д. Ивахнов^{1,2}, канд. хим. наук
К.Г. Боголицын^{1,2}, проф., д-р хим. наук
dnorton.usa@gmail.com

¹ФИЦ комплексного изучения Арктики РАН,

²Северный Арктический федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Архангельск, Россия

К ВОПРОСУ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТАЛЛОМА ЛИШАЙНИКА РОДА *CLADONIA*

Лишайник – это живой организм, симбиоз гриба и одноклеточной зеленой или сине-зеленой водоросли, которую называют цианобактерией. Свои уникальные свойства (габитус, синтез лишайниковых кислот и способность существовать в экстремальных условиях) лишайниковая ассоциация приобретает только благодаря симбиозу с водорослью. Присутствие фотосинтезирующего компонента превращает грибной гетеротрофный организм в автотрофную ассоциацию, для существования которой необходимы вода, воздух, минеральные соли и субстрат для прикрепления.

Гифы гриба всасывают воду с растворенными минеральными веществами, а водоросль или цианобактерия осуществляет синтез органических веществ, в том числе специфических ароматических лишайниковых кислот, которые не встречаются в других группах организмов. Данные кислоты обладают биологической активностью (противоопухолевой, антимикробной, антиоксидантной и др.), что дает возможность их применения в медицине, биотехнологии и др.

В талломах лишайников клеточная стенка грибного компонента составляет основную долю (90-98 %) клеточной стенки таллома и является защитной оболочкой для одноклеточной водоросли в симбионте. Она формируется на основе комплекса полисахаридов и определяется системой микрофибрилл, встроенных в аморфный матрикс. Роль «арматуры» могут выполнять микрофибриллы хитина, ассоциированного ионными и ковалентными связями с α - и β -глюканом, формируя хитин-глюкановый комплекс (ХГК), которыйочно связан с растворимыми полисахаридами, белками и липидами [1]. ХГК являются более прочным и специфичным, чем природные белковые комплексы хитина в кутикуле беспозвоночных. Состав биокомплекса зависит от источника его происхождения [2]. Известно, что ХГК проявляет высокую хелатообразующую способность благодаря специальному стерическому размещению амино- и гидроксильных групп в комплексе [3]. Глюкан в свою очередь обеспечивает наличие дополнительных гидроксильных групп, способных участвовать в образовании хелатных комплексов. Кроме того ХГК проявляет сорбционную активность относительно грамм-положительных и грамм-отрицательных штаммов бактерий.

Таким образом, биологически активные вещества (БАВ) различной природы, выделенные из лишайников, перспективны для применения в медицине, биотехнологии, фармакологии, ветеринарии.

Поэтому целью данной работы явилось выделение БАВ различной природы (лишайниковых кислот и ХГК) из талломов лишайников.

Объектом исследования являлся эпигейный лишайник рода *Cladonia*, основным метаболитом которого является усниновая кислота (УК) или [2,6-диацетил-7,9-дигидрокси-8,9b-диметилдibenзофуран-1,3(2H,9bH)дион]. Усниновая кислота является производным дibenзофурана, существует в виде двух энантиомерных форм, отличающихся положением ангулярной метильной группы у хирального атома С (9b).

Для выделения усниновой кислоты использовали методы экстракции органическими растворителями на аппарате Сокслета (ацетон, хлороформ, этанол и диэтиловый эфир) в течение 24 часов, а также экстракцию в среде сверхкритического диоксида углерода.

Сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) таллома лишайника проводилась с помощью системы MV-10ASFE (Waters, USA). Навеску лишайникового сырья (около 2 г) помещали в автоклав объемом 10 мл и обрабатывали диоксидом углерода. Параметры процесса: давление 35 МПа, температура 40 °C, и продолжительность

экстракции 40 мин [4]. Скорость потока CO₂ 5 мл/мин (температура теплообменника охлаждающего насос и измеритель потока 2 °C). Полученные экстракты анализировали на количественное содержание усниновой кислоты и содержание сухого экстракта.

Содержание сухого экстракта определяли высушиванием его аликовотной части при температуре 50 °C. По полученным данным был рассчитан параметр – выход экстракта от а.с. сырья, %.

Усниновую кислоту в экстрактах количественно определяли методом ВЭЖХ. Хроматографическое разделение производилось с использованием прибора LC-30 Nexera (Shimadzu, Япония) в изократическом режиме. В качестве подвижной фазы использовали 0,5%-ый водный раствор муравьиной кислоты и ацетонитрил в соотношении 20:80 соответственно. Детектирование проводили с использованием спектрофотометрического детектора диодная матрица при длине волны 280 нм. Для разделения использовали колонку Zorbax Eclipse Plus C18 (Agilent, USA): размеры колонки 3,0×100 мм, размер частиц 3,5 мкм. Колонку терmostатировали при 40 °C, скорость потока подвижной фазы 0,5 мл/мин, объем вводимой пробы 10 мкл. Образцы растворяли в ацетоне, фильтровали и вводили в хроматографическую систему.

Результаты исчерпывающей экстракции усниновой кислоты из таллома лишайника представлены в таблице 1. Наибольший выход твердого экстракта получен при экстракции хлороформом, однако содержание УК в данном экстракте, как и в этанольном, не превышало 25 %. Ацетон позволяет извлекать 0,4 % растворимых в нем веществ лишайника при содержании УК в них до 56 %.

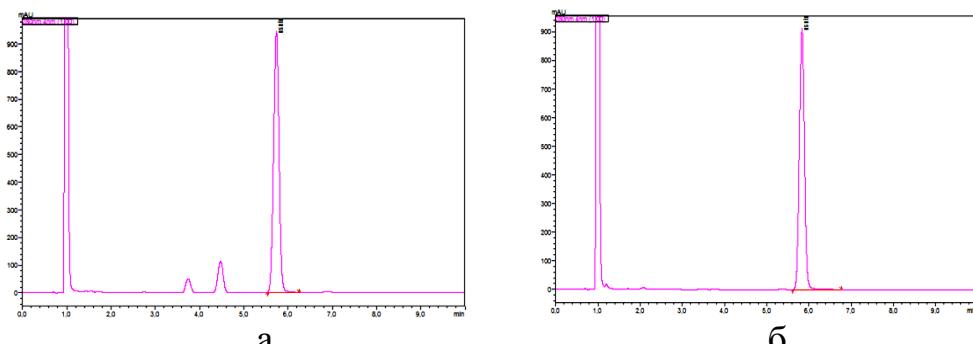
Таблица 1 – Выход экстракта и содержание в нем УК при экстракции органическими растворителями и диоксидом углерода

Растворитель	Выход экстракта, % от а.с. сырья	Содержание УК в экстракте, %
Петролейный эфир	0,2	12,6
Ацетон	0,4	56,0
Этанол	0,6	13,6
Хлороформ	1,3	24,5
CO ₂ (СКФЭ)	2,8	91,0

Диоксид углерода в сверхкритическом состоянии позволяет извлекать наибольшее количество сухого экстракта УК, в котором содержится минимальное количество примесей (содержание УК составляет более 90 %). На рисунке 1 представлены хроматограммы экстрактов таллома лишайника, полученных экстракцией ацетоном и методом СКФЭ. Ацетоновый экстракт (рисунок 1, а), кроме УК, содер-

жит и другие лишайниковые вещества фенольной природы, поглощающие в УФ области спектра.

На второй хроматограмме (рисунок 1, б) присутствует только пик УК. Таким образом, в углекислом экстракте отсутствуют другие соединения фенольной природы, что обусловлено высокой селективностью экстрагента – диоксида углерода в сверхкритическом состоянии.



а – ацетоновый экстракт; б – экстракт, полученный методом СКФЭ

Рисунок 1 – Хроматограммы экстрактов лишайника

После завершения первой стадии переработки талломов лишайника – экстракции усниновой кислоты, из оставшегося полисахаридного комплекса клеточной стенки таллома (кубовый остаток) был выделен ХГК. Известно, что грибной хитин менее устойчив к действию кислот и щелочей, чем хитин краба, что создает определенные трудности при выделении хитина из грибов, а также лишайников (лихенизированных грибов) и требует применения специальных щадящих методов.

В нашей работе применялись следующие методы обработки: 1 – модифицированная методика, предназначенная для получения ХГК из высших базидиальных грибов [5]; 2 – последовательная кислотно-щелочная обработка при температуре 37 °С.

Выход ХГК из лишайников достаточно высок: по первой методике он составил 50,8 %, по второй – 55,3 %, т.е. около 45-50 % приходится на связанные с ХГК сопутствующие компоненты: белки, липиды, фенольные соединения.

Таким образом, последовательное проведение СКФЭ и далее кислотно-щелочного гидролиза позволяет выделить БАВ различной природы и широкого спектра применения из талломов лишайника рода *Cladonia*.

Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА РАН ФНИ 2018-2020 г. «Физико-химические, генетические и

морфологические основы адаптации растительных объектов в условиях изменяющегося климата высоких широт» (№ AAAA-A18-118012390231-9) с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" САФУ и ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кения М.В., Лукаш А.И., Гуськов Е.П. Роль низкомолекулярных антиоксидантов при окислительном стрессе // Успехи современной биологии, 1993. Т. 113. № 4. С. 456–470.
2. Заварзин, Г.А. Эволюция прокариотной биосферы: “Микроны в круговороте жизни”. 120 лет спустя: Чтение им. С.Н. Виноградского / Под ред. Н.Н. Колотилова. М.: Макс Пресс, 2011. 144 с.
3. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. 359 с.
4. Бровко О.С., Ивахнов А.Д., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А Сверхкритическая флюидная экстракция усниновой кислоты из лишайника рода Cladonia // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2017. Т. 12. № 1. С. 41-49
5. Феофилова Е.П., Терешина В.М., Меморская А.С. Хитин мицелярных грибов: Методы выделения, идентификации и физико-химические свойства // Микробиология, 1995. Т. 64. № 1. С. 27-31.

УДК 665.948

А.А. Сосновская, аспирант, Я.В. Боркина, магистрант
В.Л. Флейшер, доц., канд. техн. наук
8shurka8@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЬФА-ПИНЕНА

Процесс окисления α -пинена является хорошо изученным в настоящее время. Окисление может происходить как с сохранением углеродного скелета, так и с разрушением бициклической системы. В зависимости от условий проведения реакции, а также от используемых каталитических систем молекула α -пинена, содержащая в своей структуре несколько реакционноспособных групп, может окисляться в различных направлениях. Продукты окисления α -пинена находят разнообразное применение в различных отраслях промышленности, а его индивидуальные кислородсодержащие производные используются для тонкого органического синтеза [1].

Жидкофазное окисление терпеновых углеводородов кислородом воздуха происходит согласно свободно-радикальному механизму. Как известно [2], на поверхности солей металлов переменной валентности

(кобальта, никеля, железа, меди и др.), обладающих хорошей катализической активностью происходит генерирование свободных радикалов, участвующих в образовании терпеновых кислородсодержащих соединений (далее ТКС), таких как вербенон, вербенол, окись а-пинена. При исследовании процесса жидкофазного окисления а-пинена был выбран катализатор стеарат кобальта (II) который, как известно, является более активным и легко синтезируемым в сравнении с солями никеля, меди, железа и другими металлами переменной валентности. На количественное содержание радикалов и образующихся благодаря им гидроперекисям существенное влияние оказывают условия проведения процесса окисления. Поэтому целью настоящих исследований являлось оптимизировать процесс жидкофазного окисления а-пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора стеарата кобальта (II).

Оптимизацию процесса получения ТКС проводили с использованием плана второго порядка (плана Бокса). Как известно [3], в наибольшей степени на выход ТКС влияют температура процесса, продолжительность окисления и расход кислорода воздуха. Исходя из этого в качестве независимых переменных были выбраны следующие факторы: X_1 – температура окисления, °C; X_2 – расход воздуха, мл/мин; X_3 – продолжительность окисления, ч. Выходными параметрами являлись: Y_1 – содержание полимеров в смеси, %; Y_2 – содержание окисленных веществ в оксидате, %; Y_3 – содержание мономеров, %. Жидкофазное окисление проводили при постоянной массе катализатора 0,4 мас. %. Основные факторы, уровни их варьирования и результаты оптимизации представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Основные факторы, уровни их варьирования и результаты оптимизации

Уровни варьирования	Факторы			Результаты оптимизации		
	Температура X_1 , °C	Расход воздуха X_2 , мл/мин	Продолжительность процесса X_3 , ч	Y_1 , %	Y_2 , %	Y_3 , %
Шаг варьирования, λ	15	200	5	30,30	27,04	69,70
Нижний уровень, (-1)	55	600	5			
Основной уровень, (0)	70	800	10			
Верхний уровень, (+1)	85	1000	15			

Снижение количества полимеров (Y_1) и компонентов, не вступивших в реакцию (Y_3), а также максимизация выхода вербокси-

да (Y_2) являлось основной задачей оптимизации, решение которой основывалось на нахождении оптимальных режимов проведения процесса.

Для реализации плана Бокса составлена матрица планирования эксперимента, получены уравнения регрессии для трех критериев оптимизации, построены графики одномерных сечений, которые отражают зависимости содержания ТКС, полимеров и мономеров в оксиде от температуры, расхода воздуха и продолжительности процесса

Решением задачи оптимизации являлся поиск таких значений факторов, которым соответствует оптимальное сочетание значений выходных параметров. Поиск осуществляли с использованием глобального критерия оптимизации W_i с последующим определением сочетаний факторов, обеспечивающих его максимум. Нахождение глобального критерия оптимизации W_i сводили к нахождению частных функций полезности d_j и коэффициентов уравнения регрессии. Полученные значения частных функций полезности d_j и глобального критерия оптимизации W_i представлены в табл. 2.

В результате оптимизации были получены математические модели, которые описывают влияние температуры, расхода воздуха, продолжительности процесса окисления на содержания ТКС, мономеров и полимеров в реакционной смеси.

Таблица 2 – Значения частных функций полезности и глобального критерия оптимизации

№ опыта	Выходные параметры			Частные функции полезности			Глобальный критерий оптимизации
	Y_1	Y_2	Y_3	d_{1i}	d_{2i}	d_{3i}	
1	30,46	20,33	69,36	0,87	0,23	0,87	0,56
2	18,33	13,65	81,67	0,95	0,05	0,95	0,36
3	42,19	37,86	57,81	0,69	0,79	0,69	0,73
4	39,82	52,39	60,18	0,74	0,95	0,74	0,80
5	30,15	31,62	69,85	0,87	0,64	0,87	0,79
6	28,84	23,97	71,16	0,89	0,36	0,89	0,66
7	54,41	40,01	45,59	0,37	0,83	0,37	0,48
8	67,84	27,41	32,16	0,05	0,49	0,05	0,11
9	37,59	20,92	62,41	0,78	0,25	0,78	0,53
10	31,60	29,12	68,40	0,86	0,55	0,86	0,74
11	45,99	39,13	54,01	0,61	0,81	0,61	0,67
12	40,67	35,33	59,33	0,73	0,74	0,73	0,73
13	49,71	30,52	50,29	0,51	0,60	0,51	0,54
14	49,76	25,10	50,24	0,51	0,41	0,51	0,47

Таким образом, для достижения одновременно максимального выхода ТКС при минимальном содержании полимеров и мономеров процесс окисления следует проводить при следующих параметрах: температура окисления – 70–73°C, расход воздуха – 1000–1100 мл/мин, продолжительность процесса – 5–7 ч. При этом содержание основных продуктов в оксиде составляет: ТКС – 27,04%, мономеров – 69,70%, полимеров – 30,30%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Меньшиков, С.Ю. Сравнительное изучение аэробного окисления скипидара / С.Ю. Меньшиков, [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – №1. – С. 56–58.
2. Кислицин, А.Н. О химизме жидкофазного окисления α-пинена кислородом воздуха / А.Н. Кислицин, А.Н. Клабукова, А.Н. Трофимов // Химия растительного сырья. – 2004. – №3. – С. 109–116.
3. Кислицин, А.Н. Исследование процесса жидкофазного инициированного окисления сульфатного α-пинена кислородом воздуха. Сообщение 2 / А.Н. Кислицин, А.Н. Каблукова, А.Н. Трофимов // Химия растительного сырья. – 2003. – №4. – С. 31–36.

УДК 543.421/424

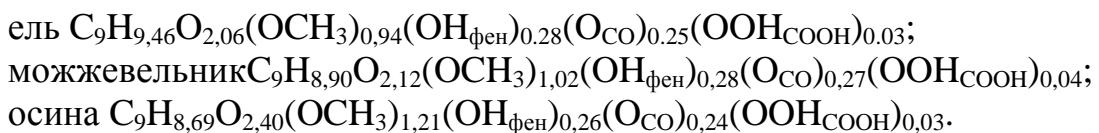
К.Г. Боголицын^{1,2}, проф., д-р хим. наук
М.А. Гусакова¹, канд. техн. наук, С.С. Хвиюзов¹, канд. хим. наук
khviyuzov.s@yandex.ru
(¹ФГБУН ФИЦКИА РАН, ²САФУ имени М.В. Ломоносова
г. Архангельск, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПРИРОДЫ ЛИГНИНОВ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

В настоящее время особую актуальность приобретают исследования, направленные на изучение колоссальных ресурсов биомассы растений. С современных позиций древесное вещество рассматривается как бионанокомпозит, основу которого составляют полисахаридные компоненты (целлюлоза и гемицеллюлозы) и лигнин. При этом все большее внимание исследователей привлекает лигнин – ароматический полифункциональный полимер нерегулярного строения, занимающий по распространенности в природе второе место среди растительных полимеров. Лигнин является одним из основных компонентов клеточной стенки растений, его содержание в лиственной древесине составляет 18-24%, а в хвойной – 27-32%. Функциональная природа и строение лигнина определяют реакционная способность и по-

ведение природного полимера в различных процессах. Таким образом, исследование функциональной природы лигнинов представляет значительный интерес [1]. Инфракрасная Фурье-спектроскопия используется для исследования строения, структуры, функциональной природы биополимеров как высокоточный информативный метод [2]. Целью данной работы является исследование особенностей функциональной природы хвойных и лиственных нативных лигнинов методом ИК-спектроскопии.

Малоизмененные препараты лигнина выделены методом Пеппера из образцов хвойной (ель, можжевельник) и лиственной (осины) древесины в количестве 24-27% от содержания лигнина в исходной древесине. Возраст древесины составлял 50-70 лет. Элементный анализ лигнинов определен с помощью элементного CHNS анализатора EA-3000 («EuroVector», Италия). Функциональный состав лигнина определен по стандартным методикам. Содержание метоксильных групп определено методом Цейзеля-Фибека-Шваппаха, карбоксильных групп – хемосорбционным методом, карбонильных групп – методом оксимирования, фенольных гидроксильных групп – по разнице между содержанием общих кислых и карбоксильных групп [3]. По данным элементного и функционального состава рассчитана эмпирическая формула фенилпропанового структурного звена выделенных лигнинов:

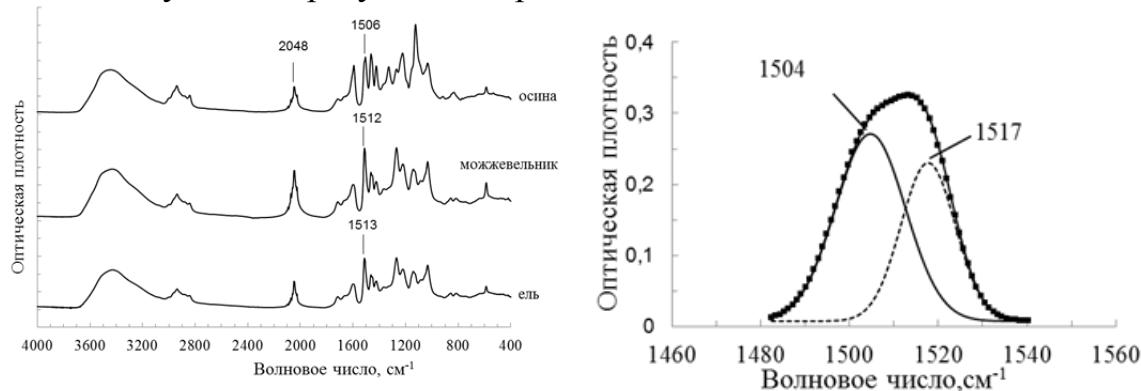


ИК-спектры лигнинов записаны на ИК-Фурье-спектрометре IRAffinity-1 («Shimadzu», Япония) при разрешении 2 см^{-1} в диапазоне $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ в бромиде калия с введением внешнего стандарта $K_4[Fe(CN)_6]$ и представлены на рисунке 1 а. Оптические плотности характеристических полос поглощения определены относительно базовой линии, которую проводили по волновым числам 4000, 3700, 2300, 1900, 850 см^{-1} . В качестве внутреннего стандарта выбрана полоса поглощения при 1510 см^{-1} , обусловленная скелетными колебаниями ароматического кольца, внешнего стандарта – полоса поглощения валентных колебаний $C\equiv N$ связей феррицианида калия при 2048 см^{-1} . Расчет величин относительной оптической плотности ООП полос поглощения лигнина проведен по формуле:

$$ООП = \frac{D_\nu / c_{\text{лиг}}}{D_{ct} / c_{ct}},$$

где D_ν , D_{st} – оптическая плотность характеристической полосы поглощения и стандарта, $c_{\text{лиг}}$, $c_{\text{ст}}$ – концентрации лигнина и стандарта в смеси с бромидом калия.

Полученные результаты представлены в таблице 1.



a – ИК-спектры хвойных и лиственных лигнинов

б – фрагмент ИК-спектра лигнина осины и его деконволюция

Рисунок 1 – ИК-спектры лигнинов

Таблица 1 – Величины ООП хвойных и лиственных лигнинов

Лигнин	$\nu_{\text{ст}}, \text{см}^{-1}$	Величины ООП						
		1269	1424	1601	1650	1716	2938	3415
ель	1510	0,95	0,45	0,43	0,22	0,19	0,37	0,71
	2048	0,67	0,32	0,30	0,15	0,13	0,26	0,50
можже- вельник	1510	0,96	0,47	0,45	0,21	0,21	0,39	0,74
	2048	0,70	0,34	0,33	0,16	0,15	0,29	0,54
осина	1510	0,71	0,82	0,87	0,19	0,21	0,52	0,78
	2048	0,41	0,47	0,50	0,11	0,12	0,30	0,45

ИК-спектры хвойных и лиственных лигнинов характеризуются близкими значениями полос поглощения и их интенсивностью. Так, полоса поглощения при 3420 см^{-1} , обусловлена валентными колебаниями О-Н-связей, 2940 см^{-1} – валентными колебаниями С-Н-связей, 1717 см^{-1} – валентными колебаниями С=O-связей, а в диапазоне $1635\text{--}1690 \text{ см}^{-1}$ – валентными колебаниями С=O в хинонных структурах.

Полученные данные характеризуют лигнин можжевельника по сравнению с лигнинами ели и осины относительно большим содержанием карбонильных групп, что подтверждается данными функционального состава. Основные количественные различия для хвойных и лиственных лигнинов проявляются для полос поглощения ароматических колец при 1600 , 1425 см^{-1} , а также полосы 1270 см^{-1} , обусловленной колебаниями гваяцильного кольца с валентными колебаниями СО-групп, что вызвано различием в строении макромолекул хвойных и лиственных лигнинов.

Для детального анализа спектральных кривых нами использованы методы дифференцирования 2nd и 4nd производные и деконволюции с разложением полосы поглощения на отдельные гауссовые контуры [4,5]. Анализ характеристической полосы поглощения лигнина при 1510 см^{-1} показал, что данная полоса является суперпозицией полос поглощения при 1514 и 1502 см^{-1} , соответствующих колебаниям гвяцильных и сирингильных структур соответственно (рис. 1 б).

Деконволюция спектральных кривых проводилась с помощью программы OriginPro8, гауссовый контур описывает экспериментальную полосу с величиной коэффициента корреляции выше 0.99. Относительное содержание данных структур может быть определено по соотношению площадей полос поглощения: в лигнине осины преобладают сирингильные структуры $54\pm4\%$, в лигнине можжевельника их содержание достигает 26%, в лигнине ели сирингильных структур не обнаружено. Таким образом, предложенный методических подход позволяет количественно оценить различия функционального состава хвойных и лиственных лигнинов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦКИА РАН ФНИ 2018-2020 г. «Физико-химические, генетические и морфологические основы адаптации растительных объектов в условиях изменяющегося климата высоких широт» (№ АААА-A18-118012390231-9) и проекта РФФИ № 18-03-00672 А «Электрофизические свойства полифункциональных биополимеров ароматической природы» с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 492 с.
2. Хвиюзов С.С., Боголицын К.Г., Гусакова М.А., Зубов И.Н. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК-спектроскопии // Фундаментальные исследования, 2015. №9, ч.1. С. 87-90.
3. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
4. Bogolitsyn K.G., Gusakova M.A., Khviyuzov S.S., and Zubov I.N. Physicochemical properties of conifer lignins using Juniperus Communis as an example // Chemistry of Natural Compounds. 2014. Vol. 50. No. 2, pp. 337-341.
5. Афанасьев Н.И., Личутина Т.Ф., Гусакова М.А., Прокшин Г.Ф., Вишнякова А.П., Сухов Д.А., Деркачева О.Ю. Оценка содержания и структурных изменений остаточного лигнина и смолы в лиственной сульфатной целлюлозе методом ИК Фурье-спектроскопии // Журнал прикладной химии, 2006. Т. 79. № 10. С. 1706-1709.

УДК 665.53

К.Г. Боголицын^{1,2}, проф., д-р. хим. наук
М.А. Гусакова¹, канд. техн. наук, А.А. Красикова¹, Н.А. Самсонова¹
gavrilova.iepn@yandex.ru
(¹ФГБУН ФИЦКИА РАН, ²САФУ имени М.В. Ломоносова
г. Архангельск, Россия)

**КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ
АКТИВНОСТЬ ЭФИРНОГО МАСЛА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ
JUNIPERUS COMMUNIS L, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО
НА ТЕРРИТОРИИ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА РОССИИ**

Эфирные масла – это сложная смесь терпеновых углеводородов и их кислородных производных, производимых в условиях жизнедеятельности растений. Терпеноиды, участвуя в синтезе хлорофилла, каротиноидов и других жизненно важных соединений, играют ведущую роль в жизни растений, помимо этого они оказывают широкий спектр физиологического воздействия на организм человека.

Как цельные эфирные масла, так и отдельные биологически активные компоненты, обладая противовоспалительным, антимикробным, противовирусным, ранозаживляющим и антисептическим действием, находят обширное применение в композиции лекарственных препаратов как комплексного, так и направленного действия[1, 2].

Одним из ценнейших сырьевых источников эфирных масел является можжевельник обыкновенный *Juniperus communis L* - циркумбореальный вид, встречающийся в составе подлеска практически во всех типов леса в условиях северной тайги. Повышенный интерес к *Juniperus communis L* обусловлен обилием выделяемых бактерицидных эфирных веществ и высоким выходом эфирного масла, который превосходит выход, характерный для всех хвойных растений таежной зоны[3].

Учитывая тот факт, что содержание отдельных биологически активных веществ зависит от рода растения и природно-климатических условий его произрастания [4], представляет интерес исследование индивидуального состава и антибактериальной активности эфирного масла древесной зелени *Juniperus communis L*, произрастающего в условиях европейского севера России, с целью определения его фармакологического потенциала и возможности использования в качестве перспективного компонента медицинских препаратов.

Объектами исследования служили образцы древесной зелени *Juniperus communis L*, отобранные в июне 2017 года в разновозрастном ельнике черничном ($41^{\circ}46' \text{в.д.}$, $64^{\circ}21' \text{с.ш.}$) и разновозрастном

елово-сосновом древостое ($40^{\circ}57'$ в.д., $64^{\circ}46'$ с.ш.) в северной подзоне тайги. Отбор образцов проводили в начальный период вегетации с 5-8 репрезентативных растений, из которых составляли среднюю пробу.

Древесную зелень измельчали до размеров 2-3 мм на лабораторной мельнице ЛМ 201. Эфирное масло выделяли перегонкой с водяным паром с последующим расчетом объемно-массовой доли отстоявшегося слоя эфирного масла. Качественный и количественный анализ полученных эфирных масел осуществляли методом газовой хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматомасс-спектрометре GC-MS QP-2010Ultra (Shimadzu, Япония).

Согласно полученным данным, качественный состав эфирных масел образцов древесной зелени можжевельника обыкновенного, отобранные в ельнике черничном и елово-сосновом древостое северной тайги, отличается незначительно. Методом ГХ-МС идентифицировано 37 компонентов терпеновой природы из них 12 компонентов с содержанием более 2% от цельного эфирного масла. В таблице 1 приведены данные качественного и количественного состава эфирных масел древесной зелени *Juniperus communis L.*

Основными компонентами эфирных масел являются: монотерпеновые углеводороды, на которые приходится около 62-69% общей суммы компонентов. Значительная долю монотерпенов составляют α -пинен, β -фелландрен, β -мирцен, β -карен и сабинен. Превалирующими компонентами сесквитерпенов, на которых приходится около 19-23% общей суммы компонентов, являются β -элемен, D-гермакрен и гермакрен B. Наибольший вклад в состав кислородосодержащей фракции вносят: терпинен-4-ол α -кадинол, τ -кадинол и тепренил ацетат. Согласно литературным данным, многие из данных компонентов проявляют антиоксидантные свойства.

На следующем этапе работы было проведено исследование антибактериальной активности эфирного масла из древесной зелени *Juniperus communis L* методом визуального обнаружения зон угнетения роста микроорганизмов, выросших на питательной среде АГВ, с наложением на поверхность среды дисков, пропитанных эфирным маслом. В качестве тест-культур использовали штаммы условно патогенных микроорганизмов: *Escherichia coli* ATCC 25922; *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P; *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027. Степень антибактериальной активности оценивали по диаметру зоны задержки роста тест-культуры: очень высокая чувствительность - 20мм; умеренная – 15-19 мм, слабая – 9-14, отсутствие чувствительности – менее 8 мм [5].

Таблица 1 – Относительное содержание идентифицированных компонентов эфирного масла древесной зелени *Juniperus communis L* от их суммы, %

Компонент	Место отбора	
	еловый древостой	елово-сосновый древостой
α -Pinen	30,43	36,38
β -Phellandrene	6,96	0,28
β -Pinen	1,60	1,47
β -Myrcene	2,84	1,87
α -Phellandrene	0,51	0,70
3-Carene	13,06	21,37
(+)-Sabinene	3,44	3,35
α -Terpinolene	1,33	2,52
β -Elemene	2,41	2,68
β -Caryophyllene	1,50	0,79
α -Humulene	1,61	1,09
D-Germacrene	8,68	10,72
β -Selinene	0,43	0,25
Germacrene B	2,23	2,56
α -Cadinene	0,42	3,70
δ -Cadinene	1,92	0,85
Terpinen-4-ol	2,29	0,19
α -Terpineol	0,31	0,14
Nerolidol	0,56	0,58
Spathulenol	1,15	0,34
T-Cadinol	1,21	1,54
α -Cadinol	2,09	0,77
α -Bisabolol	0,12	0,18
Bornyl acetate	0,25	0,34
Myrtenyl acetate	0,53	-
Cycloeucalenol acetate	0,11	0,20
α -Terpinyl acetate	1,58	-
β -Caryophyllene oxide	0,26	0,04
Общая сумма		
Монотерпенов	62,9	69,0
Сесквитерпенов	19,6	22,8
Кислородсодержащие производные терпенов	11,2	4,3
Содержание идентифицированных компонентов	93,7	96,2

Установлено, что все штаммы бактерий продемонстрировали чувствительность к эфирным маслам древесной зелени *Juniperus communis L*. Результаты исследования антибактериальной активности

представлены в таблице 2. Можно заметить, что грамположительные бактерии более устойчивы к антибактериальным свойствам эфирного масла (зона отсутствия роста тест-культур находится в диапазоне 10,7-13,5мм), чем грамотрицательные бактерии *Escherichia coli* (зона отсутствия роста тест-культур находится в диапазоне 14,8-15,8 мм). Наименьший ингибирующий эффект наблюдается на тест-культуре *Pseudomonas aeruginosa*.

Таблица 2 – Антибактериальная активность эфирного масла древесной зелени *Juniperus communis L*

Место отбора	Чувствительность / зона подавления роста, мм		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
еловый древостой	++ (15,0±0,3)	+(11,6±0,3)	(10,7±0,3)
елово-сосновый древостой	++ (15,8±0,5)	(13,5±0,4)	(11,9±0,2)

* Очень высокая чувствительность - (+++); умеренная – (++) , слабая - (+), отсутствие чувствительности –(-).

Таким образом, при изучении химического состава и антибактериальной активности эфирных масел древесной зелени можжевельника обыкновенного, произрастающего на Европейском Севере России, установлено высокое содержание компонентов, обладающих биологической активностью. Цельные эфирные масла *Juniperus communis L* обладают умеренной антибактериальной активностью, в большей степени подавляющей развитие грамотрицательных бактерий. Это свидетельствует о фармакологическом потенциале полученных масел и возможности их использования в качестве перспективных компонентов медицинских препаратов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦКИА РАН ФНИ 2018-2020 г. «Физико-химические, генетические и морфологические основы адаптации растительных объектов в условиях изменяющегося климата высоких широт» (№ АААА-A18-118012390231-9) и проекта УрО РАН «Полифункциональные биологически активные материалы на основе компонентов растительного сырья» АААА-A18-118012390228-9.

Работы выполнены с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" САФУ.

ЛИТЕРАТУРА

- Ламоткин, С.А. Компонентный состав эфирного масла из хвои *Juniperus communis* (cypressaceae) в Республике Беларусь.

С.А. Ламоткин, О.А. Попина, А.В. Хоменчук. Растительные ресурсы. – 2012. т.48. №.4. С. 531-537.

2. Матвеенко, Е.А. Химический состав эфирных масел древесной зелени Juniperus SIBIRICA BURGSD и их антибиотическая активность Е.В. Матвеенко, Н.А. Величко, Е.Н. Аёшина, Ю.А. Литовка, И.В. Боер // Хвойные бореальной зоны, XXXIII, № 5-6, 2015, С. 301-304.

3. Герлинг Н. В. Компонентный состав эфирного масла можжевельника обыкновенного (*Juniperus communis L.*) под пологом елового древостоя на Европейском северо-востоке России / Н. В. Герлинг, В. В. Пунегов, И. В. Груздев // Химия растительного сырья, 2016, № 2, С.89-96

4. Cavaleiro C. Antifungal activity of *Juniperus* essential oils against dermatophyte, *Aspergillus* and *Candida* strains. Cavaleiro C., Pinto E., Gonçalves M. J., Salgueiro L. // J. Appl. Microbiol. 2006, P. 1333–1338.

5. Zeraib, A., M. Chemical composition and antibacterial activity of *Juniperus thurifera* L. essential oils. Zeraib, A., M. Ramdani, L. Boudjedjou, P. Chalard and G.Figueiredo / J. BioSci. Biotech, 3(2): 2014, P. 147-154.

УДК 634.73+54.061+54.066

Е.А. Флюрик¹, доц., канд. техн. наук

Н.В. Валовень², инженер-технолог, маг. биол. наук

¹FlurikE@mail.ru (¹БГТУ, ²ОАО «Дрожжевой комбинат», г. Минск, Беларусь)

ОТЛИЧИЯ В СОСТАВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНЫХ СОРТОВ ГОЛУБИКИ

Голубика является типичным представителем семейства Вересковые (*Ericaceae* Juss.), рода вакциниум (*Vaccinium L.*), к которому кроме нее принадлежат еще черника и брусника. Жизненная форма голубики – листопадный кустарник или кустарничек, хамефит. Голубика – растение неприхотливое, практически не поражается вредителями и болезнями.

Окультуривание голубики начали в 20 веке. При выведении новых сортов использовали как внутривидовые, так и межвидовые гибриды голубики.

Всего в мире создано около 150 ее сортов (по данным департамента сельского хозяйства США [1]), классифицированных по высоте куста, морозостойкости, продолжительности периода плодоношения.

Для почвенно-климатических условий нашей страны пригодны сорта трех групп – высокорослой, полувысокой и узколистной голубики.

Научная медицина давно проявляет интерес к плодам и листьям голубики, как к источнику целого комплекса биологически активных веществ (БАВ), обладающему широким спектром лечебно-профилактических свойств. Высокое содержание БАВ обусловливает антиоксидантное, антидиабетическое, противоцинготное, общеукрепляющее, жаропонижающее, противовоспалительное, антивирусное, вазопротекторное действия, улучшает реологические свойства крови, способствует укреплению стенки кровеносных сосудов [2]. Кроме того, ягоды голубики относятся к перечню продуктов, рекомендуемых для профилактики целого ряда болезней, в особенности так называемых «болезней цивилизации» различного рода аллергий, новообразований, повышенной утомляемости и др.

В настоящее время являются весьма актуальными исследования по изучению содержания БАВ в различных сортах голубики, культивируемых на территории Республики Беларусь. Так как данные результаты имеют не только теоретическое, но и практическое значение.

Содержание БАВ зависит от биологических особенностей растений, поэтому очень важным этапом по разработке новых лекарственных средств является исследование полного химического состава сырья лекарственного растения, используемого для производства. Например, аскорбиновая кислота, содержащаяся и в листьях, и в плодах голубики, как известно, не только выполняет биологические функции восстановителя и кофермента некоторых метаболических процессов, но является антиоксидантом и поддерживает стабильность некоторых фенольных соединений (ФС), в частности катехинов [2, 3]. Именно поэтому растения, содержащие наибольшее количество ФС и аскорбиновой кислоты, являются весьма перспективными для создания на их основе новых продуктов фармацевтической и пищевой промышленности.

Кроме того, голубика богата дубильными веществами (ДВ), которые обладают вяжущими, кровоостанавливающими, бактерицидными и противовоспалительными свойствами. Однако необходимо учитывать, что содержание ДВ в растении также зависит не только от возраста и фазы развития, но и от места произрастания, климатических и почвенных условий. Таким образом, уровень БАВ может варьировать у различных сортов, а также изменяться в зависимости от периода вегетации и места произрастания растения [4].

Однако научных работ, в которых был бы проведен сравнительный анализ содержания БАВ в различных сортах голубики в настоящее время не так много. Большая часть работ, например [1], содержит результаты сравнения количества БАВ в голубицке и других плодово-ягодных культурах. Например, установлено, что в молодых листьях наиболее богатых ФС сортов красной смородины содержится примерно в 1,5 раза меньше среднего значения уровня ФС для голубики.

Кроме того, необходимо отметить, что преобладание тех или иных свойств голубики может зависеть от количественного соотношения отдельных групп ФС, среди которых основную долю занимают антоцианы. Поэтому знание точного состава и количественного содержания ФС, позволит выбирать сорта голубики, содержащие максимальное количество и необходимое качественное разнообразие БАВ, а также разрабатывать определенные агротехнические мероприятия по интенсификации образования данных веществ в лекарственном растении. Кроме того, данные значения можно положить в основу определения качества исходного сырья и получаемой продукции, а также стандартизировать их, так как в настоящее время голубика не включена в Государственную фармакопею Республики Беларусь.

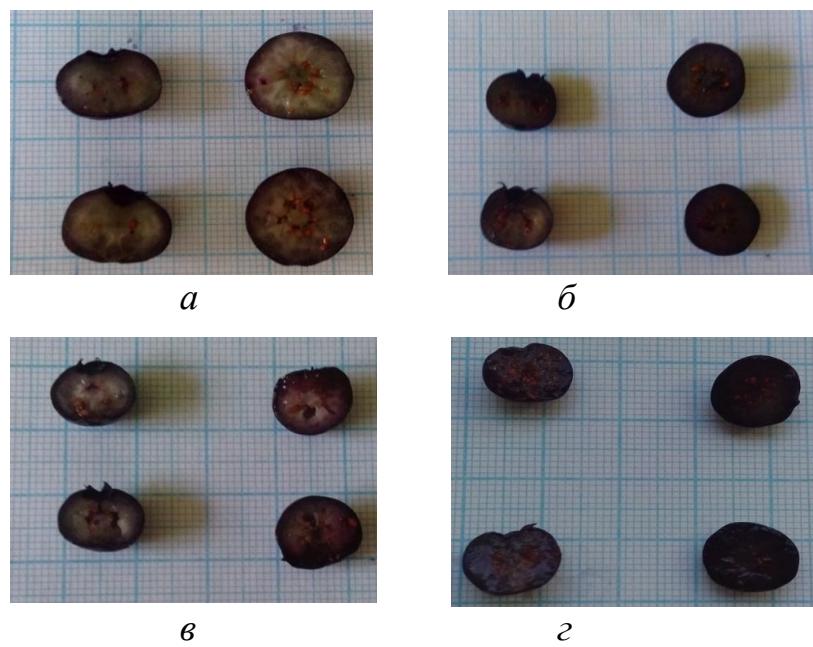
В настоящее время на кафедре биотехнологии и биоэкологии изучается состав БАВ в листья и плодах голубики. В данной работе представлены результаты исследования листьев и плодов голубики узколистной (*Vaccinium angustifolium* Ait.).

Материал для исследований был собран в фазу полного созревания ягод на территории Республики Беларусь (Витебская область, Шарковщинский район, ГЛХУ «Поставский лесхоз», июль 2017 г.). Сбор сырья проводили на каждой голубичной площадке конвертным методом отбирали пять точечных образцов, состоящих из 5-7 растений. На рисунке представлены ягоды исследуемых сортов голубики. Необходимо отметить, что при отборе проб растений не были зафиксированы никакие внешние признаки влияния загрязнения окружающей среды на растения (изменение окраски, размеров или формы вегетативных органов).

Образцы высушили до воздушно-сухого состояния, после чего измельчили на электрической мельнице. Перед выполнением аналитических работ пробы квартовали и определили гигроскопическую влажность при 60°C. В таблице представлена часть полученных результатов.

Статистическую обработку данных проводили с использованием программы Microsoft Excel 2010 и пакета программ «Statistica 6.0».

Достоверность различий определяли по распределению Стьюдента на доверительном уровне 95%.



a – Ф24, б – Половчанка, в – Янка, г – Мотего

Рисунок – Ягоды, исследуемых сортов голубики узколистной

Таблица – Содержание БАВ в различных сортах голубики узколистной

Сорт	Сумма флавоноидов, %	ДВ в пересчете на танин, мг	Содержание антоцианов, %	Аскорбиновая кислота, %
Листья				
Мотого	6,02±0,01	24,80±0,69	0,29±0,02	0,07±0,01
Янка	5,67±0,01	25,22±0,78	0,25±0,01	0,07±0,01
Половчанка	4,60±0,01	26,74±0,76	0,32±0,02	0,09±0,01
Ф24	3,95±0,01	19,40±0,50	0,31±0,02	0,10±0,01
Ягоды				
Мотого	10,03±0,01	8,73±0,18	0,24±0,01	1,19±0,01
Янка	8,35±0,02	8,31±0,21	0,23±0,01	0,92±0,01
Половчанка	6,80±0,01	8,31±0,28	0,09±0,01	1,25±0,01
Ф24	7,77±0,01	7,48±0,19	0,08±0,01	0,78±0,02

Проанализировав полученные данные, установили, что содержание БАВ в различных сортах голубики узколистной, произрастающих на одной территории, существенно отличается, так, например, содержание флавоноидов в листьях голубики может различаться до 1,5 раз, содержание антоцианов в плодах – до 3 раз. Таким образом, в фармацевтической и пищевой отраслях можно применять различные

сорта, что позволит с максимальной пользой использовать возможности каждого сорта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ содержания фенольных соединений и аскорбиновой кислоты у различных видов голубики (*Vaccinium L.*) в периоды цветения и плодоношения / Е.Е. Павлова [и др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2012, № 2(3). – С. 222–229.
2. Мухаметова, С.В. Параметры плодоношения и содержание флавоноидов и аскорбиновой кислоты в плодах голубики (*Vaccinium*) / С.В. Мухаметова, Е.А. Скочилова, Д.В. Протасов // Химия растительного сырья. – 2017, №3. – С. 113–121.
3. Chen, Z.Y. Stabilizing effect of ascorbic acid on green tea catechins / Z.Y. Chen // J. Agric. Food Chem. – 1998. – V. 46. – P. 2512–2516.
4. Moyer, R.A. Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity in diverse small fruits: *Vaccinium*, *Rubus*, and *Ribes* / R.A. Moyer // J. Agric. Food Chem. – 2002. – V. 50. – P. 519–525.

УДК 676.164.8

А.В. Вурако, доц., д-р техн. наук
А.Р. Минакова, доц., канд. техн. наук
Е.И. Симонова, ст. преподаватель
И.О. Шаповалова, аспирант, Н.Н. Гулемина, доц., канд. хим. наук
vurasko2010@yandex.ru (УГЛТУ, г Екатеринбург, Россия)

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫМ СПОСОБОМ

Рисовая шелуха (РШ), являясь крупнотоннажным отходом, представляет собой доступный, однородный по составу ресурс. Наиболее важным отличием РШ от других сельскохозяйственных отходов является высокое содержание кремния [1]. Зольность РШ составляет 16...32 % от абсолютно сухого сырья (а.с.с.). Зола состоит на 92...97 % из диоксида кремния [2].

В силу особенностей анатомического и морфологического строения наземной и подводной частей растения кремний может поглощаться в виде кремниевой кислоты. В растении кремний находится в виде коллоидных частиц кремниевой кислоты, характерных для зо-

лей, распределенных в органической матрице [3]. При поликонденсации истинная плотность частиц возрастает, что позволяет идентифицировать кремний, как опал. Структура опала характерна для отложений кремния во многих видах растений.

Кремнезем биогенного происхождения, как правило, аморфен, что дает возможность использовать его в качестве сорбционных материалов широкого спектра действия. Техническая целлюлоза так же обладает высокими сорбционными свойствами. В связи с этим представляет интерес получение целлюлозосодержащего гибридного материала из РШ с различным содержанием природного диоксида кремния в технической целлюлозе.

В работе [4] предложено получение технической целлюлозы окислительно-органосольвентным способом, с контролируемым содержанием природного диоксида кремния. При регулируемом удалении минерального компонента из РШ, аморфные области макромолекул целлюлозы становятся более доступными для реагентов, благодаря этому можно управлять пористостью микро- и мезопор получаемого материала. Следует отметить, что о строении и свойствах подобных целлюлозосодержащих гибридных материалов в научной литературе приводятся лишь отрывочные сведения.

Целью данной работы является получение целлюлозосодержащих гибридных материалов из РШ окислительно-органосольвентным способом и изучение их свойств.

В качестве объекта исследования использовали РШ (Краснодарский край, урожай 2015 г.). Содержание основных компонентов, % от а.с.с.: целлюлоза Кюршнера-Хоффера 38,6 %; лигнин (ГОСТ 11960) 26,7 %; вещества, растворимые в органических растворителях (ГОСТ 6841) – 2,0 %; вещества растворимые в воде 10,1 %; зольный остаток или минеральные вещества 21,4 %.

Для получения технической целлюлозы с различным содержанием SiO_2 обработку РШ проводили в две стадии в лабораторной рефракторной системе LR-2.ST [5].

Первая стадия: обработка РШ водным раствором NaOH при следующих условиях: жидкостный модуль – 1:10; концентрация NaOH – 0,2...1 н.; температура обработки – 90 °С; продолжительность подъема температуры – 20 минут; продолжительность щелочной обработки – 0...60 минут. Полученный волокнистый продукт промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивали и анализировали.

Вторая стадия (окислительно-органосольвентная варка): обработка волокнистого продукта равновесной перуксусной кислотой

(рПУК) при условиях: жидкостный модуль – 1:10; температура обработки – 90 °С; продолжительность подъема температуры – 20 минут; продолжительность обработки – 90 мин; расход варочной композиции в перерасчете на рПУК – 0,8 г на 1 г от массы а.с.с. Состав варочной композиции: рПУК; стабилизатор разложения пероксидных соединений в количестве 0,01 % от массы а.с.с; вода. Полученную техническую целлюлозу промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивали и анализировали. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Из представленных результатов видно, что процесс обработки РШ раствором щелочи с концентрацией 0,2…1 н. при варировании продолжительности обработки позволяет получить волокнистый продукт с разным содержанием SiO_2 . Исключение стадии щелочной обработки из процесса позволяет получить волокнистый продукт с максимально возможным содержанием SiO_2 (образец № 4).

Таблица 1 – Условия и результаты постадийной обработки РШ

№ образца	Стадии обработки			Целлюлозосодержащий материал		
	первая стадия		вторая стадия	Зольный остаток, % от абсолютно сухой целлюлозы, (а.с.с.)	Содержание SiO_2 , в зольном остатке, %	Лигнин, % от а.с.с.
	Концентрация NaOH, н.	Продолжительность, мин	Продолжительность, мин			
1	1	90	90	0	0	1,5±0,2
	1	60		0,3±0,05	–	1,6±0,2
	0,4	40		0,7±0,05	0,6±0,05	1,8±0,2
	0,2	40		18,8±0,05	16,6±0,05	3,3±0,2
	0,2	20		19,9±0,05	17,5±0,05	4,6±0,2
	0,2	0		23,1±0,05	20,2±0,05	5,3±0,2
4	–	480		33,5±0,05	30,3±0,05	6,5±0,2

Техническую целлюлозу без диоксида кремния получали путем продолжительной (90 мин) обработки 1 н. раствором щелочи и последующей варки (образец № 1).

Результаты оценки физических и химических характеристик целлюлозосодержащих гибридных материалов представлены в таблице 2.

Из результатов, представленных в таблице 2 видно, что выход целлюлозосодержащих материалов с увеличением содержания диоксида кремния в материале увеличивается, что обусловлено более мяг-

кими условиями щелочной обработки. Снижение выхода образца № 4 связано с продолжительной окислительно-органсольвентной варкой, при которой снижается степень полимеризации, сохраняется минеральная часть и лигнин удаляется не в полной мере. При увеличении содержания диоксида кремния в целлюлозосодержащем гибридном материале впитываемость снижается, а сорбционная емкость по йоду увеличивается.

Таблица 2 – Характеристики целлюлозосодержащих гибридных материалов из РШ

Показатели	№ образца			
	1	2	3	4
Выход, % от а.с.с.	56,5±0,5	57,6±0,5	59,1±0,5	55,4±0,5
Сорбционная емкость по йоду, %	50,5±0,2	–	–	57,5±0,2
Степень полимеризации	720	760	780	560
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	150±1	132±1	76±1	55±1

Для образцов № 1 и 4 определена удельная поверхность по адсорбции и десорбции азота (таблица 3).

Таблица 3 – Показатели удельной поверхности целлюлозосодержащих материалов из РШ

Показатели	№ образца	
	1	4
Площадь поверхности (БЭТ), м ² /г	18,0	27,8
десорбция		
Мезопоры	Общий объем пор, см ³ /г	0,033
Микропоры	Объем пор, см ³ /г	0,006
	Общая поверхность пор, м ² /г	15,7
адсорбция		
Мезопоры	Общий объем пор, см ³ /г	0,026
	Максимальный диаметр, нм	3,4
	Общая поверхность пор, м ² /г	17,7
Микропоры	Объем пор, см ³ /г	0,014
	Общая поверхность пор, м ² /г	17,0
		25,4
		0,023
		24,0

Из данных таблицы 3 следует, что все показатели для образца, содержащего минеральный компонент выше, чем для деминерализованного образца. Общий объем и поверхность мезопор для образца № 4 в 1,7 и 1,4 раза выше, чем у образца № 1, при равном максимальном диаметре пор. Такая закономерность характерна и для микропор.

Таким образом, получены целлюлозосодержащие гибридные материалы с различным содержанием диоксида кремния в них. Пока-

зано, что материалы с сохраненным минеральным компонентом имеют более высокую площадь поверхности, за счет развитой поверхности микро- и мезопор при равном максимальном диаметре мезопор. Диоксид кремния входящий в состав минерального компонента целлюлозосодержащего гибридного материала имеет аморфное состояние, что увеличивает сорбционную способность по йоду на 12 % по сравнению с деминерализованным целлюлозосодержащим материалом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Земнухова, Л.А. Получение аморфного кремнезема из шелухи и соломы новых сортов риса / Л. А Земнухова, Г. А. Федорищева, А. Г. Егоров, В. А. Ковалевская, А. Г. Ладатко //Аграрная наука, 2005. – № 3. – С. 13-15.
2. Синтез кремнийсодержащих материалов из рисовой шелухи / Файзиев Ш.А., Пайзуллаханов М.С., Адылов Г.Т., Нурматов Ш., Ирматова Ш. // Узб. хим. ж. – 2005. – № 1. – С. 37-42.
3. Корнеев, В.И., Данилов В.В. Производство и применение растворимого стекла: Жидкое стекло. Стройиздат, Ленинград, 1991. 176 с.
4. Shapovalova I., Vurasko A., Petrov L., Kraus E., Leicht H., Heilig M., Stoyanov O., Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk, Journal of Applied Polymer Science. 2018. Т. 135. № 5. С. 45796.
5. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мертин Э.В., Сиваков В.П., Никифоров А.Ф., Маслакова Т.И., Близнякова Е.И. Получение и применение полимеров из недревесного растительного сырья // Вестник Каз. технол. ун-та. 2012. – № 6. – С. 128–132.

УДК 662.73

М.В. Ефанов¹, канд. хим. наук
И.В. Ананьина², доц., канд. хим. наук
В.В. Коньшин³, доц., д-р хим. наук

М.П. Сартаков², проф., д-р биол. наук

¹efanov_1973@mail.ru, ²i_ananina@ugrasu.ru, ³v-konchin@mail.ru

(¹ООО «МИП «Югра-Биотехнологии», ²ЮГУ, г. Ханты-Мансийск,

³АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия)

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТОРФА МЕТОДАМИ О-АЛКИЛИРОВАНИЯ И ЭТЕРИФИКАЦИИ

Карбоксиметилирование растительного сырья - это перспективная технология для получения ПАВ различного назначения [1]. В ра-

боте [2] описаны процессы карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов под действиемmonoхлоруксусной кислоты и ее натриевой соли в среде органических растворителей. Установлено, что изученные лигноуглеводные материалы различного состава вступают в реакцию карбоксиметилирования с образованием растворимых в воде продуктов, содержащих до 20 % карбоксиметильных групп.

Задачей настоящей работы является изучение механохимического процесса карбоксиметилирования торфа monoхлорацетатом натрия в присутствии гидроксида натрия для разработки технологии получения водорастворимых ПАВ на его основе.

Определен химический состав исходного низинного торфа согласно [3]. Влажность и зольность составляют 8,0 и 9,7 % соответственно. Установлено, что исходный торф содержит: 16,63 % битумов, 32,89 % гуминовых кислот, 9,92 % легкогидролизуемых полисахаридов, 9,38 % целлюлозы и 21,5 % лигнина. Содержание общих OH-групп, определенных методом Верлея, составило 13,6 % (0,08 моль OH/1 г торфа). Процесс карбоксиметилирования торфа проводят следующим образом. Навеску воздушно-сухого низинного торфа массой 10,0 г (фракция 0,25-0,5 мм) смешивают с твердыми NaOH и Na-MХУК при мольном соотношении OH:NaOH: Na-MХУК равном 1 : (0,5 – 2,5) : (0,5 – 2,5) в реакторе мельницы VML-2 и подвергают интенсивному механическому измельчению в течение 10 – 60 мин без добавления воды. Температура воздуха (окружающей среды) в помещении – 25 °C. По окончании реакции полученный продукт промывают этанолом, подкисленным уксусной кислотой до pH=5, затем нейтральной реакции и до отрицательной реакции на хлорид - ионы с нитратом серебра и сушат в сушильном шкафу до постоянной массы. Карбоксиметилированные производные торфа анализировали на содержание карбоксиметильных групп (КМГ), растворимость в 2 %-ном водно-щелочном растворе (Р, %) согласно ТУ 6-55-40-90.

Изучено влияние щелочной механохимической обработки торфа при 25 °C на свойства продуктов его карбоксиметилирования (табл. 1).

Установлено, что увеличение продолжительности механохимического карбоксиметилирования торфа от 10 до 50 минут приводит к закономерному увеличению содержания карбоксиметильных групп и растворимости полученных карбоксиметилированных производных торфа (табл. 1).

Продукт карбоксиметилирования с максимальной растворимостью в водно-щелочном растворе в 76 % и содержанием карбоксиметильных групп в 21,4 % получен после механохимической обработки

торфа монохлорацетатом натрия в присутствии щелочи в течение 50 мин (табл. 1). Дальнейшее увеличение продолжительности механохимического синтеза до 60 минут не приводит к существенному увеличению степени карбоксиметилирования и растворимости полученного продукта в водно-щелочном растворе.

Таблица 1 – Свойства карбоксиметилированных производных торфа*

Образец	t, мин	Содержание КМГ, %	P, %
1	10	17,9	42
2	20	20,5	69
3	30	20,7	71
4	40	21,1	71
5	50	21,4	76
6	60	21,6	78

*масса торфа – 10,0 г, мольное соотношение OHторфа:NaOH:MXANa – 1:1:1, температура карбоксиметилирования – 25 °C.

Исследовано влияние мольного соотношения реагентов OHторфа:NaOH:MXANa на свойства продуктов карбоксиметилирования торфа (табл. 2). Содержание карбоксиметильных групп при увеличении количества щелочи от 0,5 до 2,5 моль на 1 моль OH-групп торфа увеличивается от 24,6 % до 25,1 % (табл. 2).

Таблица 2 – Свойства карбоксиметилированных производных торфа*

Образец	Мольное соотношение OH-торфа:NaOH:MXANa	Содержание КМГ, %	P, %
1	1:0,5:1	24,6	14
2	1:1:1	24,7	66
3	1:1,5:1	25,0	78
4	1:2:1	25,0	28
5	1:2,5:1	25,1	27
6	1:1:0,5	21,7	55
7	1:1:1	24,7	66
8	1:1:1,5	25,2	71
9	1:1:2	25,3	76
10	1:1:2,5	25,4	84

*масса торфа – 10,0 г, продолжительность карбоксиметилирования – 30 мин, температура карбоксиметилирования – 25 °C

Растворимость же при увеличении количества гидроксида натрия носит экстремальный характер вследствие протекания двух параллельных процессов карбоксиметилирования и механохимической деструкции органического вещества торфа в присутствии щелочи, так же уменьшение растворимости при повышенном количестве щелочи в реакционной смеси начиная с мольного соотношения 1:2:1 может

быть обусловлено значительным вкладом побочной реакции деструкцииmonoхлорацетата натрия (табл. 2). При увеличении количества monoхлорацетата натрия от 1 до 2,5 моль на 1 моль OH-групп торфа происходит закономерное увеличение содержания связанных карбоксиметильных групп в полученных продуктах и их растворимости в водном растворе щелочи (табл. 2).

Таким образом, изменения условия механохимического карбоксиметилирования торфа в присутствии гидроксида натрия, можно синтезировать продукты с заданными свойствами, то есть осуществлять направленный синтез его карбоксиметиловых эфиров.

Ацетилирование целлюлозосодержащего сырья – перспективный процесс получения термопластичных связующих для плитных материалов [2].

Процесс этерификации лигноуглеводных материалов осуществляют или в среде органических растворителей, или при механохимическом воздействии [2]. Механохимический метод переработки лигноуглеводных материалов наиболее перспективен в экологическом и экономическом аспекте [4, 5]. Однако работ по изучению процесса этерификации торфа в литературе не обнаружено. Поэтому одной из задач настоящей работы является изучение этерификации торфа уксусным ангидридом в условиях механохимической активации для интенсификации технологического процесса для получения связующих для плитных композиционных материалов.

Этерификацию торфа механохимическим способом проводят следующим образом. В реактор планетарной мельницы VML-2 загружают навеску воздушно-сухого торфа массой 10,0 г, добавляют уксусным ангидридом в количестве 3 моль на 1 моль OH-групп торфа и подвергают интенсивной механохимической обработке в течение 30-60 мин при температуре 50 °C в реакторе мельницы. Далее полученные продукты выгружают из мельницы, промывают водой до нейтральной среды, и сушат в эксикаторе до постоянной массы. Растворимость продуктов ацетилирования торфа определяли в ацетоне (Р, %), а содержание связанных ацетильных групп (АГ) после омыления этанольным раствором гидроксида натрия с последующим обратным кондуктометрическим титрованием образующейся уксусной кислоты согласно руководству [3].

Изучено влияние продолжительности ацетилирования торфа механохимическим способом состав и свойства полученных продуктов. Данные приведены в таблице 3. Установлено, что при увеличении продолжительности ацетилирования от 30 до 60 мин происходит закономерное увеличение содержания связанных ацетильных групп в

полученных продуктах от 10,0 до 17,8 % и их растворимости в ацетоне от 20 до 60 % (табл. 3). Продукт с максимальным содержанием ацильных групп и растворимостью в ацетоне получается при продолжительности ацетилирования – 60 минут.

Таблица 3 – Влияние продолжительности ацетилирования торфа на свойства полученных продуктов*

Образец	t, мин	Содержание АГ, %	P, %
1	30	10,0	20
2	40	12,5	35
3	50	14,2	48
4	60	17,8	60

* масса торфа – 10,0 г, мольное соотношение OH : Ac₂O = 1 : 3, температура ацетилирования – 50 °C.

Таким образом, новые методы химической модификации торфа позволяют получать полимерные композиционные материалы, растворимые в воде или органических растворителях, которые могут найти применение в промышленности в качестве поверхностноактивных и термопластичных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства ХМАО-Югры (проект № 18-43-860001_p_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьева, Т.А. Технологии получения КМЦ / Т.А. Григорьева, М.И. Давыдова. // Пластические массы, 1981. № 11. С. 42–43.
2. Базарнова, Н.Г. Методы получения лигноуглеводных композиций из химически модифицированного растительного сырья / Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, И.Б. Катраков и др. // Российский химический журнал, 2011. Т. 75. № 1. С. 4–9.
3. Методические указания по анализу торфа. – Л.: Изд-во ВНИИП, 1973. 87 с.
4. Базарнова, Н.Г. Исследование содержания связанных ацильных групп в основных компонентах ацилированной древесины / Н.Г. Базарнова, М.В. Ефанов, М.Ю. Бражникова. // Химия растительного сырья, 1999. № 1. С. 97–104.
5. Базарнова, Н.Г. Ацетилирование древесины в присутствии гидроксида натрия / Н.Г. Базарнова, С.В. Худенко, А.И. Галочкин, Ю.А. Ольхов. // Известия вузов. Химия и химическая технология, 1998. Т. 41. № 6. С. 120–123.

УДК 663.51:663.534

Г.Ф. Миронова, Е.А. Скиба, доц., канд. техн. наук
yur_galina@mail.ru (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск, Россия)

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА ИЗ ШЕЛУХИ ОВСА

Введение

Одним из приоритетных направлений развития биотехнологий в Российской Федерации является промышленная биотехнология и, в частности, глубокая переработка зерна. Это направление является особенно актуальным для Алтайского края ввиду его мощного агропромышленного комплекса. Основное внимание исследователей сосредоточено на переработке зерна, освобожденного от оболочек; разработаны технологии нативных и модифицированных крахмалов, глюкозо-фруктозных сиропов, клейковины, аминокислот и т.д. [1]. Однако комплексная технология переработки зерна обязательно должна включать и целлюлозную сырьевую составляющую, которой, к примеру, у овса имеется до 30 %. Овес характеризуется высокой пленчатостью, поэтому на зерноперерабатывающих предприятиях накапливается огромное количество шелухи, которая не может быть использована ни в качестве топлива, ни в качестве сырья для топливных пеллет. Из-за высокого содержания целлюлозы (около 40 %) шелуха овса не может быть применена и в качестве индивидуального корма для сельскохозяйственных животных; по этой же причине этот отход может быть успешно трансформирован биотехнологическими способами в широкий круг полезных веществ с высокой добавленной стоимостью, в том числе в биоэтанол.

В лаборатории биоконверсии Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (ИПХЭТ СО РАН) разработана принципиальная технологическая схема получения биоэтанола из шелухи овса, которая предполагает биоконверсию дрожжами-сахаромицетами моносахаридов, образующихся в результате ферментативного гидролиза целлюлозы и гемицеллюлоз субстрата, полученного обработкой сырья разбавленными растворами азотной кислоты или гидроксида натрия [2].

Целью данного исследования являлось повышение эффективности процесса получения биоэтанола из шелухи овса.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- подобрать оптимальные дозировки ферментных препаратов для эффективного гидролиза на примере продукта азотнокислой обработки (ПАО) шелухи овса;
- провести оптимизацию состава питательной среды на основе ферментативного гидролизата ПАО шелухи овса;
- выявить оптимальную продолжительность отдельной стадии ферментативного гидролиза перед совмещением его со спиртовым брожением;
- получить биоэтанол с применением подпитки из продукта щелочной делигнификации (ПЩД) шелухи овса и установить перспективы применения метода подпитки;
- получить биоэтанол с учетом выявленных оптимальных параметров.

Материалы и методы исследований

Шелуха овса была предоставлена ОАО «Бийский элеватор».

Предобработка шелухи овса проводилась на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН в емкостном оборудовании вместимостью 250 дм³ (загрузка аппарата 80 %) при атмосферном давлении и температуре 90–96 °С.

ПАО получен с выходом 36,3 % по схеме: шелуха овса → промывка водой → обработка 4 % раствором азотной кислоты в течение 4,5 ч → промывка водой до получения бесцветных промывных вод.

ПЩД получен с выходом 34,7 % следующим образом: шелуха овса → обработка 1 % раствором азотной кислоты 2 ч → активная щелочная делигнификация 4 % раствором гидроксида натрия в течение 5 ч → промывка 2 % раствором азотной кислоты и водой до нейтральной реакции.

В данной работе применялись такие ферментные препараты, как «Целлолюкс-А» (производитель ООО ПО «Сиббиофарм», Россия), «Ультрафло Коре» (производитель «Novozymes A/S», Дания) и «Брюзайм BGX» (производитель «Polfa Tarchomin Pharmaceutical Works S.A.», Польша).

В качестве продуцента биоэтанола был выбран штамм *Saccharomyces cerevisiae* Y-1693 из Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов (ФГУП «ГосНИИгенетика», Москва).

Исследование субстратов, ферментативных гидролизатов и бражки, а также математическое планирование экспериментов и обработка данных проводились по стандартным методикам.

Работа выполнялась при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Результаты и их обсуждение

Проведена оптимизация состава мультиэнзимной композиции на основе коммерческих ферментных препаратов целлюлазно-глюканазно-ксиланазного действия. Оценку гидролитической способности мультиэнзимной композиции вели по динамике накопления в реакционной смеси редуцирующих веществ. Работа состояла из двух частей: сначала находилось оптимальное соотношение ферментных препаратов в мультиэнзимной композиции с помощью плана экспериментов на основе модели «состав–свойство» [3], затем были проведены опыты по поиску такой концентрации мультиэнзимной композиции, при которой обеспечивается протекание реакции ферментативного гидролиза в течение 24 ч, для чего была исследована кинетика ферментативного гидролиза шести опытов, в которых оптимальное соотношение ферментных препаратов было увеличено в 1,33; 1,66; 2,00; 2,33; 2,66 и 3,00 раза. В результате, для эффективного гидролиза рекомендована мультиэнзимная композиция из двух ферментных препаратов в следующих дозировках: «Целлолюкс-А» – 54 мг/г субстрата, «Ультрафло Коре» – 165 мг/г субстрата.

Оптимизирован состав питательной среды для сбраживания на основе ферментативного гидролизата ПАО шелухи овса. С помощью ортогонального центрального композиционного плана исследовали влияние на выход биоэтанола таких факторов, как концентрации сульфата аммония, монофосфата калия и дрожжевого экстракта. Кроме этих компонентов, в среды вносились сульфат магния и хлорид кальция, концентрации которых во всех опытах были одинаковыми. Установлено, что внесение в состав питательной среды сульфата аммония – 1,82 г/дм³, монофосфата калия – 0,98 г/дм³, дрожжевого экстракта – 6,45 г/дм³, сульфата магния – 1 г/дм³, хлорида кальция – 0,2 г/дм³ позволяет повысить выход биоэтанола на 8,4 % в сравнении с опытом без стимуляторов биосинтеза этанола.

Ранее были показаны преимущества совмещения стадий ферментативного гидролиза и спиртового брожения [4], но не была выявлена оптимальная продолжительность отдельной стадии ферментативного гидролиза, т.е. момент внесения засевных дрожжей; эта задача была решена в данной работе на примере ПЩД шелухи овса. Выявлено, что при внесении засевных дрожжей через 24 ч ферментативного гидролиза выход биоэтанола повышается на 13,8 % в сравнении с последовательным проведением ферментативного гидролиза и спиртового брожения. Так как ферментативный гидролиз различных по способу предобработки субстратов идет с разной скоростью, продолжительность отдельной стадии ферментативного гидролиза целесооб-

разно определять по степени конверсии субстрата в редуцирующие вещества, рекомендовано проведение отдельной стадии ферментативного гидролиза до момента конверсии целлюлозы и гемицеллюлоз субстрата в редуцирующие вещества на 47 %.

Применен метод периодической подпитки при получении биоэтанола из ПЩД шелухи овса в ферментере объемом 11 дм³. Показано, что схема подпитки системы свежими порциями субстрата (30 г/дм³) и ферментными препаратами каждые 12 ч до достижения общей концентрации субстрата 120 г/дм³ является избыточной для данного субстрата. Выход биоэтанола от содержания целлюлозы в субстрате составил 29,1 %.

Получен биоэтанол из ПАО шелухи овса в ферментере объемом 11 дм³ с учетом выявленных оптимальных параметров проведения процесса. С помощью подпитки через 4 ч, 8 ч и 16 ч от начала ферментативного гидролиза достигнута высокая концентрация субстрата (150 г/дм³). Крепость бражки составила 5,1 %, выход биоэтанола от содержания целлюлозы в субстрате – 58,6 %, что на 29,5 % выше выхода биоэтанола из ПЩД шелухи овса.

Проведена калькуляция производственной себестоимости биоэтанола из шелухи овса стандартным образом для проектной мощности завода 768000 дал/год исходя из выхода биоэтанола 17,1 дал/т. Учтены доходы от продажи диоксида углерода и лигногуминового аммиачно-нитратного удобрения, которое можно получить нейтрализацией аммиачным раствором варочных вод после предобработки шелухи овса разбавленной азотной кислотой. Себестоимость 1 дал биоэтанола составит 273,9 руб или 4,1 \$, что существенно ниже себестоимости спирта из целлюлозосодержащего сырья за рубежом [5].

Выходы

Проведен ряд экспериментов по повышению эффективности процесса получения биоэтанола из шелухи овса на стадиях ферментативного гидролиза и спиртового брожения; определены действия, способствующие получению бражки по окончании процесса крепостью 5,1 % об., что позволит превысить технический и экономический предел для дистилляции и ректификации биоэтанола в промышленном масштабе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туршатов, М.В. Технологические аспекты получения биоэтанола и кормов из крахмального молока и отрубей, образующихся при глубокой переработке зерновых культур / М.В. Туршатов, В.П. Леденев, В.В. Кононенко [и др.] // Перспективные ферментные препараты

и биотехнологические процессы в технологиях продуктов питания и кормов. 2016. С. 413–419.

2. Пат. 2593724 Российская Федерация, МПК C12P7/06, C12P7/10. Способ получения биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья / Скиба Е.А., Байбакова О.В., Будаева В.В., Сакович Г.В.; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН. № 2015125195/10; заявл. 25.06.2015; опубл. 10.08.2016, Бюл. № 22. 8 с.

3. Mironova G.F. Optimizing the composition of multi-enzyme cocktail to prepare nutrient broths from cellulosic feedstocks / G.F. Mironova, E.I., Kashcheyeva, E.A. Skiba, A.A. Kukhlenko // Biotechnology: state of the art and perspectives: the proceedings of international forum, May 23-25, 2018, Moscow. Moscow: LLC «RED GROUP». P. 748–749. ISSN: 2312-640X.

4. Скиба, Е.А. Преимущества совмещения биокатализитических стадий в синтезе биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья / Е.А. Скиба, Г.Ф. Миронова // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 6, № 4. С. 53–60. doi: 10.21285/2227-2925-2016-6-4-53-60.

5. Lux: Cellulosic ethanol price hinges on feedstock cost [Electronic resource]. Available from: <http://biomassmagazine.com/articles/12958/lux-cellulosic-ethanol-price-hinges-on-feedstock-cost> (accessed Sep 01 2018).

УДК 676.2.004.12

Э.Л. Аким, проф., д-р техн. наук
А.С. Смолин, проф., д-р техн. наук
akim-ed@mail.ru, smolin@gturp.spb.ru

(Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия)

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

Производство композиционных материалов упаковочного назначения, прежде всего гофрокартона, превысившее за последние десятилетия 150 млн. т в год, является одним из наиболее важных направлений биорефайнинга древесины.

Производство гофрокартона базируется на направленном изменении релаксационного состояния полимерных компонентов древесины – целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Созданная на основе сфор-

мулированной в докторской диссертации Э.Л. Акима релаксационной теории строения целлюлозы[1-2] научная школа в области структурной физикохимии целлюлозы, других полимерных компонентов древесины, композиционных материалов, в частности на основе древесины, рассматривает, прежде всего, физико-химические аспекты биорефайнинга древесины на всех стадиях жизненного цикла гофрокартона. В данном сообщении с позиций структурной физикохимии древесины рассматривается механизм процессов, происходящих при реализации традиционной технологии получения гофрокартона.

Ход процессов обработки и переработки бумаги, в частности получения гофрокартона, зависит от релаксационного состояния всех полимеров, участвующих в этом процессе. Рассмотрим более подробно каждую из стадий и изменение релаксационного состояния полимерных компонентов древесины на каждой из них. Для получения гофрокартона используется сочетание флютинга, крафт-лайнера и тест-лайнера, т.е. картона из первичных и/или вторичных волокон для гладких слоев гофрокартона (крафт-лайнер и тест-лайнер) и бумаги для гофрирования (флютинг).

Из общепринятой технологии гофроматериалов хорошо известно, что для лайнера и, в большей степени, для флютинга, используют лигнофицированные волокнистые полуфабрикаты. Они имеют высокое и сверхвысокое содержание лигнина - 9-15%, что соответствует числам Каппа от 60 до 100 ед. Применение таких полуфабрикатов гарантируют высокие показатели жесткости волокон, лайнера и флютинга и соответственно высокую жесткость при изгибе боковых стенок гофроящика, обеспечивающего его каркасность и штабелируемость.

В соответствии с традиционными представлениями о лигнине он является гидрофобным полимером и препятствует набуханию и фибрillированию волокон. Кроме того, присутствуя на поверхности волокон, лигнин сам не образует межволоконных связей и препятствует образованию связей целлюлозой и гемицеллюлозами.

Однако хорошо известно, что лигнин содержит значительное количество функциональных групп, потенциально способных к образованию межволоконных водородных связей. Так, в лигнине содержатся гидроксильные группы двух типов – фенольные, связанные с бензольным кольцом, и спиртовые, находящиеся в пропановой цепи. Общее содержание гидроксильных групп обоих типов составляет 110-120 групп на 100 фенилпропановых единиц.

Кроме того, в лигнине содержатся карбонильные группы двух типов – альдегидные и кетонные. Общее содержание этих групп составляет в среднем 20 групп на 100 фенилпропановых единиц. Кар-

боксильные группы присутствуют в лигнине в небольшом количестве – в среднем 5 групп на 100 фенилпропановых единиц [5].

Таким образом, на каждую фенилпропановую единицу лигнина приходится 1.3-1.4 группы, способные к образованию межволоконных водородных связей.

Конечно, в целлюлозе таких групп – 3 на одно глюкопиранозное звено. Но гидроксилов, способных к межволоконному образованию связей, значительно меньше, поскольку большая часть из них связана сильной водородной связью в кристаллических участках целлюлозы. Однако межволоконное связеобразование мы совершенно справедливо связываем с гидроксильными группами целлюлозы.

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

Действительно, с возрастанием выхода волокнистых полуфабрикатов и соответственно содержания в них лигнина, прочность полученных из них бумаги и картона значительно уменьшается.

Однако следует отметить, что реальные практические результаты в свете изложенного выше не находят убедительного разъяснения. Иными словами, непонятно, почему при наличии достаточного количества в лигнине функциональных групп, способных к образованию водородных связей, лигнин не образует связей между растительными волокнами в процессе производства бумаги и картона.

Для ответа на этот вопрос необходимо обратиться к основным положениям теории физического (релаксационного) состояния полимеров, составляющих лигнофицированные волокна – целлюлоза, гемицеллюлозы, – лигнин, наиболее полно изложенным в монографии Э.Л. Акима [2].

К выводам, полученным на основании этой теории и имеющим крайне важное значение для производства бумаги, картона и гофрокартона, следует отнести:

– положение о том, что целлюлоза и гемицеллюлозы могут перейти из стеклообразного состояния в высокоэластическое при температуре 220°C, однако в реальных условиях этот переход происходит при комнатной и даже минусовой температуре при условии пластификации достаточным количеством воды.

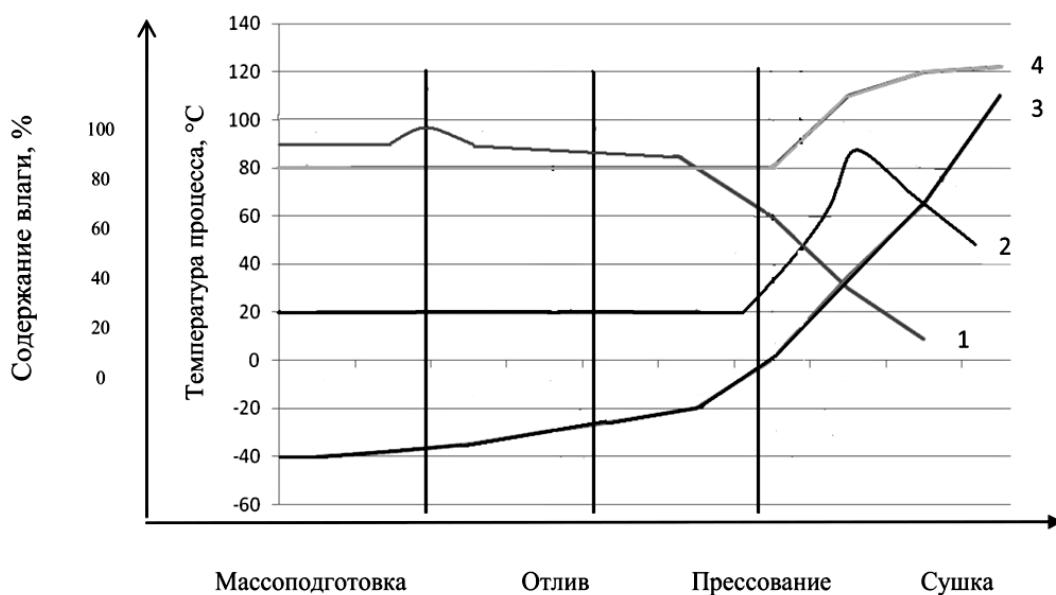
– переход лигнина из стеклообразного состояния в высокоэластическое происходит при температуре выше 130°C, а в условиях достаточного увлажнения – при 80-120°C;

– образование прочных межволоконных связей возможно лишь в случае состояния полимеров, образующих контакт, в высокоэластичном либо вязкотекучем состоянии.

Рассматривая процессы размола, отлива, прессования и первой стадии сушки, следует отметить, что целлюлозная и гемицеллюлозная составляющие волокон постоянно находятся в расстеклованном высокоэластичном состоянии, т.е. потенциально готовы к связеобразованию, что и реализуется на последующих стадиях процесса сушки.

При этом лигнин, которого вполне достаточно в лигнофицированных волокнах, находится в стеклообразном состоянии, поскольку при размоле, отливе и прессовании при наличии необходимого количества воды температура процесса никоим образом не достигает 80°C. Эта температура возможна в процессе сушки, но там воды явно недостаточно. При достижении сухости 55-60%, где начинается образование прочных водородных связей, межволоконная вода практически отсутствует [4].

Таким образом, лигнин в технологическом процессе производства бумаги и картона постоянно находится в стеклообразном состоянии, и это основная причина неучастия лигнина в образовании межволоконных водородных связей (рис.1).



1 – линия влагосодержания; 2 – линия температуры; 3 – температура стеклования целлюлозы и гемицеллюлоз; 4 – температура стеклования лигнина

Рисунок 1 – Релаксационные переходы в производстве бумаги и картона

Исходя из изложенного выше следует, что в лигнофицированных волокнах, используемых для производства лайнера и флютинга,

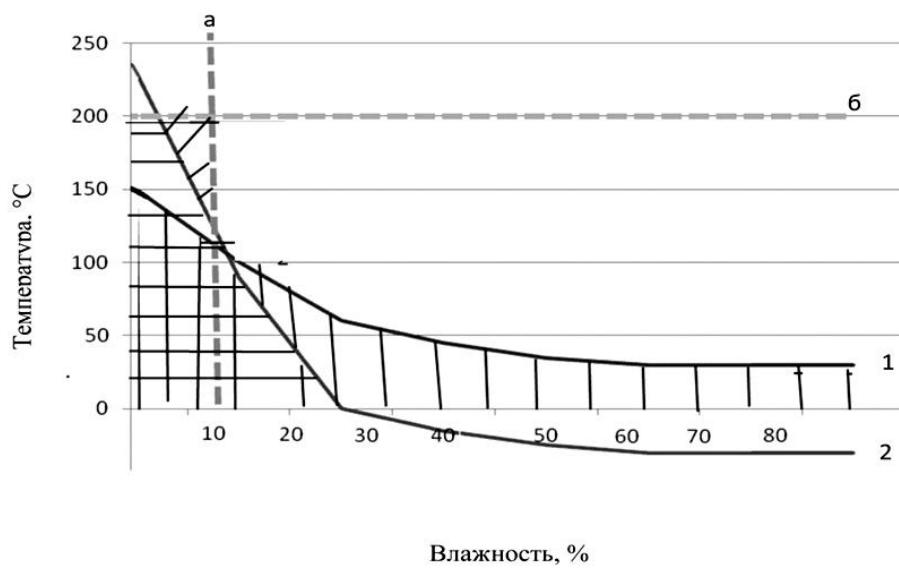
составляющие волокна полимеры находятся в процессе изготовления бумаги и картона в различных релаксационных состояниях.

Переход лигнина из стеклообразного в высокоэластическое состояние осуществляется в процессе гофрообразования в производстве гофрокартона.

Процесс гофрообразования – один из основных в технологии гофрокартона. Организация этого процесса определяет основные характеристики готового материала. Нарушения процесса гофрообразования приводят к снижению прочности гофр и их устойчивости, влияют на прочность адгезионного шва, могут вызвать коробление различного вида.

В материалах для гофрокартона, устанавливаемых на раскаты гофроагрегата, полимеры находятся в застеклованном состоянии.

Перед подачей на гофрирование лайнер и флютинг подогреваются и увлажняются. Переход лигноцеллюлозных волокон, составляющих лайнер и флютинг, в высокоэластическое состояние происходит на гофровалах, где температура достигает 180-190°C при достаточной влажности для релаксационного перехода целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина (рис.2).



1 – Линия релаксационного перехода целлюлозы; 2 – Линия релаксационного перехода лигнина; а – Линия допустимой влажности; б – Линия термического расположения целлюлозы

Рисунок 2 – Диаграмма состояния целлюлозы и лигнина в присутствии воды

При повышенной влажности и достаточно высокой температуре, характерных для процесса гофрообразования, не исключен переход гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций лигнина в вязкотекучее состояние с образованием так называемого «лигнинового геля».

В результате релаксационного процесса деформация лигноцеллюлозных волокон переходит из упругой в пластическую. Пластификация флютинга – важнейшее условие успешного гофрообразования. Естественно, после образования гофр, благодаря термическому воздействию гофровалов, влажность флютинга снижается и возможен переход в стеклообразное состояние. Однако практически сразу начинается процесс склейки вершин гофр и верхнего плоского слоя. В большинстве случаев адгезивом является состав на основе крахмала с содержанием сухого вещества около 20% и расходом 10-12 г/м²гофрокартона. Несложные расчеты показывают, что в месте склейки влажность материалов составит 30-35%. Этого достаточно, чтобы предположить, что в месте склейки как флютинг, так и лайнер находятся в высокоэластическом состоянии, что обеспечивает хорошее проникновение адгезива в поверхностные слои флютинга и лайнера [5].

Таким образом, в процессе склейки весьма важен релаксационный переход из стеклообразованного состояния в высокоэластическое, причем этот переход происходит как при первой, так и при второй склейке. Последующая сушка приводит гофрослой, как и весь картон, в стеклообразное состояние, необходимое для формирования требуемых эксплуатационных характеристик гофрокартона.

На всех стадиях процесса производства бумаги и картона лигнин, входящий в состав лигноцеллюлозных волокон, находится в застеклованном состоянии, что исключает его участие в образовании межволоконных водородных связей.

В процессе гофрообразования на гофровалах гофроагрегата все полимерные составляющие флютинга, в том числе лигнин, переходят из стеклообразного состояния в высокоэластическое, благодаря чему флютинг пластифицируется и образует гофры, которые приобретают необходимую жесткость благодаря последующему обратному переходу в стеклообразное состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аким, Э.Л. Исследование процесса синтеза волокнообразующих ацетатов целлюлозы. Дис. д.т.н.– 1971 г. Ленинград, Ленинградский институт текстильной и легкой промышленности им. С.М. Кирова.
2. Аким, Э.Л. Обработка бумаги.– М.: Лесная промышленность, 1979.– 229с.
3. Евстигнеев, Э.И. Путь волокна.– Санкт-Петербург: Химия, 2012.– 307с.

4. Смолин А.С., Комаров В.И. Роль лигнина в технологии материалов для гофрокартона // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: Материалы IV Международной научно-технической конференции. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 2017. – С. 29-34.
5. Смолин, А.С. и др. Технология гофрокартона. Уч. пособие. – Санкт-Петербург: СПбГУПТД, 2018.– 405 с.

УДК 676. 017.272

Я.В. Казаков¹, доц., д-р техн. наук
И.В. Лебедев², ведущий инженер, канд. техн. наук
¹j.kazakov@narfu.ru, ²mr.ivan.lebedev@mail.ru
(¹САФУ, ²ООО «Лукойл-Энергосети», г. Архангельск, Россия)

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БУМАЖНОГО ЛИСТА

Целлюлозно-бумажный материал обладает неоднородной анизотропной структурой, формирующейся в основном из волокон растительного происхождения, распределенных в листе стохастическим образом, и которую, в первом приближении, можно представить в виде волокнистой сетки.

Для поиска оптимальных условий получения бумаги с заданным уровнем физико-механических характеристик в настоящее время все шире применяется численного моделирования структуры бумаги, позволяющее создать 3-мерную модель материала, обладающую теми же свойствами, что и реальный материал. Работая с созданной моделью, можно избирательно проследить влияние различных параметров и свойств, не выполняя экспериментальной работы. Построение визуальной компьютерной модели дает наглядное представление о расположении и взаимодействии волокон в структуре листа и зависимости физико-механических свойств моделируемых образцов от изменяющихся факторов.

Для получения компьютерной 3D-модели была разработана математическую модель полотна бумаги, которой после переноса в программную среду придается определенный набор свойств, более полно характеризующих структуру моделируемого листа [5]. В предыдущих исследованиях был описан ее базовый алгоритм [3,4].

Для создания физической основы моделирования бумажного полотна были исследованы 6 различных видов целлюлозы: небеленая хвойная со степенью делигнификации 25,4 и 51,9 ед. Каппа; небеленая листвененная со степенью делигнификации 14,1 и 118 ед. Каппа; а также

беленая лиственная и хвойная целлюлоза. С применением вероятностно-статистических методов для каждого вида целлюлозы были обработаны обширные массивы данных их геометрических характеристик, полученных на автоматическом анализаторе L&W Fiber Tester.

При построении модели использован алгоритм получения адекватной по длине, ширине и кривизне выборки волокон для моделирования структуры бумажного листа с заданной композицией по волокну, который заключается в следующем: используя параметры распределения длины волокна формируется выборка из заданного числа волокон, подчиняющаяся логарифмически нормальному распределению и определяется количество волокон в каждом классе длины; для каждого из волокон в классе длины, используя параметры распределения ширины и кривизны волокна в классе, рассчитывается ширина и кривизна каждого волокна в классе. В результате каждое из модельных волокон получает характеристики – длину, ширину и кривизну погрешность в большинстве случаев не превышает 5 % [1,3].

3D моделирование отдельных волокон производится в несколько этапов [2]. На первом при заданных пользователем виде и степени обработки волокна, рассчитывается длина, ширина и кривизна каждого из волокон. Затем вычисляются координаты основных четырех определяющих точек кривой Безье и коэффициенты параметрического уравнения, которые подставляются в уравнение кривой и происходит построение траектории виртуального волокна.

На втором этапе выполняется моделирование поперечного сечения волокна. Исходя из морфологического строения, целлюлозное волокно можно представить в виде сплющенного цилиндра с продольным отверстием, поперечное сечение которого представляет эллипс, в связи с этим, необходимо производить построение двух подобных многоугольников, точки одного из которых будут являться точками для внешней стенкой волокна, а точки другого – для внутренней. При расчете используется параметрическое уравнение эллипса. Таким образом, каждой расчетной точке траектории (центральной линии) волокна присваивается набор точек, который однозначно характеризует поперечное сечение волокна в данной точке. Завершающим этапом построения волокна является создание прямоугольных полигонов соединением соответствующих точек полученной на втором этапе матрицы.

Укладка трехмерных волокон на плоскость и формирование трехмерной структуры листа является наиболее сложной и требующей большого объема вычислений операцией и производится в несколько основных этапов [5]: 1) разбиение всей поверхности на дискретную

сетку точек, размерами 2000×2000 , причем изначально каждой точке сетки присваивается нулевая z -координата; 2) генерация волокна со случайным распределением координат x, y его центра и расположением на определенном расстоянии от поверхности; 3) задание угла ориентации волокна на плоскости (нормальное распределение) и его поворот; 4) прибавление рассчитанных координат моделируемого волокна к координатам поверхности с учетом ее топологии и гибкости самого волокна.

В процессе моделирования, волокна формируют шероховатую поверхность, образующую развивающуюся сетку, рис.1.

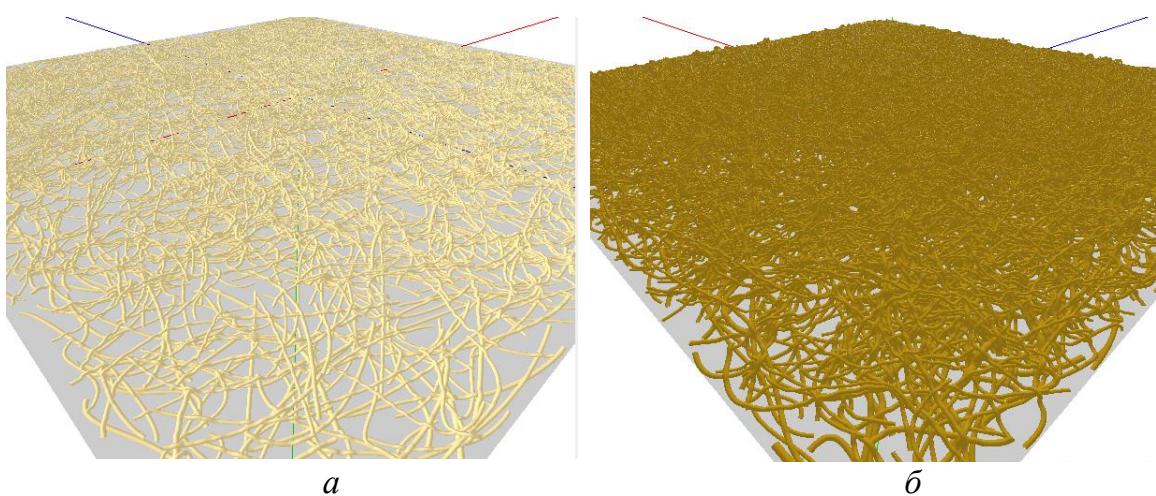


Рисунок 1 – Примеры моделей трехмерных листов бумаги: а – лиственная небеленая целлюлоза (14,1 ед. Каппа), 35 °ШР, 1000 волокон; б – хвойная небеленая целлюлоза (51,4 ед. Каппа), 35 °ШР, масса 1 м² 75 г

Степень, с которой волокна изгибаются в z -направлении по этой поверхности определяется применением алгоритма «катящегося шара» [4]. Изгиб волокна при его укладке на уже сформированную поверхность напрямую зависит от «радиуса шара», величина которого напрямую связана с плотностью листа, соответствующей степени помола, заданной пользователем. С помощью разработанного программного обеспечения для всех образцов целлюлозы было выполнено моделирование виртуальных листов (масса $75 \text{ г}/\text{м}^2$, площадь поверхности 1 см^2) с различным содержанием лигнина в процессе размола рассчитаны его свойства. При расчете характеристик модели математически учитывается изменение фибрилярной структуры волокон в процессе размола, и определяется общая поверхность волокон. В таблице представлена характеристика виртуальных моделей массой $1 \text{ м}^2 75 \text{ г}$ и степенью помола 30 °ШР .

Таблица – Исследование моделей бумажных листов

Характеристика	Хвойная небеленая 25,9 ед. каппа	Хвойная беленая	Лиственная небеленая 118 ед. каппа
Количество волокон, шт.	4497	6083	9113
Средняя длина волокон, мм	1,93	1,53	1,13
Средняя ширина волокон, мкм	34,7	33,6	29,8
Средний фактор формы, %	87,6	87,5	92,1
Плотность листа, г/см ³	0,67	0,71	0,71
Толщина, мкм	111,9	105,6	105,6
Количество пересечений (контактов волокон), шт.	77167	79718	130435
Площадь контактирующей поверхности, мм ²	28,7	28,4	43,4

Для прогнозирования механических свойств виртуальных листов применяется феноменологический подход, в ходе которого на основе вязкоупругой трехэлементной модели деформирования Максвелла-Томсона используется уравнение типичного тела с одним временем релаксации, которое описывает поведение кривой «напряжение-деформация» [4].

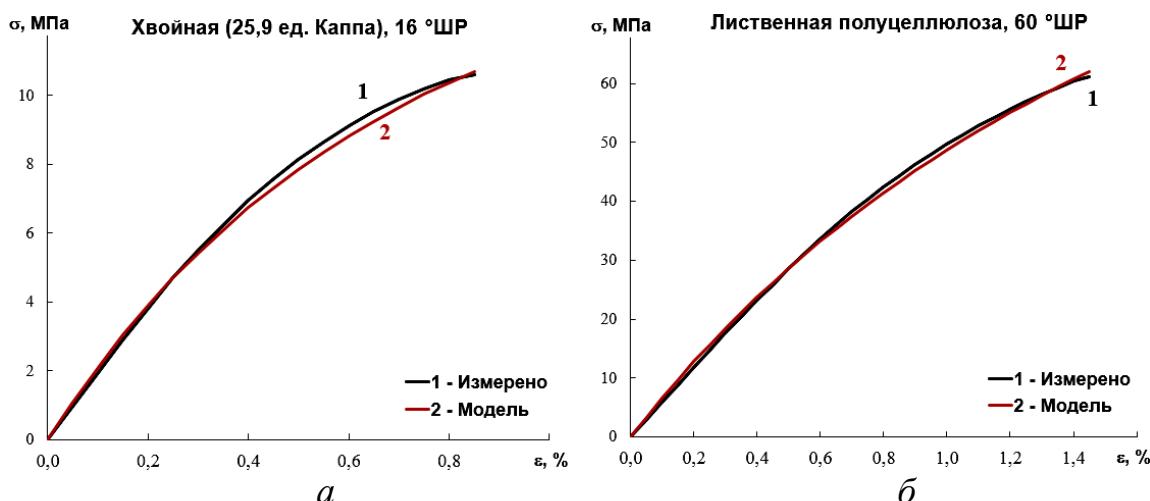


Рисунок 2 – Примеры экспериментальных и модельных кривых « σ - ϵ », полученных по уравнению 2: а – хвойная небеленая целлюлоза (25,9 ед. Каппа), 16 °ШР; б – лиственная полуцеллюлоза, 60 °ШР

В процессе моделирования производится расчет параметров модели деформирования и прогнозные значения деформации разрушения и разрушающего напряжения для выбранного образца. Далее рассчитываются точки кривой «напряжение – деформация», выполняется математическая обработка модельной кривой, и вычисляются характеристики деформативности.

На рис. 2 представлены примеры экспериментальных и модельных кривых «напряжение – деформация», на которых прослеживается их соответствие, что свидетельствует о работоспособности разработанной методики.

Таким образом, трехмерная компьютерная модель бумажного листа, созданная на основе математически формализованных закономерностей и разработанных алгоритмов, позволяет не только визуализировать и анализировать трехмерную структуру волокнистого материала, но и прогнозировать его деформационные и прочностные свойства.

Работа выполнена на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России

ЛИТЕРАТУРА

1. Казаков Я.В. Характеристика геометрических параметров волокон целлюлозных полуфабрикатов с использованием вероятностных методов // Химия растительного сырья. 2014. №1. 269–275.
2. Kazakov Yakov, Lebedev Ivan, Guriev Timur. 3D-modelling of cellulose fibers. Progress in Paper Physics Seminar 2016 Conference Proceedings, Darmstadt, 2016, pp. 189–192.
3. Лебедев И.В., Казаков Я.В. Моделирование структуры бумажного листа. // Лесной журнал. 2017. № 2/356. С. 160–172 (Изв. высш. учеб. заведений).
4. Лебедев И.В., Казаков Я.В., Гурьев Т.А. Создание компьютерной модели структуры и деформирования бумажного листа. / В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. IV Междунар. науч.-техн. конф. Архангельск, 14-16 сентября 2017 г. Сев. (Арктич.) фед. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2017. С. 68–73.
5. Манахова Т.Н., Казаков Я.В. Расчет параметров феноменологической модели деформирования целлюлозного материала по результатам измерений на автоматическом анализаторе волокна // Изв. высш. учеб. заведений: Лесной журн., 2014. №1. С.140–147.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАЗНОРОДНЫХ, РАЗНОВЕЛИКИХ,
РАЗНОПОТЕНЦИАЛЬНЫХ И РАЗНОИМЕННО
ЗАРЯЖЕННЫХ МИКРООБЪЕКТОВ БУМАЖНОЙ
МАССЫ НА ДАЛЕКОМ И БЛИЗКОМ РАССТОЯНИЯХ**

Развитие теории прочности листовых волокнистых материалов неотделимо от вопроса о принципах закрепления на поверхности волокон частиц осадка модифицирующих агентов. Прочный фундамент для управления технологическим процессом дает информация о природе сил взаимодействующих микрообъектов. Если фиксация происходит только за счет электростатического притяжения отрицательно заряженной поверхностью волокон положительно заряженных частиц полимеров, то с уверенностью можно предположить, что это взаимодействие должно прекратиться после взаимной нейтрализации зарядов, и единица поверхности волокна способна закрепить предельное, относительно небольшое количество модификатора. Если и дальше развивать это предположение, то выходит, что возможность создания новых видов продукции за счет применения больших расходов химических веществ теоретически вообще исключается, так как избыток все равно окажется в оборотной и сточной воде.

Ключевой проблемой является обеспечение гетероадагуляции (налипания мелких частиц на крупные, с подавлением процесса слипания мелких с мелкими).

Взаимодействия отрицательно заряженных макроповерхностей волокон с одноименно заряженными мелкими частицами проклеивающих агентов в водной среде в присутствии электролитов (солями многовалентных металлов) достаточно хорошо исследованы и подробно описаны в отраслевой литературе, поэтому в данной статье к обсуждению не привлекаются.

Нашиими исследованиями установлено [1], что при взаимодействии растительных волокон с положительно заряженными мелкодисперсными частицами полимера результирующая величина электрохимического потенциала действительно уменьшается до нуля, но процесс взаимодействия на этом не заканчивается, а идет дальше и стабилизируется в положительной области.

Установленный факт перезарядки волокон вносит в наши рассуждения поправки принципиального характера.

Во-первых, продолжающаяся фиксация мелких частиц на электронейтральной поверхности волокон указывает на то, что эта фиксация может происходить не только за счет электростатических сил.

Во-вторых, концентрирование плюс-зарядов полимера на нейтральной поверхности волокон обеспечивает ей электрические свойства и приводит к отталкиванию одноименных зарядов частиц дисперсной фазы.

В-третьих, из всевозможных комбинаций, взаимодействующих заряженных и электронейтральных частиц взаимодействие нейтральных с нейтральными оказывается наиболее предпочтительным, так как не имеет ограничений по количеству модификатора, предназначенному для закрепления на поверхности волокон.

Для описания энергетических взаимодействий мелкодисперсных (обладающих броуновским движением) сферических частиц используются математические зависимости [2] в которых сопоставляются межмолекулярные взаимодействия частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде. При сближении двух заряженных коллоидных частиц действуют одновременно межмолекулярные силы притяжения (Ван-дер-Ваальсовые силы) и электростатические силы отталкивания, препятствующие слипанию частиц. Силы притяжения проявляются только на очень малых расстояниях, соизмеримых с радиусом частиц, на больших расстояниях ими можно пренебречь. При сближении частиц эти силы резко возрастают. Электростатические силы отталкивания также не проявляются на больших расстояниях. Силы отталкивания возникают между частицами только тогда, когда взаимно перекрываются диффузные слои, это вызывает перераспределение ионов и нарушение электрического равновесия в мицеллах.

Для области малых электрических потенциалов суммарная энергия взаимодействующих частиц будет равна:

$$U(h) = 2\epsilon_0 \epsilon \kappa \varphi_\delta^2 e^{-\kappa h} - \frac{A}{12\pi h^2}, \quad (1)$$

где φ_δ – электрический потенциал диффузного слоя; κ – величина, обратная толщине диффузного слоя; h – расстояние между частицами; ϵ – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ϵ_0 – электрическая постоянная; A – константа Гамакера,

При больших потенциалах и расстояниях между частицами эта энергия определяется уравнением:

$$U(h) = \frac{64c_0 RT}{\kappa} \gamma^2 e^{-\kappa h} - \frac{A}{12\pi h^2} \quad (2)$$

где c_0 – концентрация противоионов в дисперсионной среде; γ – постоянная, определяемая величиной φ_δ .

Когда диффузные слои имеют достаточную толщину, то перекрывание их происходит на расстояниях, когда электростатические силы отталкивания преобладают над силами притяжения, так как те и другие неодинаково изменяются с расстоянием. Возникает потенциальный барьер, препятствующий сближению; частицы расходятся. Отсюда следует, что чем больше размер диффузного слоя частицы, тем значительнее проявляется силы расклинивающего давления.

При добавлении электролитов толщина диффузного слоя уменьшается вследствие обменной адсорбции ионов, одноименных с противоионами и переходе таким образом этих ионов из диффузного слоя в адсорбционный слой.

Интересно рассмотреть важный для бумажников пример взаимодействий разновеликих электронейтральных частиц (волокно, наполнитель и проклеивающие добавки) [3]. Потенциальная кривая взаимодействия трех одинаковых, достаточно мелких сферических частиц 1 – 2 – 3, находящихся в поле поверхностных сил толстой пластины 4 (макроповерхность волокон), которое можно считать внешним по отношению к рассматриваемой системе, изображена на рисунке.

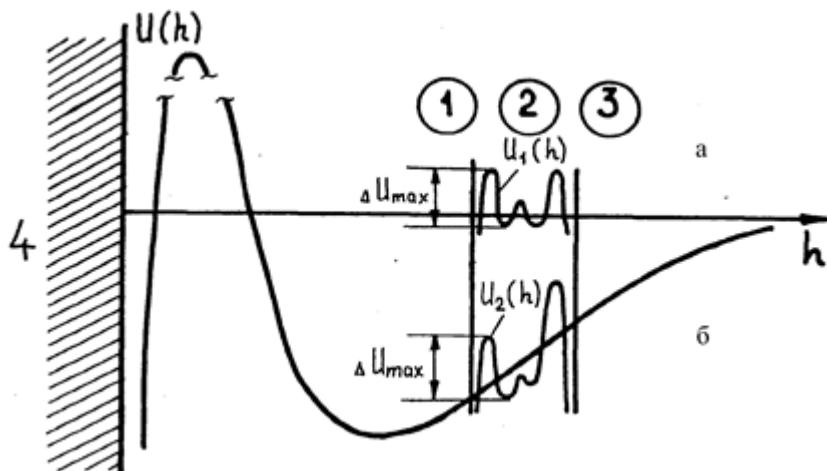


Рисунок – Потенциальные кривые, характеризующие взаимодействие сферических частиц 1 - 2 - 3, в отсутствие (а) и при наличии (б) пластины 4

Выражение для результирующей энергии взаимодействия макро- и микрообъектов можно получить с применением перехода Дерягина [2]:

$$U(h) = \frac{2 \cdot \pi}{\sqrt{\epsilon \cdot \epsilon'}} \cdot \int_{h_c}^{\infty} (U_m^p + U_i^p) dh, \quad (1)$$

где U_m^p и U_i^p – энергии молекулярного притяжения и отталкивания, отнесенные к единице площади плоскопараллельного зазора; ε, ε – кривизна главных нормальных сечений.

Из сравнения зависимостей $U_1(h)$ и $U_2(h)$ видно, что наступающее при наличии пластины 4 уменьшение ΔU_{\max} определяет возрастание вероятности ближней коагуляции. Это подтверждают ранее установленные факты о том, что скорость слипания мелких частиц друг с другом в сотни и тысячи раз меньше скорости их налипания на крупные.

Теперь, если иметь в виду, что по возрастающим размерам частицы, присутствующие при проклейке бумаги в массе, могут быть расположены в ряд: частицы перезаряжающего агента → частицы проклеивающих дисперсий → растительные волокна, то становятся совершенно очевидны порядок протекания процесса проклейки и место свершения главных событий.

Ключевым моментом решения проблемы гетероадагуляции является разработка приемов, обеспечивающих агрегативную устойчивость проклеивающих дисперсий в момент смены знака заряда их частиц. Автором предложено два пути реализации поставленной задачи.

Первый путь основан на отсутствии реакционной способности неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) по отношению к умеренным окислителям, восстановителям и солям многовалентных металлов. НПАВ совместно с любым количеством сульфата алюминия при pH 4,5–8,5 сохраняют свою поверхностную активность и образуют на поверхности частиц проклеивающих дисперсий структурно-механический барьер, препятствующий их слипанию (гомокоагуляции) в изопотенциальной точке.

В основе второго пути лежит явление уменьшения размера частиц образующегося осадка при электролитной коагуляции адсорбционно-ненасыщенных дисперсий, когда содержание анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в системе постепенно возрастает.

При оптимальном соотношении ПАВ – дисперсная фаза для заданных параметров объекта создаются условия сохранения агрегативной устойчивости дисперсии, когда заряд частиц отсутствует.

Способность поверхностно-активных веществ и полиэлектролитов влиять на размер частиц осадка проклеивающих веществ, остающегося в бумаге после ее изготовления, а также на равномерность распределения и прочность фиксации этих частиц на поверхности растительных волокон дала нам основание назвать указанные вещества колloidно-химическими регуляторами проклейки.

Введение термина «коллоидно-химический регулятор» определяется также необходимостью различать поверхностно-активные вещества, присутствующие в системе, по природе и функциональному назначению. Эмульгатор, содержащийся в гидродисперсиях полимеров, предназначается для обеспечения его агрегативной устойчивости, а коллоидно-химический регулятор способствует достижению гетероадгезии. При оптимальном расходе регулятора проклейки обеспечиваются высшие показатели продукции для заданного расхода проклеивающего вещества, максимальное его удержание в бумаге или картоне, что делает качество клееной бумаги менее зависимым от скорости бумагоделательной машины, так как осадок фиксируется на волокне и не способен к миграции и провалу за счет отсасывающего действия элементов конструкции регистровой и прессовой частей машины; заметно снижается разносторонность листа бумаги по степени проклейки; повышаются экономические и эксплуатационные характеристики всей технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников, В.Л. Бумага и картон из волокнисто-полимерных композиций. - Мн.: БГТУ, 2004. – 242 с.
2. Дерягин Б.В., Чураев М.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
3. Фляте Д.М. Технология бумаги. Учебник для вузов. -М.: Лесн. пром-сть, 1988. – 440 с.

УДК 62-784.43

Б.К. Дубовый, проф. д-р техн. наук,
Н.А. Криницын, маг., Г.А. Суслов, маг.
dubovy2004@mail.ru (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия)

УПРОЧНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Введение

Одной из основных проблем при производстве бумагоподобных композиционных материалов на основе минеральных волокон является достижение высоких прочностных характеристик при сохранении эксплуатационных свойств. В настоящее время композиты на основе минеральных волокон находят широкое применение во многих отраслях науки и промышленности таких, как нано-, био-, и сверхкритические технологии, энергетика, медицина, транспорт, электроника и многих других. [1]

Минеральные волокна обладают целым комплексом уникальных свойств: термо-, хемо-, биостойкость, устойчивость к воздействию агрессивных сред, но в отличие от волокон растительного происхождения не обладают способностью к связеобразованию. [2] Поэтому для достижения требуемых прочностных характеристик композиты на основе минеральных волокон необходимо использовать связующие в зависимости от условий эксплуатации и потребительских характеристик. В связи с этим целью работы явилось исследование упрочнения бумагоподобных композитов на основе минеральных волокон с использованием органических и неорганических связующих. [3]

Эксплуатация бумагоподобных композиционных материалов при температурах ниже 200 °С позволяет применять в качестве связующего различные виды целлюлозы, а использование их при повышенных температурах и в агрессивных средах, в том числе при постоянной работе во влажном состоянии, заставляет применять связующие неорганического происхождения. [4] Вода, как известно, является агрессивной средой, поэтому материалы, в композицию которых входят растительные волокна, при длительной эксплуатации подвержены биоразложению. Органическая основа во влажном состоянии способствует развитию различного рода мицелиарных грибов и бактерий.

Экспериментальная часть.

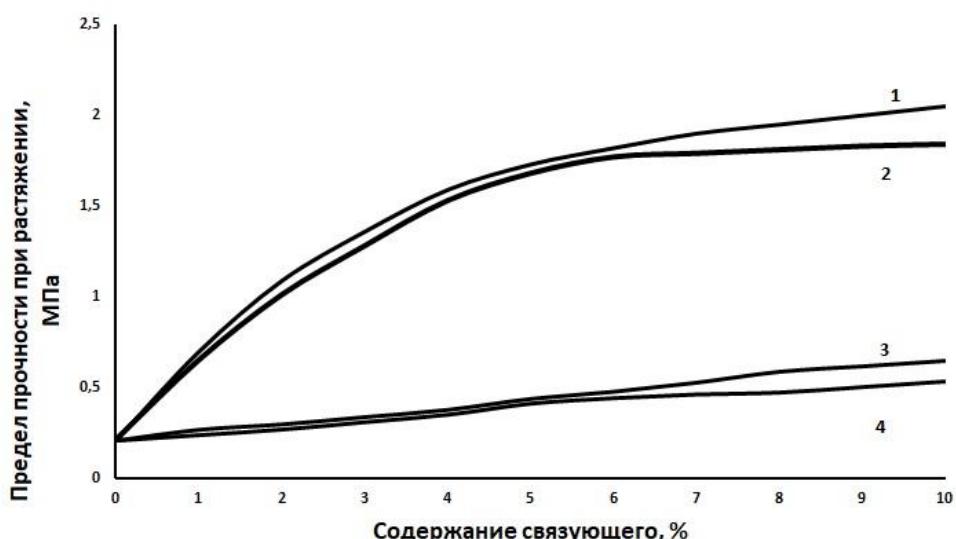
В качестве исходного сырья использовались микротонкие стеклянные волокна МТВ-025 со средним диаметром 0,25 мкм из стекла марки М20. Стеклянное волокно распускалось в лабораторном дезинтеграторе в течении 4 минут при 1500 об/мин. Концентрация волокнистой суспензии составляла 2,5 г/л. В качестве связующих использовались: хлопковая и сульфатная хвойная небеленая мерсеризованная целлюлоза с расходом от 0 до 10 %, хвойная сульфатная небеленая целлюлоза, со степенью помола 48 ± 2 ° ШР. В качестве неорганического связующего использовались полиядерные комплексы алюминия полученные в результате гидролиза хлорида алюминия при pH среды 8.

Сульфатная небеленая целлюлоза, после замачивания в течении 6 часов распускалась в лабораторном дезинтегратаре при 1500 об/мин в течении 5 минут, после чего отправлялась в размалывающий аппарат. Размол целлюлозы проводился при концентрации целлюлозной массы 15 г в 1,7 л воды в течении 10 минут, после чего замерялась степень помола.

Изготовление лабораторных образцов массой 100 ± 5 г/м² производилось на листоотливном аппарате “Rapid-Kethen”. Волокнистая масса при отливке разбавлялась в формующей колбе до 8 л. Получен-

ный образец помещался в сушильную камеру аппарата “Rapid-Kothen” и сушился до постоянной массы. Образцы кондекционировались в течение 24 часов, после чего определялась масса и толщина. Механическая прочность образцов испытывалась на вертикальной разрывной машине “Hounsfield” и полученные данные разрывного усилия (в Н) переводились с учётом толщины образцов в предел прочности при растяжении (в МПа).

На рисунке 1 представлены результаты исследования влияния содержания вида связующего на предел прочность при растяжении.



1 – Сульфатная хвойная небеленая целлюлоза; 2 – Хлопковая целлюлоза;
3 – Хлорид алюминия в пересчете на Al_2O_3 ; 4 – Сульфатная хвойная небеленая
мерсеризованная целлюлоза

**Рисунок 1 – Зависимость влияния вида связующего
на предел прочности при растяжении**

Результаты исследования свидетельствуют о том, что с увеличением в композиции содержания до 5% хвойной сульфатной небеленой и хлопковой целлюлозы прочность резко возрастает. Дальнейшее увеличение содержания в композиции данных волокнистых полуфабрикатов ведет к менее ярко выраженному увеличению прочности и при расходе 10% составляет соответственно 2,1 и 1,8 МПа. Кривые зависимости предела прочности при растяжении от расхода хлорида алюминия и сульфатной небеленой мерсеризованной целлюлозы имеют прямолинейный характер и с увеличением расхода связующего предел прочности при растяжении возрастает и при расходе в 10% составляет для хлорида алюминия 0,6 МПа, а для сульфатной небеленой мерсе-

ризованной 0,5 МПа. Наибольшей прочностью обладали композиционные материалы с использованием в композиции хвойной сульфатной небеленой целлюлозы. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на изучение прочности композиционного материала с расширенным компонентным составом.

Представленные результаты исследования на рисунке 2 свидетельствуют, что с увеличением в композиции расхода сульфатной небеленой хвойной целлюлозы до 60% кривая зависимости имеет линейный характер и при расходе 60% составляет 6 МПа. Дальнейшее увеличение в композиции целлюлозы ведет к существенному увеличению прочности.

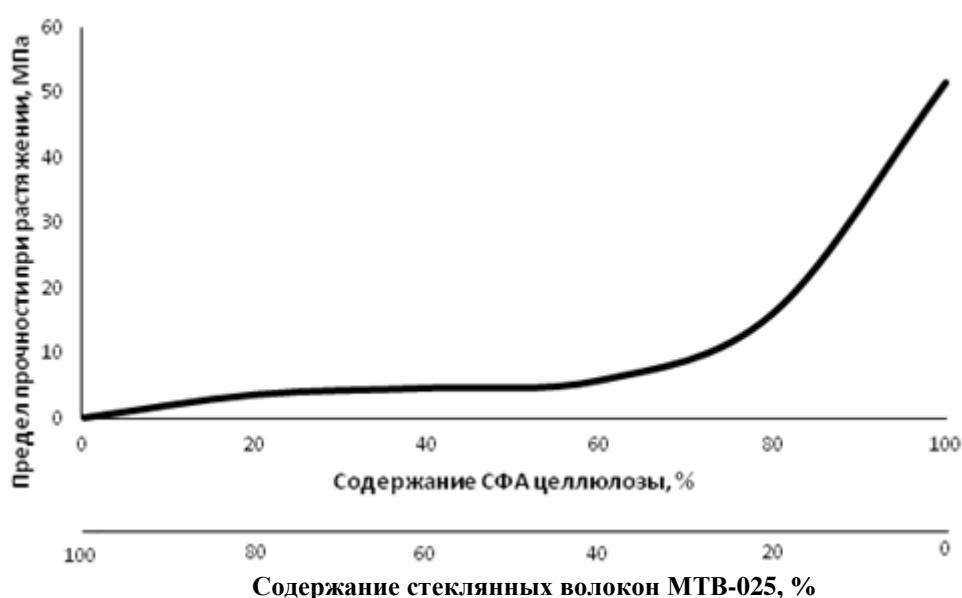


Рисунок 2 – Влияние расхода сульфатной хвойной небеленой целлюлозы и стеклянных волокон МТВ-025 на предел прочности при растяжении

Полученные материалы могут иметь различное использование. В частности могут использоваться в качестве сепарационных материалов для аппаратов охлаждения воздуха испарительного типа по энергосберегающей экологически безопасной технологии охлаждения воздуха. При этом они должны обладать высокой капиллярной впитываемостью. Дальнейшие исследования были направлены на изучения капиллярной впитываемости методом Клемма. В таблице 1 представлены результаты исследований.

Результаты исследования свидетельствуют, что полученные материалы обладают высокой капиллярной впитываемостью. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве связующего хлорида алюминия. Количественные показатели капиллярной впиты-

ваемости и качественные характеристики связующего (неорганическая природа) позволяют использовать данный материал как охладительный элемент в аппаратах охлаждения воздуха испарительного типа. Использование компонентов органического происхождения, несмотря на хорошие показатели прочности и капиллярной впитываемости недопустимо в аппаратах охлаждения воздуха из-за возможности роста мицелярных грибов и бактерий которые ухудшают качество охлажденного воздуха и отрицательно влияют на безопасность жизнедеятельности человека.

Таблица 1 – Влияние вида связующего на капиллярную впитываемость

№ п/п	Вид связующего, при расходе 10%	Капиллярная впитываемость по Клемму, мм
1	Сульфатная хвойная небеленая целлюлоза	98
2	Хлопковая целлюлоза	100
3	Хлорид алюминия в пересчете на Al_2O_3	174
4	Сульфатная хвойная небеленая мерсеризованная целлюлоза	102

Некоторые недобросовестные производители охладительных аппаратов испарительного типа в частности компания «Ontel» производя аппарат «AA-MC4 Arctic Air Personal Space & Portable cooler» и используя в качестве охладительных элементов материалы на основе мерсеризованной целлюлозы подвергают опасности здоровье потребителей. Результаты многочисленных микробиологических исследований свидетельствуют о высокой концентрации мицелярных грибов и бактерий в охлажденном воздухе при эксплуатации вышеуказанного аппарата.

В аппаратах охлаждения воздуха выпускаемых под маркой «Evapolar» в качестве охладительных элементов используется материалы на основе минеральных волокон и неорганических связующих. Данные аппараты полностью соответствуют СанПиНам и обеспечивают комфортную и безопасную среду обитания человека [5].

Выходы

1. Использование в качестве связующего целлюлозных волокнистых полуфабрикатов ведет к увеличению предела прочности при растяжении.

2. Наилучшей прочностью обладают материалы с использованием сульфатной хвойной небеленой целлюлозы. Однако органическое происхождение связующего не позволяет использовать целлюлозу для аппаратов охлаждения воздуха из-за эксплуатации элементов охлаждения во влажном состоянии.

3. Добавка в композицию материала хлорида алюминия обеспечивает необходимую технологическую прочность и капиллярную впитываемость и дает возможность использовать данный композиционный материал в качестве охладительных элементов для аппаратов охлаждения воздуха испарительного типа в соответствии с СанПиНами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубовый, В.К. Бумагоподобные композиционные материалы на основе минеральных волокон: дис. ... д-ра техн. наук. СПб., 2006. 370 с.
2. Безлаковский А.И., Дубовый В.К., Сысоева Н.В., Коваленко В.В. Связеобразование в системе «минеральное волокно–минеральное связующее» // Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград, 2011. С. 32.
3. Дубовой, Е.В. Бумага на основе стеклянных волокон для аппаратов охлаждения воздуха испарительного типа: дис... к-та техн. Наук. СПб., 2017. 175 с.
4. Непенин, Ю.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т. II. Производство сульфатной целлюлозы: - 2-е изд., перераб. – М.: Лесная промышленность, 1990. 600 с. ISBN 5-7120-0266-3.
5. Дубовой Е.В., Свиридов Е.Б., Щербак Н.В., Дубовый В.К. Энергосберегающая экологически безопасная технология охлаждения воздуха аппаратами испарительного типа. Спб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. 286 с.

УДК 676.024.7:544.77

Н. В. Черная, проф., д-р техн. наук
В.Л. Флейшер, доц., канд. техн. наук, О.А. Мисюров, соискатель
v_fleisher@list.ru, omisurov@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ ВЗАМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ВЫСОКОСМОЛЯНЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ГИДРОДИСПЕРСИЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ И ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЯМИ АЛЮМИНИЯ Al(OH)_6^{3+} , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ И $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$

Известно [1], что для придания бумаге и картону гидрофобных свойств в волокнистую суспензию последовательно дозируют высокосмоляные или нейтральные гидродисперсии модифицированной канифоли (ГМК) и раствор электролита, содержащий различные формы

гидроксосоединения алюминия (ГСА), к числу которых относятся $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$.

Высокосмоляные ГМК применяют для проклейки бумажных масс в нейтральной среде (рН 6,5–7,2), а нейтральные ГМК – в кислой среде (рН 4,8–5,2). Они существенно отличаются содержанием нейтрализованных и свободных и смоляных кислот. Степень нейтрализации смоляных кислот в высокосмоляных ГМК не превышает 40%, в то время как в нейтральных ГМК – более 94%.

При этом структура исходных частиц дисперской фазы ГМК зависит от способов модификации смоляных кислот канифоли RCOOH (где R = $-\text{C}_{19}\text{H}_{29}$), степени их нейтрализации и стабилизации. Качественное и количественное распределение ГСА в растворе электролита зависит от его рН [2]. Поэтому коллоидно-химические взаимодействия, протекающие между частицами дисперской фазы высокосмоляных или нейтральных ГМК и ГСА, влияют на структуру образовавшихся коагулюмов и степень их агрегирования. Следствием этого является формирование проклеивающих комплексов, существенно отличающихся структурой, дисперсностью, электрохимическим потенциалом и проклеивающими свойствами.

Традиционная технология канифольной проклейки основывается на том, что проклеивающие комплексы, образовавшиеся, как впервые установлено нами [3, 4], во второй области коагуляции ГМК, являются не только разновеликими и крупнодисперсными (размер превышает 2500 и достигает 5700 нм), но и разнопотенциальными (электрохимический потенциал находится в диапазоне от –20 до +20 мВ). Это, по нашему мнению, является основной причиной того, что процесс канифольной проклейки бумаги и картона протекает в режиме гомокоагуляции. Характер коагуляционного процесса зависит не только от содержания в микрогетерогенной системе электролита ($R_{эл}$), но и от качественного и количественного распределения в нем форм ГСА ($R_{ГСА}$). При этом на дисперсность образовавшихся коагулятов влияют как коллоидно-химические свойства ГМК, так и содержание в микрогетерогенной системе форм ГСА ($\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$). В то же время степень агрегирования коагулюмов зависит от их структуры и электрохимического потенциала.

Разработанная технология канифольной проклейки основывается на формировании сначала коагулятов, образовавшихся не во второй, а в первой области коагуляции ГМК и способных пептизироваться (дезагрегироваться) в присутствии ионов-пептизаторов $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, а затем на образовании новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных (размер 120–260 нм) положительно заряженных пепти-

зированных частиц с электрохимическим потенциалом от +30 до +50 мВ и более.

Ниже приведены результаты исследования, направленные на изучение особенностей протекающих коллоидно-химических взаимодействий между частицами дисперсной фазы нейтральных и высокосмоляных ГМК и гидроксосоединениями алюминия (ГСА) $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, что позволило научно обосновать необходимость смещения традиционного режима гомокоагуляции к более эффективному режиму гетероадагуляции пептизированных частиц, что представляет научный и практический интерес.

Цель исследования – изучение особенностей коллоидно-химических взаимодействий в микрогетерогенных системах «нейтральная ГМК – ГСА» и «высокосмоляная ГМК – ГСА» на основе исследования влияния $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ на структуру и свойства проклеивающих комплексов, образовавшихся в первой и второй областях электролитной коагуляции и в области пептизации.

Нами впервые установлено [3, 4], что после добавления ГСА к нейтральным и высокосмоляным ГМК происходят следующие процессы: а) в *первой области коагуляции* ГМК образуются коагулюмы, способные агрегироваться с образованием коагулятов (K_1), способных пептизироваться; б) последующее добавление ионов $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, оказывающих пептизирующее (дезагрегирующее) действие на коагуляты K_1 , позволяет получить новые проклеивающие комплексы в виде пептизированных частиц; эти данные свидетельствуют о существовании *области пептизации*; в) во *второй области коагуляции* ГМК, когда содержание электролита в дисперсной системе превышает содержание ГМК в 3 раза и более, процесс агрегирования коагулюмов возобновляется и вновь образуются коагуляты (K_2), не способные пептизироваться из-за повышенной степени агрегирования. Установлено, что на скорость образования коагулятов и их пептизацию заметное влияние оказывает содержание в дисперсной системе гидроксосоединений алюминия $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$.

В качестве объекта исследования выбраны дисперсные системы, содержащие постоянное количество частиц дисперсной фазы ГМК ($R_0 = 4,0 \cdot 10^{-3}$ г) и такое количество электролита ($R_{эл}$, г), которое способствует сначала протеканию коагуляционного процесса в первой области, а затем обеспечивает пептизацию образовавшихся коагулятов; последующее увеличение содержания электролита в дисперсной системе приводит к возобновлению коагуляционного процесса во второй области. Для управления этими процессами применяли растворы электролита, отличающиеся содержанием в них ионов

$\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$ (R_1 , %), $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ (R_2 , %) и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ (R_3 , %). Объем дисперсной системы во всех опытах был постоянным и составлял 40,000 г.

ГМК получали путем разведения водой до концентрации 0,02% следующих товарных продуктов модификации талловой (а) и живичной (б) канифолей: а) TMBC-2H, Sacocell-309 и TM; б) ЖМ. Исследуемые ГМК отличались структурой частиц дисперсной фазы (табл. 1), т. к. для модификации их смоляных кислот применяли различные вещества, а также изменяли степени нейтрализации карбоксильных групп и условия стабилизации частиц дисперсной фазы ГМК.

Для модификации смоляных кислот канифоли использовали следующие вещества: R^I –monoэфир малеинового ангидрида с высшими алифатическими н-спиртами фракции $C_{12}-C_{18}$; R^{II} – триэтаноламин; R^{III} –моноэтилцеллозольмалеинат; R^{IV} –моноэтаноламин.

Для электролитной коагуляции исследуемых ГМК и обеспечения пептизации образовавшихся коагулятов применяли 0,5%-ный раствор сульфата алюминия (ГОСТ 12966-85) с pH 1,95, 3,50 и 4,30. Свежеприготовленный раствор электролита имел pH 3,50 и, как известно [2], содержал 90% $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$ и 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$. Снижение pH его раствора до 1,95 осуществляли добавлением к нему 0,5 н раствора HCl, а повышение pH до 4,30 – добавлением 24%-ного раствора NH_4OH . Поэтому в растворе электролита с pH 1,95 содержалось 100% $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, а в растворе электролита с pH 4,30 – 85% $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$.

Элементный состав коагулюмов и пептизированных частиц определяли по методу электронно-зондового энергодисперсного рентгенофлюоресцентного анализа на растровом электронном микроскопе (модель JSM-5610 LV). Величину электрохимического потенциала коагулюмов и образовавшихся из них коагулятов, а также пептизированных частиц определяли по методу макроэлектрофореза [5]. Представленные в табл. 2 данные относятся к дисперсным системам, содержащим частицы дисперсной фазы высокосмоляной ГМК (TMBC-2H). Аналогичные данные получены для других исследуемых систем.

В первой области коагуляции ГМК образуются коагулюмы, элементный состав которых зависит от качественного и количественного распределения ГСА ($R_{\text{ГСА}} = R_1 + R_2 + R_3$) в растворе добавленного электролита ($R_{\text{эл}} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ г). Особенno заметно это отражается на содержании в структуре коагулюмов алюминия Al и серы S. Данные табл. 2 позволили нам предположить структуры коагулюмов (табл. 3), образовавших коагуляты в первой области коагуляции исследуемых ГМК.

Таблица 1 – Структура частиц дисперсной фазы в исходных высокосмоляных и нейтральных ГМК

Состав ядра	Адсорбционный слой	Диффузный слой
Высокосмоляная ГМК (TMBC-2H)		
$\begin{array}{c} \text{CH-COOR}' \\ \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	$s (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COOR}' \\ \\ \text{CH}-\text{COO}^- \end{array}) \cdot t (\text{HONH}_3-\text{R}'-\text{COO}^-) \cdot (2s + t - y) \text{Na}^+$	$y \text{Na}^+$
Высокосмоляная ГМК (Sacocell-309)		
$\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{R}''\text{OC}-\text{R} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	$b (\text{R}''\text{OC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH}-\text{COO}^- \end{array}) \cdot c (\text{HONH}_3-\text{R}^{\text{IV}}-\text{COO}^-) \cdot (2b + c - d) \text{Na}^+$	$d \text{Na}^+$
Нейтральная ГМК (TM)		
$\begin{array}{c} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	$b (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{CH}-\text{COO}^- \end{array}) \cdot (2b - c) \text{Na}^+$	$c \text{Na}^+$
Нейтральная ГМК (ЖМ)		
$\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	$n (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH}-\text{COO}^- \end{array}) \cdot (3n - y) \text{Na}^+$	$y \text{Na}^+$

Пептизированные частицы, полученные в результате дезагрегации коагулятов, образовавшихся в первой области коагуляции ГМК, получены нами после дополнительного добавления в микрогетерогенную систему электролита ($R_{\text{доп}}$) с pH 1,95, содержащего 100% Al(OH)_6^{3+} .

Для обеспечения пептизации коагулятов необходимо, чтобы $R_{\text{доп}} = (8,0 \cdot 10^{-4} - 5,4 \cdot 10^{-4}) = 2,6 \cdot 10^{-4}$ г. Заметное увеличение содержания в структуре коагулума серы S, достигающее 35,57% масс. (20,97% атомных), и достаточно высокое содержание кислорода O, равное 28,05% масс. (33,15% атомных), свидетельствует о присутствии в адсорбционном и диффузном слоях коагулумов ионов SO_4^{2-} . Эти данные послужили основанием предположить структуру пептизированных частиц (табл. 4), образовавшихся в дисперсных системах «нейтральная ГМК – ГСА» и «высокосмоляная ГМК – ГСА».

Во второй области коагуляции ГМК, когда в дисперсной системе присутствует избыточное количество Al(OH)_6^{3+} , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^2$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, процесс агрегирования коагулумов возобновляется. Образовавшиеся коагуляты являются разновеликими и крупнодисперсными и не способны пептизироваться.

Таблица 2 – Влияние гидроксосоединений алюминия $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (R_1), $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ (R_2) и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}$ (R_3) на элементный состав коаглюмов, образовавших коагуляты, и пептизированных частиц, полученных в результате дезагрегирования коагулятов

Электролит				Элементный состав (числитель – % масс., знаменатель – % атомные)						
pH	$R_{\text{эл}}$, г	R _{GCA} , %			C	N	O	Na	Al	S
		R ₁	R ₂	R ₃						
Коаглюмы, полученные в первой области коагуляции ГМК и образовавшие коагуляты										
1,95	$5,4 \cdot 10^{-4}$	100	–	–	23,83 34,46	2,14 2,65	36,22 39,32	4,78 2,34	32,59 20,98	0,45 0,24
3,50	$5,4 \cdot 10^{-4}$	90	10	–	14,10 21,98	11,80 15,78	23,73 27,77	0,42 0,34	45,09 31,30	4,76 2,78
4,30	$5,4 \cdot 10^{-4}$	85	10	5	11,32 19,28	0,02 0,04	28,47 36,39	0,54 0,48	48,12 36,47	11,52 7,35
Пептизированные частицы, полученные дезагрегированием коагулятов, образовавшихся в первой области коагуляции ГМК										
1,95	$8,0 \cdot 10^{-4}$	100	–	–	14,30 22,52	11,26 15,20	28,05 33,15	4,82 3,96	6,00 4,21	35,57 20,97
Коаглюмы, полученные во второй области коагуляции ГМК и образовавшие коагуляты										
1,95	$9,2 \cdot 10^{-4}$	100	–	–	13,83 18,56	5,14 7,65	36,22 39,32	9,78 4,34	25,50 20,98	9,53 9,15
3,50	$12,4 \cdot 10^{-4}$	90	10	–	11,44 17,76	4,75 6,32	43,73 50,99	8,34 3,88	23,57 16,29	8,18 4,76
4,30	$14,5 \cdot 10^{-4}$	85	10	5	7,71 11,87	2,57 3,39	58,46 67,59	0,71 0,57	15,97 9,22	2,70 1,85

Таблица 3 – Структура коагулюмов, образовавшихся в первой области коагуляции ГМК

Состав ядра	Адсорбционный слой	Диф-фуз-ный слой
Дисперсная система «Высокосмоляная ГМК (TMBC-2Н) – ГСА»		
$\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^{\text{I}} \\ \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array}$	$s (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COOR}^{\text{I}} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot t (\text{HONH}_3-\text{R}^{\text{I}}-\text{COO}^-) \cdot (2s_{1,3} + t) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	–
Дисперсная система «Высокосмоляная ГМК (Sacocell-309) – ГСА»		
$\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{R}^{\text{II}}\text{OC}-\text{R} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array}$	$b^1 (\text{R}^{\text{II}}\text{OC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot c^1 (\text{HONH}_3-\text{R}^{\text{IV}}-\text{COO}^-) \cdot 2 q_{1,1} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	–
$\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{R}^{\text{II}}\text{OC}-\text{R} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array}$	$b^{11} (\text{R}^{\text{II}}\text{OC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot c^{11} (\text{HONH}_3-\text{R}^{\text{IV}}-\text{COO}^-) \cdot f_{1,2} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	–
Дисперсная система «Нейтральная ГМК (ТМ) – ГСА»		
$\begin{array}{c} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array}$	$b^1 (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot 2 b_{1,1} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	–
$\begin{array}{c} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array}$	$b^{11} (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot b_{1,2} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	–
Дисперсная система «Нейтральная ГМК (ЖМ) – ГСА»		
$\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array}$	$n^1 (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot 3 n_{1,1} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	–
$\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array}$	$n^{11} (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot (3/2) n_{1,2} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	–
$\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array}$	$n^{111} (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot n_{1,3} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	–

Структура полученных коагулюмов, как видно из табл. 5, существенно отличается не только от структуры пептизированных частиц, но и от коагулюмов, образовавшихся в первой области коагуляции ГМК.

Получено, что в результате коллоидно-химического взаимодействия частиц дисперской фазы исследуемых ГМК с ГСА образуются коагулюмы, элементный состав которых изменяется при повышении pH раствора электролита от 1,95 до 4,30 следующим образом:

Таблица 4 – Структура пептизированных частиц

Состав ядра	Адсорбционный слой	Диффузный слой
Дисперсная система «Высокосмоляная ГМК (TMBC-2H) – ГСА»		
$\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array}$	$s (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot t (\text{HONH}_3-\text{R}^I-\text{COO}^-) \cdot ((2/3)s + (1/3)t + y_1) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3y_1 - z) \text{SO}_4^{2-}$	$z \text{SO}_4^{2-}$
Дисперсная система «Высокосмоляная ГМК (Sacocell-309) – ГСА»		
$\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{R}^{\text{II}}\text{OC}-\text{R} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array}$	$b (\text{R}^{\text{II}}\text{OC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot c (\text{HONH}_3-\text{R}^{\text{IV}}-\text{COO}^-) \cdot ((2/3)b + (1/3)c + x_1) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3x_1 - d) \text{SO}_4^{2-}$	$d \text{SO}_4^{2-}$
Дисперсная система «Нейтральная ГМК (ТМ) – ГСА»		
$\begin{array}{c} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array}$	$b (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot ((2/3)b + d) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3d - f) \text{SO}_4^{2-}$	$f \text{SO}_4^{2-}$
Дисперсная система «Нейтральная ГМК (ЖМ) – ГСА»		
$\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array}$	$n (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot (n + g) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3g - p) \text{SO}_4^{2-}$	$p \text{SO}_4^{2-}$

- содержание кислорода O увеличивается от 36,22% масс. (39,32% атомных) до 58,46% масс. (67,59% атомных);
- содержание натрия Na уменьшается от 9,78% масс. (4,34% атомных) до 0,71% масс. (0,57% атомных);
- содержание алюминия Al уменьшается от 25,50% масс. (20,98% атомных) до 15,97% масс. (9,22% атомных);
- содержание серы S уменьшается от 9,53% масс. (9,15% атомных) до 2,70% масс. (1,85% атомных);
- содержание углерода C уменьшается от 13,83% масс. (18,56% атомных) до 7,71% масс. (11,87% атомных);
- содержание азота N уменьшается от 5,14% масс. (7,65% атомных) до 2,57% масс. (3,39% атомных).

Установлено, что коагуляты, образовавшиеся во второй области коагуляции высокосмоляной ГМК (TMBC-2H (табл. 5)), сформированы из трех видов 20–27 коагулумов и имеют размер 2500–5700 нм и более. Коагуляты являются разновеликими и крупнодисперсными. Поэтому они не пептизируются. Аналогичные данные получены для Sacocell-309, ТМ и ЖМ. Отличие состоит в степени агрегирования

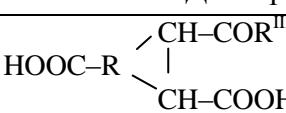
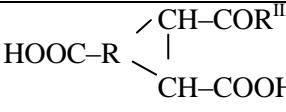
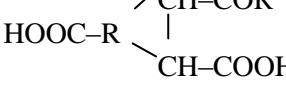
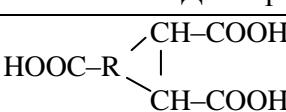
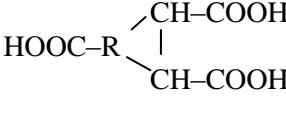
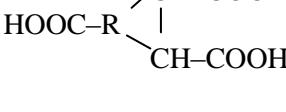
коагулюмов, что оказывает влияние на размеры непептизирующихся коагулятов.

Анализ результатов исследований, проведенных по методу макроэлектрофореза, свидетельствует о том, что коагуляты являются электронейтральными, в то время как пептизированные частицы имеют положительный электрохимический потенциал. Он зависит от коллоидно-химических свойств ГМК (в особенности от структуры частиц дисперсной фазы) и количества присутствующих в дисперсной системе гексаакваалюминиевых ионов $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, обеспечивающих пептизацию коагулятов.

Таблица 5 – Структура коагулюмов, образовавшихся во второй области коагуляции и высокосмоляных и нейтральных ГМК

Состав ядра	Адсорбционный слой	Диффузный слой
1	2	3
Дисперсная система «Высокосмоляная ГМК (TMBC-2H) – ГСА»		
$\begin{array}{c} \diagup \text{CH-COOR}^I \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \diagdown \end{array}$	$s^1 (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{CH-COOR}^I \\ \\ \diagdown \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot t^1 (\text{HONH}_3-\text{R}^I-\text{COO}^-) \cdot$ $\cdot (2 s_{2,1} + t^1 + y_{2,1}) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+ \cdot (1/2) y_{2,1} \text{SO}_4^{2-}$	–
$\begin{array}{c} \diagup \text{CH-COOR}^I \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \diagdown \end{array}$	$s^{11} (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{CH-COOR}^I \\ \\ \diagdown \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot t^{11} (\text{HONH}_3-\text{R}^I-\text{COO}^-) \cdot$ $\cdot (s_{2,2} + (1/2) t^{11} + y_{2,2}) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} \cdot y_{2,2} \text{SO}_4^{2-}$	–
$\begin{array}{c} \diagup \text{CH-COOR}^I \\ \text{HOOC}-\text{R} \\ \diagdown \end{array}$	$s^{111} (\text{OOC}-\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{CH-COOR}^I \\ \\ \diagdown \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot t^{111} (\text{HONH}_3-\text{R}^I-\text{COO}^-) \cdot$ $\cdot ((2/3) s_{2,3} + (1/3) t^{111} + y_{2,3}) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3/2) y_{2,3} \text{SO}_4^{2-}$	–
Дисперсная система «Высокосмоляная ГМК (Sacocell-309) – ГСА»		
$\begin{array}{c} \diagup \text{CH-COOH} \\ \text{R}^{II}\text{OC}-\text{R} \\ \diagdown \end{array}$	$b^1 (\text{R}^{II}\text{OC}-\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{CH-COO}^- \\ \\ \diagdown \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot c^1 (\text{HONH}_3-\text{R}^{IV}-\text{COO}^-) \cdot$ $\cdot (2 q_{2,1} + c^1 + x_{2,1}) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+ \cdot (1/2) x_{2,1} \text{SO}_4^{2-}$	–
$\begin{array}{c} \diagup \text{CH-COOH} \\ \text{R}^{II}\text{OC}-\text{R} \\ \diagdown \end{array}$	$b^{11} (\text{R}^{II}\text{OC}-\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{CH-COO}^- \\ \\ \diagdown \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot c^{11} (\text{HONH}_3-\text{R}^{IV}-\text{COO}^-) \cdot$ $\cdot (q_{2,2} + (1/2) c^{11} + x_{2,2}) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} \cdot x_{2,2} \text{SO}_4^{2-}$	–
$\begin{array}{c} \diagup \text{CH-COOH} \\ \text{R}^{II}\text{OC}-\text{R} \\ \diagdown \end{array}$	$b^{111} (\text{R}^{II}\text{OC}-\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{CH-COO}^- \\ \\ \diagdown \text{CH-COO}^- \end{array}) \cdot c^{111} (\text{HONH}_3-\text{R}^{IV}-\text{COO}^-) \cdot$ $\cdot ((2/3) q_{2,3} + (1/3) c^{111} + x_{2,3}) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3/2) x_{2,3} \text{SO}_4^{2-}$	–

Окончание табл. 5

1	2	3
Дисперсная система «Нейтральная ГМК (ТМ) – ГСА»		
	$b^1 (\text{OOC}-R \begin{array}{c} \\ \text{CH}-\text{COR}'' \\ \\ \text{CH}-\text{COO}^- \end{array}) \cdot ((1/2)b_{2,1} + d_{2,1}) \cdot \cdot \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^{+} \cdot (1/2)d_{2,1} \text{SO}_4^{2-}$	–
	$b^{11} (\text{OOC}-R \begin{array}{c} \\ \text{CH}-\text{COR}'' \\ \\ \text{CH}-\text{COO}^- \end{array}) \cdot (b_{2,2} + d_{2,2}) \cdot \cdot \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} \cdot d_{2,2} \text{SO}_4^{2-}$	–
	$b^{111} (\text{OOC}-R \begin{array}{c} \\ \text{CH}-\text{COR}'' \\ \\ \text{CH}-\text{COO}^- \end{array}) \cdot ((2/3)b_{2,3} + d_{2,3}) \cdot \cdot \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3/2)d_{2,3} \text{SO}_4^{2-}$	–
Дисперсная система «Нейтральная ГМК (ЖМ) – ГСА»		
	$n^1 (\text{OOC}-R \begin{array}{c} \\ \text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}-\text{COO}^- \end{array}) \cdot (3n_{2,1} + z_{2,1}) \cdot \cdot \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^{+} \cdot (1/2)z_{2,1} \text{SO}_4^{2-}$	–
	$n^{11} (\text{OOC}-R \begin{array}{c} \\ \text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}-\text{COO}^- \end{array}) \cdot ((3/2)n_{2,2} + z_{2,2}) \cdot \cdot \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} \cdot z_{2,2} \text{SO}_4^{2-}$	–
	$n^{111} (\text{OOC}-R \begin{array}{c} \\ \text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}-\text{COO}^- \end{array}) \cdot (n_{2,3} + z_{2,3}) \cdot \cdot \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3/2)z_{2,3} \text{SO}_4^{2-}$	–

Установлено, что пептизированные частицы имеют электрокинетический потенциал в следующих пределах:

- для высокосмоляных гидродисперсий ТМВС-2Н и Sacocell-309 от +6 до +8 мВ и от +25 до +35 мВ соответственно;
- для нейтральных гидродисперсий ТМ и ЖМ от +27 до +40 мВ и от +30 до +38 мВ соответственно.

Кроме того, пептизированные частицы являются мелкодисперсными, так как их размер (d_n) максимально приближается к размеру частиц дисперской фазы (d_0) в исходной ГМК, то есть выполняется условие $d_n = d_0$.

Таким образом, изучены особенности коллоидно-химического взаимодействия в дисперсных системах «высокосмоляная ГМК – гидроксокоединения алюминия» и «нейтральная ГМК – гидрок-сокоединения алюминия». Установлено, что в первой области коагуляции высокосмоляных и нейтральных ГМК образуются коагулюмы, после агрегирования которых формируются коагуляты, способные пептизироваться. Однако коагуляты, образовавшиеся во вто-

рой области коагуляции исследуемых ГМК, не пептизируются. Исследовано влияние гидроксосоединений алюминия Al(OH)_6^{3+} , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ на структуру коагулумов, образующих коагуляты в первой и второй областях коагуляции ГМК, и пептизированных частиц, полученных в результате дезагрегирования коагулумов, образовавшихся в первой области коагуляции ГМК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черная, Н.В. Теория и технология проклейки бумаги и картона (Монография) / Н.В. Черная. – Мн.: БГТУ, 2009.
2. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979.
3. Черная, Н.В. Влияние форм гидроксосоединений алюминия на закономерности процесса электролитной коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н / Н.В. Черная, Г.Г. Эмелло, А.И. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 55–59.
4. Черная, Н.В. Влияние основных солей алюминия на кинетику быстрой коагуляции гидродисперсии модифицированной канифоли / Н.В. Черная, Г.Г. Эмелло, А.И. Ламоткин // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук, 2005. № 4. – С. 106–112.
5. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М., 1986.

УДК 676.274

А.Ю. Гаркотин, Ю.В. Севастьянова
garkotin.a.yu@gmail.com (САФУ, г. Архангельск, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ХВОЙНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ВЫСОКОГО ВЫХОДА С ВЫСОКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ЧИСЛА КАППА

Ключевые слова: бумага, картон, растительное сырьё, методы делигнификации, лигнин, целлюлоза, экстрактивные вещества, зола, бумагообразующие свойства.

Введение

Целлюлозой высокого выхода (ЦВВ) называется волокнистый полуфабрикат с выходом от 52 до 65 %, который по сравнению с целлюлозой содержит повышенное количество лигнина и гемицеллюлоз и получается в результате неглубокой варки щепы с различными химикатами и последующим механическим разделением не полностью проваренной щепы на волокна и является основным полуфабрикатом

для производства крафт-лайнера. Ключевыми породами древесины для её производства в России являются хвойные породы – сосна, ель [1].

Целью данной работы является исследование свойств хвойной сульфатной целлюлозы высокого выхода с значениями числа Каппа в диапазоне от 70...80 единиц до 130...135 единиц.

Экспериментальная часть

Для достижения цели были поставлены и решались следующие задачи:

- 1) Получение хвойной ЦВВ по двум режимам варки с изменением конечной температуры и расхода щелочи;
- 2) Оценка результатов варки полуфабрикатов;
- 3) Изучение механических свойств полученных полуфабрикатов с различным весовым выходом.

Результаты и их обсуждение

Проведено моделирование процесса варки ЦВВ по двум режимам с изменением конечной температуры процесса стоянки 159 °С и 161 °С и расхода щелочи для получения образцов с в заданном диапазоне числа Каппа. Режимы варки и результаты представлены в таблицах 1...3.

Таблица 1 – Режим варки хвойной ЦВВ

Температура, °С	Продолжительность, мин
Подъем до 110 °С	20
Стоянка на 110 °С	30
Подъем до конечной температуры	20
Стоянка на конечной температуре	65

По результатам испытаний видно, что температура процесса влияет на выход и качество ЦВВ – при одинаковых основных параметрах, увеличение температуры конечной стоянки на 2 °С, приводит к снижению выхода на 1 % и числа Каппа на 13 единиц. Для получения более жесткой ЦВВ необходимо понизить расход щелочи и уменьшить температуру, для получения мягкой ЦВВ – данные параметры процесса влияют в обратном направлении.

Размол полуфабрикатов для определения показателей механической прочности проводился в лабораторной мельнице ЦРА при концентрации массы 6 %. Для определения прочностных и деформационных свойств сульфатной хвойной ЦВВ были изготовлены лабораторные образцы с массой 1 м² 150 г и 125 г по ГОСТ 14363,4-89 при степени помола 20±2 °ШР.

Таблица 2 – Результаты варки хвойной ЦВВ (161 °C)

Расход щелочи, %	Общий выход ЦВВ, % (количество непровара, %)	Число Каппа, ед.
16	55,8 (12)	85,3
16	56,1 (16)	86,1
<i>среднее</i>	56,0	85,6
17	55,2 (6,8)	81,5
17	55,8 (6,8)	82,0
<i>среднее</i>	55,5	81,8
19	52,4 (4,8)	69,2
19	51,3 (3,2)	71,4
<i>среднее</i>	51,8	70,3

Таблица 3 – Результаты варки хвойной ЦВВ (159 °C)

Расход щелочи, %	Общий выход ЦВВ, %	Число Каппа, ед.
12,0	67,9	135,3
	67,2	135,6
<i>среднее</i>	67,5	135,4
13,0	66,3	135,0
	65,6	135,9
<i>среднее</i>	66,0	135,5
13,5	61,2	111,2
	61,7	110,0
<i>среднее</i>	61,5	110,6
14,0	60,6	105,8
	60,2	102,8
<i>среднее</i>	60,4	104,3
15,0	58,3	100,6
	58,9	103,6
<i>среднее</i>	58,6	102,0
16,0	56,7	98,4
	57,0	98,4
<i>среднее</i>	56,9	98,4

Оценка физико-механических свойств сульфатной хвойной ЦВВ проведена по основным характеристикам прочности – сопротивлению продавливанию (П), разрывной длине (L), разрушающему усилию при сжатии кольца (RCT), сопротивлению сжатию на коротком расстоянии (SCT), и показателям деформативности – деформации и напряжению, определяемым в точке разрушения образца, результаты представлены в таблице 4.

Наивысшие значения механической прочности достигаются при числе Каппа ЦВВ – 80 единиц, режим варки с конечной температурой 161 °C, расходом щелочи 17 % и весовым выходом 55,5 %.

Таблица 4 – Показатели качества лабораторных образцов хвойной ЦВВ

Расход АЦЦ, %	Число Каппа	Масса отливки, г/м ²	Плотность отливки, г/см ³	Средняя толщина отливки, мкм	L, м	П, кПа	RCT, Н	SCT, кН/м	Жесткость при растяжении, кН/м	TEA, Дж/м ²	Напряжение, МПа	Деформация, %
13,5	110	125	0,721	170	6800	730	230	3,62	610	175	49,2	2,99
		150	0,730	200	7100	850	340	4,57	730	210	55,0	2,81
14,0	105	125	0,722	160	7400	740	250	3,87	640	170	56,1	3,12
		150	0,760	185	7500	860	360	3,87	740	230	56,5	3,20
17,0	80	125	0,781	155	7800	780	290	4,01	670	195	56,5	3,33
		150	0,763	180	7900	930	330	4,41	720	225	60,4	3,46
19,0	70	125	0,810	145	7200	815	250	5,20	715	235	58,9	3,29
		150	0,818	175	7500	940	360	4,85	690	160	60,5	3,47

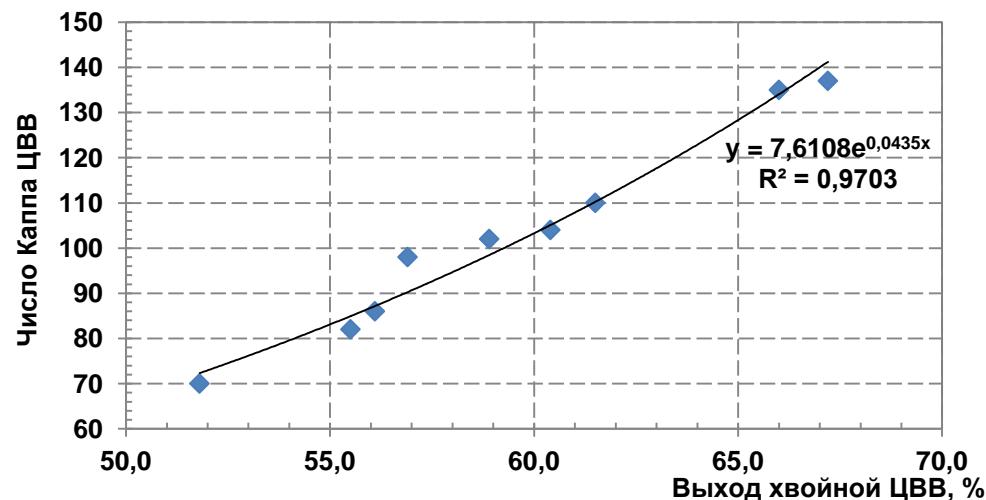


Рисунок 5 – Избирательность процесса варки хвойной ЦВВ

Выводы

При моделировании процесса получения хвойной ЦВВ в лабораторных условиях установлено:

1. В диапазоне варьирования основных технологических факторов температуры 159-161 °С и расхода щелочи от 12 до 19 % весовой выход полуфабриката изменяется от 52 до 68 %;

2. В заданных условиях диапазон изменения числа Каппа полуфабриката составляет от 70 до 135 единиц;

3. Проведение варки при 161 °С и диапазоне варьирования расхода активной щелочи от 16 до 19 единиц позволяет получить полуфабрикат с числом Каппа от 70 до 85 единиц, при этом в лабораторных условиях образцы легко дезинтегрируются и промываются с отделением небольшого количества непровара;

4. При проведении процесса варки при 159 °С в диапазоне варьирования расхода активной щелочи от 12 до 16 единиц весовой выход полуфабриката находится в диапазоне от 57 до 67 %, число Каппа – от 100 до 135, полученные по данному режиму образцы после варки сохраняют форму щепы, для разволокнения требуется стадия горячего размола.

5. Наилучшими качественными характеристиками обладают образцы хвойной ЦВВ в диапазоне числа Каппа 80-90 единиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сеземов, И.В. Определение выхода сульфатной целлюлозы применительно к условиям производства картона ОАО "Архангельский ЦБК" / сб. мат.: Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых учёных – 2016, Архангельск: САФУ имени М.В. Ломоносова, 2016.

УДК 676.054.6

М.Г. Михалева¹, н. с., канд. ф.-м. наук
Д.Н. Втюрина¹, с. н. с., канд. хим. наук
С.Н. Никольский¹, с. н. с., канд. хим. наук
С.В. Стовбун¹, зав. лаб., д. ф.-м. наук
Н.В. Жолнерович², доц., канд. техн. наук
Н.А. Герман², м. н. с., канд. техн. наук
И.В. Николайчик², ассист., канд. техн. наук
¹vtyurinad@gmail.com, nikolskij56@mail.ru, ²zholnerovich@mail.ru
(¹ИХФ РАН, г. Москва, Россия, ²БГТУ, г. Минск, Беларусь)

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ – СОВРЕМЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОДУКЦИИ

Шероховатость является важнейшим показателем состояния поверхности и определяет свойства материалов, отвечающих за прочность, износостойкость, химическую стойкость, цветопередачу, внешний вид и др. Согласно ГОСТ 2789-73 (рекомендация ИСО Р 486), шероховатость поверхности – это совокупность неровностей с относительно малыми шагами, образующих рельеф поверхности. Шероховатость поверхности определяется по её профилю, который представляет собой ломаную линию пересечения поверхности плоскостью, перпендикулярной направлению неровностей. Профиль рассматривается на длине базовой линии, в пределах которой выполняются расчеты параметров шероховатости поверхности. Приоритетной количественной характеристикой шероховатости является среднеарифметическое отклонение профиля R_a .

В целлюлозно-бумажном производстве шероховатость – это неровность поверхности, которая определяется по расходу воздуха (ГОСТ 30115-95, ИСО 8791-1-86). Данное определение не имеет ничего общего с шероховатостью, которая является одним из базовых понятий материаловедения и распространяется на шероховатость поверхности изделий независимо от их материала и способа изготовления (получения поверхности).

Методы анализа шероховатости, независимо от типа оборудования и принципа измерения, применяемые при производстве бумаги и картона, являются косвенными и не дают объективной оценки качества поверхности. Они имеют ограничения по толщине материала, объемной плотности, наличию тиснения и др. Утверждение правомерно по отношению ко всем методам контроля качества поверхности бумаги и картона - гладкость по Бекку, шероховатость по Бендтсену, ше-

роховатость по Шеффилду, шероховатость по Паркеру PPS. Сущность методов состоит в измерении скорости потока воздуха между поверхностью бумаги и анализатором. Форма и характеристики анализатора зависят от метода определения. При этом метод Паркера, который дает значение профиля поверхности в микрометрах, на самом деле является расчетным.

Независимо от принципа измерения все методы обладают одним общим свойством – они косвенные и дают усредненную (брутто) характеристику состояния поверхности анализируемого материала. Следовательно, очень высока вероятность получения идентичных результатов при различных реальных состояниях поверхности тестируемого материала.

В материаловедении для контроля поверхности твердых материалов используют два основных класса прямых методов. К ним относятся бесконтактные (оптические) [1] и контактные методы [2].

В отличие от традиционных методов микроскопического анализа целлюлозно-бумажных материалов (оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия) в работе использована атомно-силовая микроскопия (АСМ). Этот раздел современной микроскопии стал применяться для исследования поверхностных свойств различных материалов лишь в последнее время [3,4]. АСМ обеспечивает прямое изображение рельефа поверхности в масштабе 3D. Обработка полученных результатов с применением специального встроенного программного обеспечения позволяет рассчитать параметр R_a в полном соответствии с требованиями ГОСТ 2789–73 (ИСО Р 468).

Работа является фундаментально-прикладным исследованием, направленным на изучение особенностей поверхности различных видов целлюлозно-бумажной продукции и позволяет с единых позиций рассмотреть шероховатость материалов на целлюлозной основе от волокна до уровня атомного разрешения.

В настоящем исследовании выполнен всесторонний анализ параметра «шероховатость» в зависимости от природных и технологических факторов определяющих формирование свойств волокнистых полуфабрикатов, бумаги и картона.

Природные факторы включают условия биосинтеза и геоклиматические факторы (порода и возраст древесины, условия её произрастания). Технологические факторы включают: 1) способ и глубина переработки растительного сырья (целлюлоза, целлюлоза высокого выхода, полуцеллюлоза, древесная масса); 2) схема отбелки и облагораживания волокнистой массы; 3) процессы подготовки волокнистой массы для производства бумаги и картона; 4) процессы поверхност-

ной обработки (бумага и картон с полимерными покрытиями, бумага с поверхностной проклейкой, глянцевые и матовые мелованные бумага и картон) [5]. К новым технологиям в области глубокой химической переработки растительного сырья относятся процессы получения целлюлозных материалов ультратонкого измельчения, в первую очередь, наноцеллюлозы. Процесс получения наноцеллюлозы полностью освоен и применяется в ИХФ РАН.

Главной особенностью метода АСМ для определения шероховатости поверхности материала является его универсальность. Тип поверхности, толщина образца и иные параметры не влияют на объективность получаемых результатов. Метод АСМ дает возможность исследования топографии поверхности практически всех видов целлюлозно-бумажной продукции (рис.). При этом снимаются все ограничения и условия проведения испытаний для косвенных методов анализа, принятых в целлюлозно-бумажном производстве. С единых позиций рассматриваются характеристики волокнистых полуфабрикатов, упаковочных видов бумаги и картона (коробочный и тарный картон), носители информации из бумаги и картона (мелованные матовые и глянцевые материалы), а также целлюлозные материалы ультратонкого измельчения, включая наноцеллюлозу.

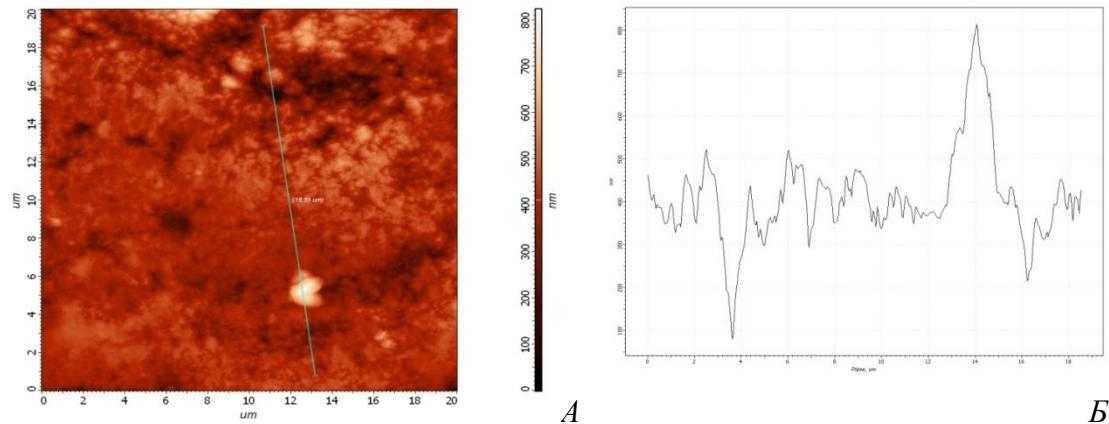


Рисунок – А – топографическое АСМ изображение поверхности мелованной бумаги Storaenso; Б – профиль линии, проведенной через наивысшую и наименшую точку рассматриваемой области

Применение АСМ в производстве бумаги и картона с покрытиями имеет важное прикладное значение. Использование микроскопии обеспечивает существенное снижение материальных и временных затрат при оценке шероховатости поверхности различных материалов на целлюлозной основе. К преимуществам разрабатываемого подхода относятся:

- оборудование является серийным и производится в России;
- кондиционирование образцов не требуется; в соответствии с требованиями нормативной документации продолжительность кондиционирования перед испытаниями составляет не менее 2 ч;
- экспресс-контроль выполняется в течение 20 – 30 мин; продолжительность полного анализа с обработкой массива данных – 50-60 мин;
- приемлемая цена оборудования; в зависимости от марки прибора и выполняемых функций она сопоставима с ценой аналитических весов 1 класса точности;
- особо следует отметить, что для кондиционирования образцов бумаги и картона требуется специальное помещение, оборудованное системой кондиционирования, что неизбежно влечет дополнительные материальные затраты.

Таблица – Соотношение между параметрами печати и результатами испытаний различных видов бумаги методом АСМ (по данным [4])

Данные литературы			Результаты испытаний	
Тип материала, на котором производится печать	Линиатура	Оптимальное разрешение	Вид бумаги	Диапазон значений Ra, нм
	lpi	dpi		
Низкокачественная газетная бумага	80	до 1200	Пухлая	490 - 890
Газетная бумага	100	1600-2400	-	390 - 600
Газетная и офсетная бумага	133	2200-2540	Типографская	480 - 650
Качественная офсетная, мелованная бумага	150	2540-2800	Омела DNS Premium Media Print UPM Finesse SunPaper Svetocopy ARTPaper	170 - 760
Мелованная бумага	175	2800-3200	Омела UPM Finesse	100 - 105
Высококачественные сорта мелованной бумаги	200	3200-3600 и более	Media Print	55 - 70

Современные наилучшие доступные технологии в производстве и переработке целлюлозно-бумажной продукции неразрывно связаны с разработкой и внедрением инновационных методов контроля качества материалов по стадиям процесса и, главное, характеристик коначной продукции. Данное утверждение в полной мере относится к

носителям информации на бумажной основе. Интенсивное развитие современных методов печати ведет к постоянному повышению требований к качеству запечатываемой поверхности бумаги и картона. При этом одним из наиболее важных показателей качества картонно-бумажных материалов является шероховатость. Она обуславливает способность носителя передавать печатную информацию без искажений и разрывов. Результаты экспериментов свидетельствуют о правомерности подхода к анализу поверхностных свойств целлюлозно-бумажной продукции (таблица). Работы в данном направлении продолжаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 8503 Часть 3: Метод калибровки компараторов профиля поверхности ИСО и определение профиля поверхности с применением микроскопа.
2. Вячеславова О.Ф., Бавыкин О.Б. Современные методы оценки качества поверхности деталей машин: учебное пособие. 1-е изд. – М.: МГТУ «МАМИ», 2010. 74 с.
3. Кирсанкин А.А., Михалева М.Г., Никольский С.Н., Мусохранова А.В., Стовбун С.В. Прямой метод контроля качества поверхности мелованных видов бумаги // Химия растительного сырья. 2016. №4. С. 159 – 163.
4. Кирсанкин А.А., Михалева М.Г., Политенкова Г.Г., Никольский С.Н., Стовбун С.В. Изучение топографии материалов на целлюлозной основе методом атомно-силовой микроскопии // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2018. Т. 22. № 1. С. 88–93. DOI: 10.18698/2542-1468-2018-1-88-93
5. Никольский С.Н., Иванов В.Ф., Михайлов А.И., Евстигнеев Э.И. Физико-химические превращения древесного комплекса, бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов, характеристики конечной продукции и вторичного сырья // В кн. «Современные тенденции в развитии производства бумаги, картона, гофрокартона из макулатурного сырья». 11-я международная научно-техническая конференция 20 – 21 мая 2010 года : научные труды ОАО по пр-ву и перераб. бумаги "Караваево". С. 126 – 135.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПЕЧАТНЫХ СВОЙСТВ МЕЛОВАННЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА

В соответствии со статистическими данными всемирной организации UNECE/FAO производство мелованной продукции в настоящее время размещается в 39 странах мира. Максимальный выпуск мелованной бумаги за последние 15 лет был достигнут в 2007 году и составил 48,87 млн. тонн [1,2].

В пятерку мировых лидеров по выпуску мелованной бумаги и картона входят такие страны как Китай, США, Япония, Финляндия и Германия. До 2011 года первое место по производству мелованной продукции занимали США. В 2011 году на лидирующие позиции вырвался Китай, потеснив США. За десять лет Китай почти вчетверо увеличил производство мелованной бумаги и картона, и сегодня на долю КНР приходится 18 % общемирового объема выпуска этой продукции [3].

В период глобального кризиса объемы производства мелованных видов бумаги стали снижаться, причем основной спад производства на 15 % пришелся на 2009 год [2]. Снижение наблюдалось во всех странах кроме Китая. Начиная с 2007 года, объемы выпуска мелованной продукции в Китае росли в среднем на 7% ежегодно. В 2010 и 2011 годах в Китае одна за другой запускаются новые бумагодельные машины, ориентированные на выпуск офсетной и мелованной бумаги.

Снижение мирового производства бумаги для печати, в том числе и мелованной, связано с заменой традиционных печатных средств массовой информации электронными и мобильными технологиями. Эта тенденция особенно характерна для Северной Америки и Европы, где наблюдается постепенное снижение спроса и, как следствие, снижение объемов производства на протяжении нескольких последних лет.

По данным UNECE/FAO [1,2] объем рынка бумаги для печати в странах Европы составил в 2015 году 37,228 млн. тонн, из них самый большой объем производства 14,681 млн. тонн приходится на мело-

ванные виды. В Северной Америке в 2015 году было произведено 22,961 млн. тонн бумаги для печати, из них мелованных 5,766 млн.т.

Для России, начиная с 2008 года, также наблюдается снижение спроса на бумагу для печати. Однако аналитики АО «Группа «Илим» дают положительный прогноз для Российского рынка мелованной бумаги по результатам 2015–2017 годов. Издательская и полиграфическая деятельность демонстрирует отрицательную динамику. Однако снижение коснулось в основном выпуска газет и журналов, объемы которых сократились в 2016 году на 7% и 5% соответственно. При этом издание книг, рекламной продукции и брошюр, изготовленных на высококачественной мелованной бумаге, увеличилось почти на 6%.

Российская ЦБП имеет четко выраженный экспортно-ориентированный характер. В мировых потоках Российская ЦБП позиционируется как поставщик «северных армирующих хвойных волокон» и как поставщик картона и бумаги из первичных волокон. Россия экспортирует дешевые виды продукции (товарную целлюлозу, газетную бумагу, крафт-лайнер), а импортирует дорогие, наукоемкие санитарно-гигиенические изделия, меловые виды бумаги, высококачественную тару и упаковку, что приводит к отрицательному торговому балансу России по бумаге и картону [4].

Отрицательный торговый баланс России по бумаге и картону в сочетании с устойчивым расширением внутреннего рынка ставит вопрос об увеличении производства в России наиболее наукоёмких видов бумаги и картона, в частности мелованных.

Самое высокое потребление мелованной бумаги в Российской Федерации наблюдалось в 2012 г., составило 235 тыс. тонн и было обеспечено исключительно за счет импорта. Специалисты рынка ожидают, что ситуация с производством мелованной бумаги в России должна измениться и импортные поставки снизятся со 100% до 40%. Такое снижение импорта будет обеспечиваться за счет АО «Группа «Илим», которая запустила на Филиале ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжме первое в России предприятие по выпуску чистоцеллюлозной мелованной бумаги и планирует занять до 40 % рынка данного продукта. Вклад в снижение импорта также внесен за счет ЦБК «Кама» (г. Краснокамск), где производится легкая мелованная бумага, содержащая древесную массу [5].

Основной сегмент, обеспечивающий спрос на мелованную бумагу в 2016 году, это коммерческая высококачественная печать рекламной, книжной и упаковочной продукции. Для обеспечения многоцветной, красочной печати очень важно, с одной стороны, высокое качество мелованной бумаги по печатным и оптическим свойствам, а с

другой стороны она должна иметь высокие прочностные и деформационные свойства.

Технология мелования – это сложный многофункциональный процесс, основной принцип которого – создание оптимального соотношения между всеми факторами, влияющими на процесс мелования, для обеспечения необходимых показателей качества и эффективного процесса печати (Printability) при эффективной работе меловальной установки (Runnability).

Основа (бумага или картон) обеспечивает прочностные и деформационные свойства. Капиллярно-пористая структура основы – композиционную устойчивость материала и направленное формирование как структуры покрытия, так и свойства всего материала. Меловальное покрытие создает высокое качество печати для обеспечения информационно-художественных функций.

Точность воспроизведения мелованной бумагой или картоном печатной формы или цифрового изображения в процессе печатания в значительной степени зависит от однородности капиллярно-пористой структуры меловального покрытия, которое обладает избирательным впитыванием.

Структура меловального покрытия представляет собой пористую систему, размер отдельных пор в которой не более 0,03 мкм. Силы капиллярного давления оказывают воздействие на микропоры поверхностного слоя мелованной бумаги, которые, в свою очередь, под действиями сил капиллярной контракции впитывают растворители, входящие в состав краски для печати, а пленкообразующие и пигменты остаются в верхнем слое бумаги, обеспечивая возможность получения чёткого, яркого и красочного изображения.

На формирование капиллярно-пористой структуры покрытия оказывает влияние большое количество факторов связанных как со свойствами основы (бумаги или картона), так и свойствами меловального покрытия.

Использование современных методов исследования, таких как изучение электро-кинетических свойств бумажной массы, скорости обезвоживания, оценки качества формования позволяет направленно регулировать формование капиллярно-пористой структуры основы (бумаги или картона), которая в свою очередь влияет на формование структуры покрытия.

Используя такие методы исследования как оценка красковосприятия, однородности печати, изучение скорости закрепления краски (отмарывание), прочности поверхности на выщипывание можно направленно регулировать формование капиллярно-пористой структу-

ры меловального покрытия и обеспечивать высокие показатели качества мелованым видам бумаги и картона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ежегодный обзор рынка лесных товаров, 2015–2016 годы: аналитический отчет / ЕЭК ООН/ФАО. – Нью-Йорк и Женева. – 2016. – 162 с.
2. FAO Yearbook of forest products. Forest products, 2010-2014, 2016 / Food and agriculture organization of the United Nations. – 2016. – 358 р.
3. Мировые лидеры по выпуску мелованной бумаги [Электронный ресурс] //ЛесОнлайн. ру. Режим доступа: <https://www.lesonline.ru>.
4. Российский рынок бумаги для печати. Состояние, тенденции и перспективы развития: отраслевой доклад. – М.:Федеральное агентство по печати и коммуникациям. – 2012. – 114 с.
5. Новости ЦБП [Электронный ресурс]//Российская Ассоциация организаций и предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Режим доступа [tp://www.bumprom.ru/index.php?ids=272&sub_id=19309](http://www.bumprom.ru/index.php?ids=272&sub_id=19309) (дата обращения: 15.01.2015).

УДК 678

Н.В. Хомутинников, нач. отдела технологии бумаги, канд. техн. наук
Е.В. Куркова, зам. нач. отдела, канд. техн. наук
Г.Е. Иванов, ст. науч. сотр., канд. техн. наук
И.О. Говязин, ст. науч. сотр. О.С. Мартынова, науч. сотр.
Homutinnikov_N_V@gznak.ru, Kurkova_E_V@gznak.ru
(НИИ – филиал АО «Гознак», г. Москва)

*Деньги существуют более тысячи лет и в ближайшее время
закат наличных денег не предвидится.
Г. Лунтовский*

БУМАГА, УСТОЙЧИВАЯ К ЗАГРЯЗНЕНИЮ И ИЗНОСУ

Сохранение первоначальных свойств банкнот при обращении в течение длительного времени возможно только при использовании специальной долговечной (грязестойкой) бумаги. Работа специалистов НИИ Гознака посвящена разработке технологии изготовления данной бумаги на действующем бумагодельном оборудовании АО «Гознак». Получена промышленная партия бумаги, устойчивая к загрязнению. Банкноты, изготовленные на её основе, выпущены в обращение. Варианты технологии изготовления данной бумаги защищены патентами РФ.

Новые банкноты всегда более привлекательны для пользователей. Но это преимущество они быстро теряют в процессе обращения, становятся грязными.

Специальные автоматические счетно-сортировочные машины с программным управлением пересчитывают наличные деньги, разделяя их на «годные к дальнейшему обращению» и «ветхие». В общей структуре дефектов ветхих банкнот определяющим фактором выборки является загрязнение (более 90 %). На механические повреждения приходится лишь 9 % случаев [1]. Поэтому высокая прочность бумаги для банкнот не является гарантией их длительного обращения.

Повышение срока службы банкнот связывают с увеличением их долговечности. Говорить о долговечности бумаги можно только в сравнительном плане, например, в Arjo Wiggins предлагают называть долговечной ту бумагу, банкнота из которой меньше изнашивается и загрязняется, оставаясь в обращении дольше, чем банкнота, напечатанная на обычной бумаге [2, 3].

В связи с этим очень важно было понять, как банкноты переходят в категорию «ветхих».

Для ответа на данный вопрос были проведены сравнительные исследования «новых» и «ветхих» банкнот из реального обращения достоинством 10 рублей модификации 2004 г. При этом удалось выяснить, что различаются они по массе, яркости, толщине и физико-механическим характеристикам. Так, масса «ветхих» банкнот больше, чем масса «новых» на 10 - 12 %; толщина увеличилась на 15 %; плотность осталась практически неизменной, а яркость «ветхих» банкнот оказалась на 3 - 4 единицы ниже. После экстракции в растворителе (уайт-спирите) масса «ветхих» банкнот уменьшилась на 2,0 - 2,5 %, что косвенно указало на количество жировых компонентов в «ветхих» банкнотах. Физико-механические характеристики снизились (разрывное усилие); эластичность уменьшилась на порядок (прочность на излом); показатель воздухопроницаемости у «ветхих» банкнот оказался выше, что характерно для бумаги с рыхлой структурой.

Выявленные изменения указывают на значительные структурные изменения в бумаге-основе в процессе износа банкноты в реальном обращении.

Рассматривая ветхую банкноту (рис. 1) на просвет и в отраженном свете, наблюдаем трещины и заломы, которые отсутствуют на банкноте, не побывавшей в обращении. Трещины и заломы загрязнены сильнее общей площади банкноты, являются свидетельством структурных изменений в бумаге и своеобразными центрами загряз-

нения поверхности. Это указывает на важную роль структурной прочности банкноты и её изменение в процессе реального обращения [4].



Рисунок 1 – Купонное поле ветхой банкноты:
«а» – в отраженном свете; «б» – на просвет

Таким образом, для снижения количества ветхих банкнот в обращении необходимо использовать специальную долговечную бумагу. Ведущие мировые производители основы для банкнот считают, что говорить о долговечности можно только в сравнительном плане, и долговечной называют ту бумагу, банкнота из которой дольше находится в обращении [2, 3].

Если условно рассматривать бумагу, как капиллярно-пористую систему с множеством переплетенных между собой растительных волокон, процесс впитывания жидкости на ней можно описать с точки зрения законов капиллярного впитывания. При условии хорошего смачивания, жидкость самопроизвольно впитывается в поры и капилляры бумажного полотна. Впитывание можно охарактеризовать перепадом давления по капилляру, которое выражается уравнением [5, 6]:

$$P = \frac{2\sigma}{r} \cos\theta, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, Н/м; r – радиус капилляров; м; θ – угол смачивания жидкостью поверхности, град.

Из формулы (1) следует, что давление (P) растет с уменьшением радиуса капилляров (r) и краевого угла смачивания (θ); эффективность впитывания при этом возрастает. Однако, при уменьшении радиуса капилляров одновременно увеличивается вязкое сопротивление впитыванию, что проявляется в увеличении времени впитывания.

Исходя из вышесказанного, процесс загрязнения бумаги модельной грязевой смесью можно объяснить следующим образом. Ус-

ловно принимаем, что грязевая смесь представляет собой дисперсную систему, где частицы твердой фазы, стремясь к уменьшению энергии, агрегируют по правилу Гиббса в частицы более крупного размера. Агрегация частиц (слипание) способствует расслоению дисперсной системы и снижению её устойчивости. Грязевая смесь попадает на бумагу и при условии хорошего смачивания, жидкую составляющую грязевой смеси постепенно впитывается в бумагу. Концентрация дисперсной фазы возрастает, жидкую составляющую поглощается бумагой, агрегатная устойчивость дисперсной фазы снижается, а твердые частицы образуют на поверхности бумаги слой грязи.

Если поры бумажного полотна открыты (бумага стандартная), жидкую составляющую грязевой смеси самопроизвольно впитывается в бумагу. При этом удельная концентрация грязевых частиц возрастает, они агрегируют в более крупные частицы по правилу Гиббса и остаются на поверхности бумаги в виде грязевого слоя. Если же пористая структура бумаги закрыта (бумага с барьерными свойствами – грязестойкая), жидкую составляющую грязевой смеси не впитывается, дисперсия грязевых частиц остается стабильной и грязевой слой на поверхности бумаги не формируется.

Таким образом, понизить загрязнение поверхности бумаги можно двумя путями. Первый – экранировать поверхности бумаги/банкноты покрытиями из современных дисперсий полимеров. По данной схеме работают бумажники Louisental, Arjo Wiggins, Orell Fussli Security Printing и др. [2, 3, 7]. Практическими решениями в данном направлении является экранирование поверхности бумаги специальными полимерами с барьерными свойствами при сохранении печатных свойств.

Уменьшение радиуса пор возможно путем увеличения степени помола массы и получения при этом более развитой поверхности волокон и фибрилл. Формирование структуры бумаги в этом случае происходит за счет сил межфибрillярного взаимодействия. Данное направление реализуется фирмой «Crane» (США), которая успешно осуществила свои разработки в долговечной бумаге «MarathonTM» [3]. По версии фирмы «Crane» увеличивать долговечность бумаги следует путем особого режима подготовки бумаги к отливу (повышая градус помола). Однако, увеличение степени помола не позволяет получить отдельные базовые элементы защиты с воспроизводимым качеством.

Определенная сложность в создании адаптированной технологии грязестойкой бумаги для банкнот заключалась в том, что модернизация оборудования в действующем технологическом потоке не предусматривалась, а используемые тиражные пропиточные составы,

а также их модификации по различным вариантам технологии не позволяли поднять уровень грязестойкости до требуемого на рынке.

На первом этапе работы использование современных дисперсий полимеров стало возможным после проведения антиадгезионной обработки пропиточного узла БДМ, что позволило получить промышленные партии грязестойкой и износостойкой бумаги для банкнот с устойчивостью к загрязнению на уровне 3 баллов серой шкалы (против 1,5 баллов для тиражной бумаги). При этом печатные свойства бумаги были сохранены [8].

Направленные изменения капиллярно-пористой структуры грязестойкой бумаги промышленной партии (п. 224) были зафиксированы в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. С помощью способа порометрии [9] были проведены сравнительные испытания образцов бумаги, устойчивой к загрязнению (п. 224) и бумаги тиражной (п. 357). Полученные результаты показаны на рис. 2.

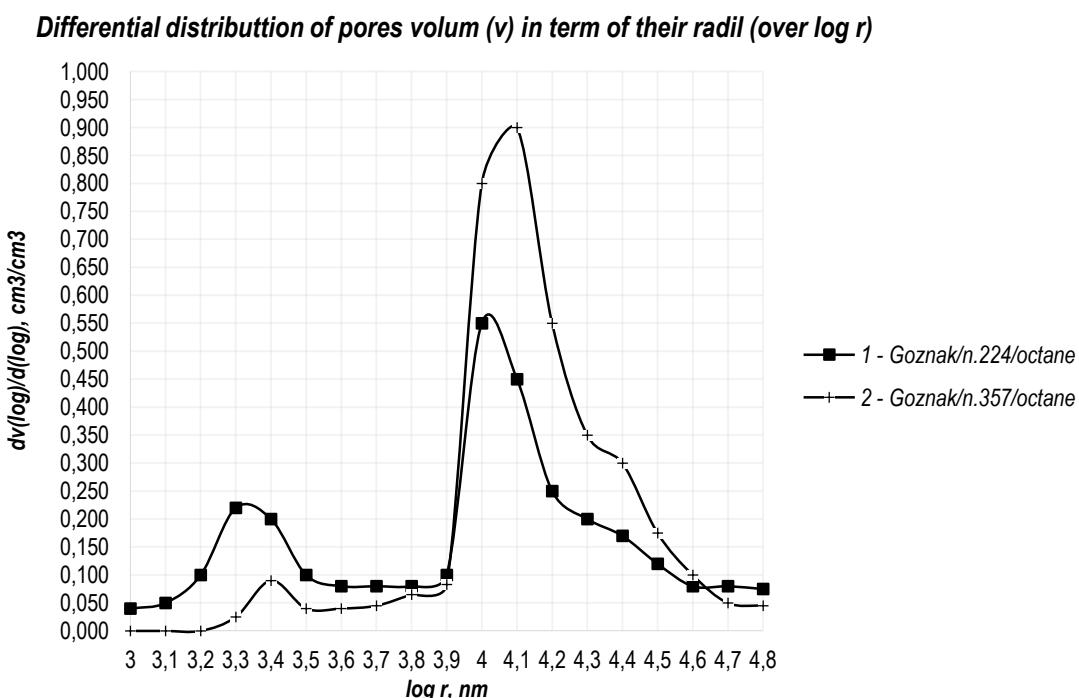


Рисунок 2 – Дифференциальное распределение объема пор относительно их радиуса для грязестойкой (партия 224 – «1») и тиражной бумаги (партия 357 – «2») для банкнот

Ход кривых (рис. 2) доказывает разницу в характеристике пористой структуры бумаги партий 224 (кривая 1) и 357 (кривая 2). Следует отметить значительное снижение объема крупных и средних пор при одновременном увеличении количества мелких пор для образца

бумаги, устойчивой к загрязнению (рис. 2, кривая 1, партия 224). Очевидно, что оптимальные печатные свойства бумаги грязестойкой (партия 224) сохраняются за счет увеличения количества мелких и средних пор.

Испытания на изменение впитывающих свойств, проведенные на приборе «Emtec», для бумаги грязестойкой и бумаги тиражной показаны на рис. 3 [4, 10].

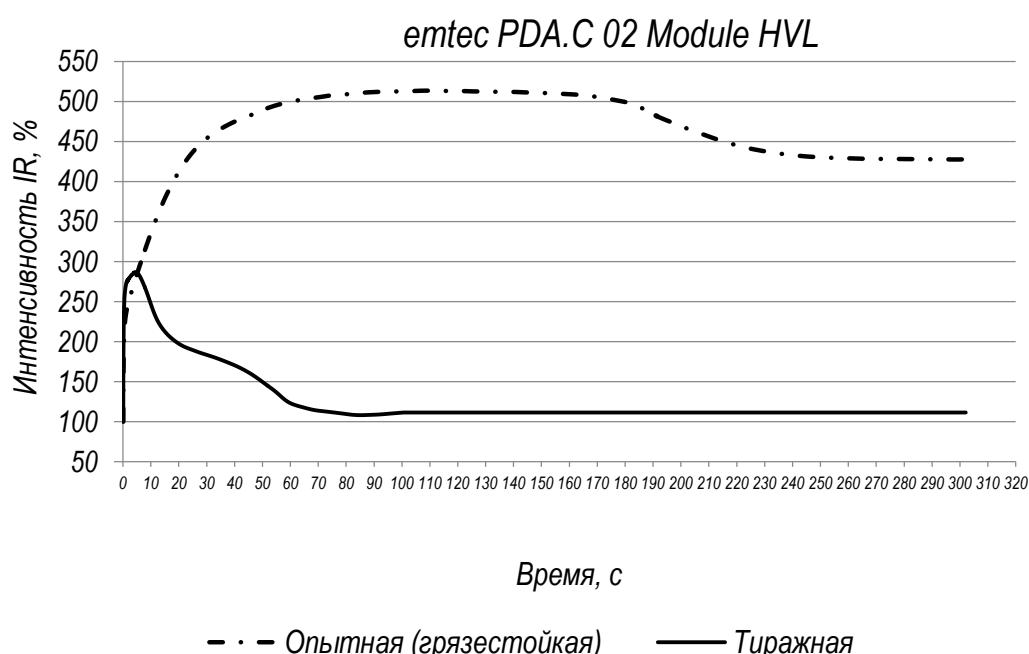


Рисунок 3 – Кинетические кривые впитывания масла бумаги-основы для банкнот после модельного износа

Взаиморасположение кривых впитывания масла свидетельствует, что для тиражной бумаги количество впитанного масла практически в два раза больше, чем для бумаги грязестойкой (с барьерными свойствами). При этом насыщение маслом (жиростойкость) тиражной бумаги происходит за две секунды, а насыщение грязестойкой бумаги в *два раза меньшим* количеством масла – в течение пяти минут. Данные испытания можно условно считать своеобразным тестом на длительность обращения банкнот. Показанные на рис. 3 данные свидетельствуют, что использование бумаги с барьерными свойствами позволяет значительно увеличить срок службы банкнот.

Полученная в результате реализации данных исследований бумага зарегистрирована под торговой маркой РФ – «Stoic Paper», защищена патентами и применяется в качестве основы для изготовления банкнот достоинством «200 рублей» [11-13].

ЛИТЕРАТУРА

1. URL: <https://blinov.whotrades.com/blog/43382445720> «Объем наличных денег в обращении»
2. Ионов В.М. Применение за рубежом специальных покрытий для продления срока службы банкнот. Обзор, 2002г.
3. Крейн Т., Фирма "Crane &Co, Inc", США. Дебаты по поводу долговечности все еще жаркие. Соображения по поводу достижения баланса между долговечностью и защитой. Перевод Объединения Гознак №220 - 2002, Москва.
4. Хомутинников Н.В., Куркова Е.В., Говязин И.О., Иванов Г.Е., Мартынова О.С. Грязестойкая бумага для банкнот. // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2016. № 9. – С. 50-54.
5. Чечунов С.С. Капиллярность бумаги и ее роль в печатном процессе. Сборник трудов ЦНИИБ, Москва, 1969 г., вып. 4, с. 120-123
6. Казаровицкий Л.А. Бумага и краска в процессе печатания, М.: «Книга», 1965. – 367с., с.26
7. Пат. WO 2004/072378 (A1) D 21 H 21/40, (Giesecke & Devrient) (Германия).
8. ГОСТ ISO 105-Ф03-2014 г. Материалы текстильные. Определение устойчивости окраски. Часть А03. Серая шкала для оценки степени закрашивания.
9. Исследование пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств газодиффузионных слоев электродов топливных элементов с протонопроводящей мембраной / Ю. М. Волькович [и др.] // Электрохимия. - 2008. - Т. 44, N 3. - С. 300-308.
10. Иванов Г.Е. Куркова Е.В. Архипов К.С. Исследование впитываемости бумаги по EMTEK HVLC02. Сборник II Международной научно-технической конференции, посвященной памяти профессора В.И. Комарова «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов». – Архангельск, САФУ, 2013, стр. 76 - 80.
11. Пат. РФ 2318943 C1 D 21 H 27/16; D 21 H 27/28; D 21 H 21/02. Способ изготовления бумаги, устойчивой к загрязнению от 12.07.2006. Опубликовано: 10.03.2008 Бюл. №7
12. Пат. РФ 2418124 C1 D 21 H 19/24; B 42D 15/00. Способ изготовления бумаги, устойчивой к загрязнению и бумага, устойчивая к загрязнению от 08.09.2009. Опубликовано: 10.05.2011 Бюл. №13
13. Пат. РФ 2509834 D 21 H 19/00. Способ изготовления бумаги, устойчивой к влаге и загрязнению и бумага, устойчивая к влаге и загрязнению от 01.03.2013. Опубликовано: 20.03.2014 Бюл. №8.

УДК 676

Н.Е. Семина, А.В. Лапухова, магистры 1-го курса
А.Г. Кузнецов, канд. техн. наук

Anton.kuznetsov@hotmail.com (Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия)

ПЕРЕРАБОТКА МЕТОДИКИ РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ, БЕЛЕНАЯ ЛИСТВЕННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА

Целлюлозно-бумажная промышленность России – одна из ведущих отраслей лесного комплекса – объединяет технологические процессы получения целлюлозы, бумаги, картона и бумажно-картонных изделий.

Одним из видов волокнистых полуфабрикатов, производимых в России, является беленая лиственная сульфатная целлюлоза.

При производстве бумаги волокнистый полуфабрикат проходит множество стадий технологического процесса. Размол волокнистых полуфабрикатов является одной из основных производственных операций, которая определяет многие характерные свойства готовой бумаги.

Размол волокнистого полуфабриката (ВПФ) может проводиться как в промышленных условиях, так и в лабораторных. Для лабораторных исследований с ВПФ часто не требуется большое количество волокна, однако ГОСТ 14363.4-89 подразумевает использование 365 грамм а.с. волокна и 23 литров воды для проведения процесса размола на ролле Валлея [1]. В ходе проведения экспериментов зачастую остается значительное количество отходов в виде неиспользованной размолотой суспензии ВПФ. Порой количество отходов составляет до половины приготовленного на ролле объема ВПФ. Таким образом, исследование режимов размола на ролле Валлея с целью уменьшения требуемого количества ВПФ является актуальной задачей.

Целями и задачами данного исследования являются:

- отработка технологических параметров размола на ролле Валлея с постоянной концентрацией массы, но разными объемами.
- отработка технологических параметров размола на ролле Валлея с постоянным объемом (выбранным как оптимальный, исходя из первой серии экспериментов), но с разными концентрациями.

В качестве объекта исследования выступала беленая лиственная сульфатная целлюлоза (СФА), произведенная в городе Коряжма (Россия) с начальной влажностью 5,4 %.

Для определения параметров волокна в ходе исследования использовались: аппарат Шоппер – Риглера, анализатор морфологии волокна Morfi Compact, микроскоп МБИ-6.

В первой серии экспериментов готовили волокнистую суспензию объемом 6, 8, 10, 12 литров с постоянной концентрацией 1,57 %, которая используется в стандартной методике при размоле 23 литров суспензии ВПФ.

Размол проводили в течение 25 минут с отбором проб через каждые 5 минут.

Результаты размола по первому направлению исследований представлены на рисунках 1-5.

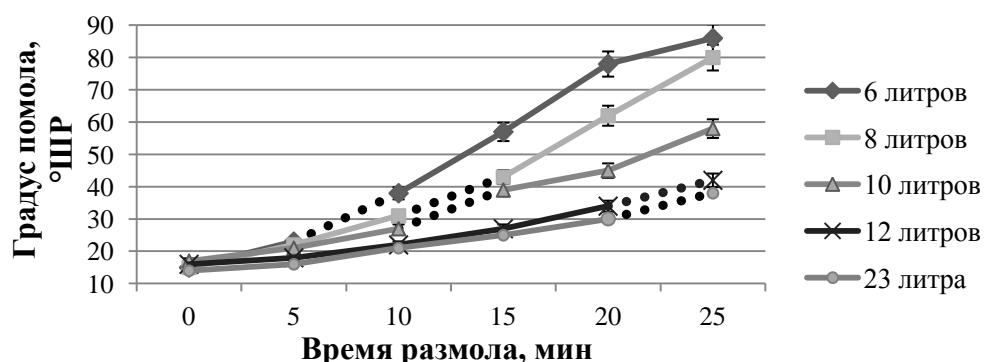


Рисунок 1 – Изменение градуса помола СФА в ходе размола образцов с концентрацией 1,57 % при разном объеме

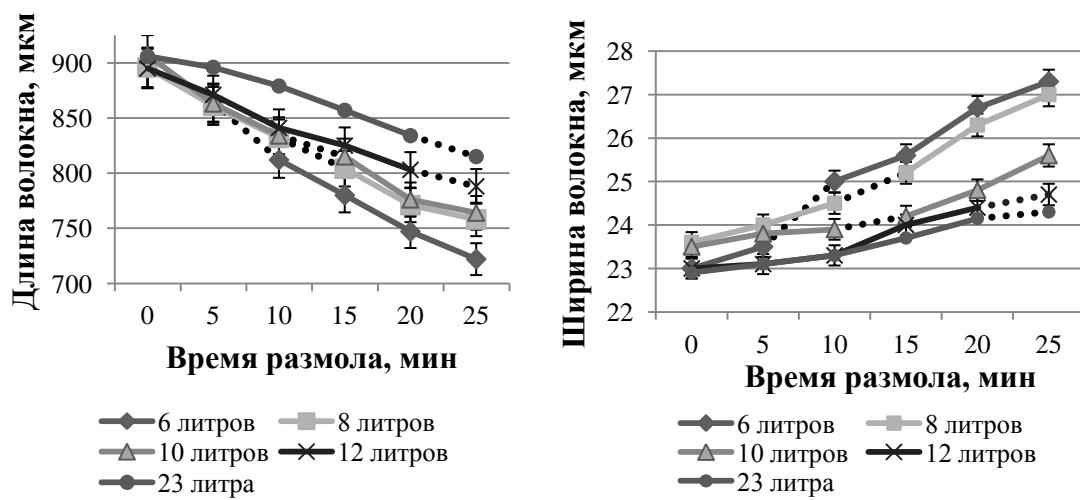


Рисунок 2 – Изменение длины волокна СФА в ходе размола образцов с концентрацией 1,57 % при разном объеме

Рисунок 3 – Изменение ширины волокна СФА в ходе размола образцов с концентрацией 1,57 % при разном объеме

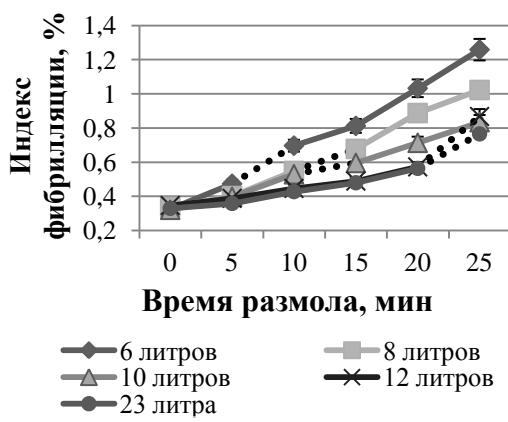


Рисунок 4 – Изменение индекса фибрillationи волокон СФА в ходе размола образцов с концентрацией 1,57 % при разном объеме

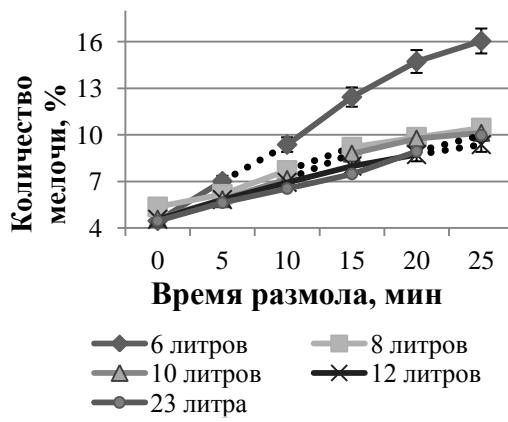


Рисунок 5 – Изменение количества мелочи СФА в ходе размола образцов с концентрацией 1,57 % при разном объеме

Сравнение полученных данных производилось в диапазоне 30 – 40 °ШР (указано пунктиром на графиках) и в результате первой серии экспериментов было выявлено следующее: оптимальным режимом размола является режим при объеме 12 литров, так как при данном объеме можно добиться лучшей фибрillationии волокна. При размоле со стандартной концентрацией 1,57 % можно уменьшить объем суспензии ВПФ с 23 до 12 литров с получением аналогичных характеристик волокна.

Во второй серии экспериментов размол проводился с выбранным оптимальным объемом – 12 литров – и с разными концентрациями: 0,6; 0,8; 1,2; 1,57 %.

Размол проводился аналогично в течение 25 минут с отбором проб через каждые 5 минут. Результаты размола по второму направлению исследований представлены на рисунках 6-9.

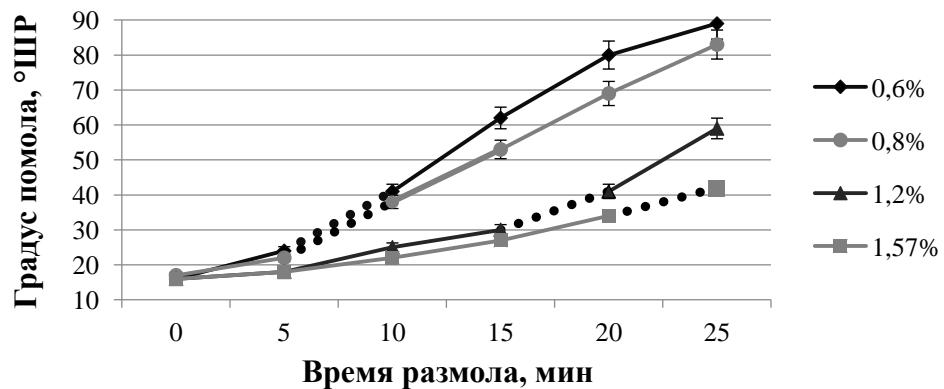


Рисунок 1 – Изменение градуса помола СФА в ходе размола образцов объемом 12 литров с разными концентрациями

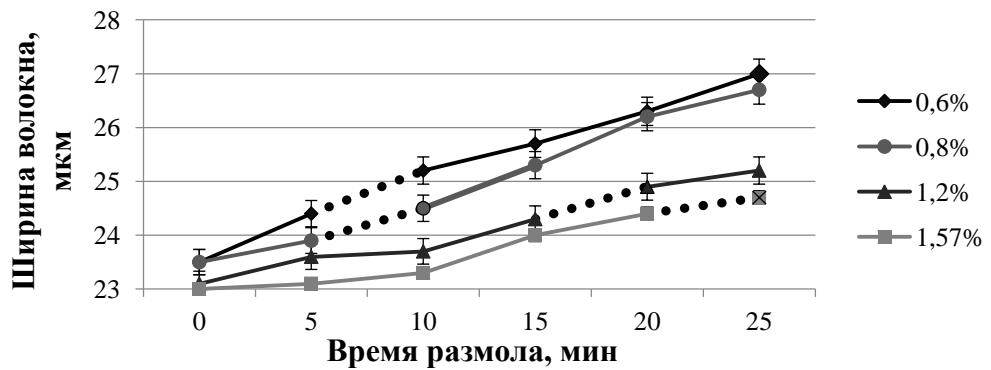


Рисунок 2 – Изменение ширины волокна СФА в ходе размоля образцов объемом 12 литров с разными концентрациями

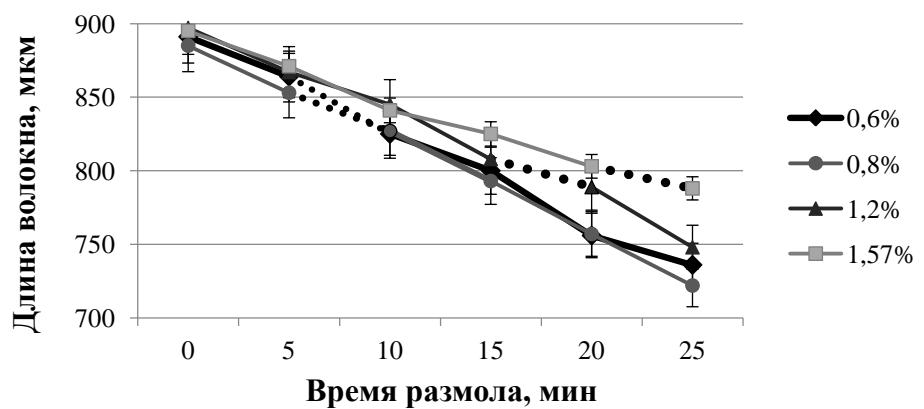


Рисунок 3 – Изменение длины волокна СФА в ходе размоля образцов объемом 12 литров с разными концентрациями

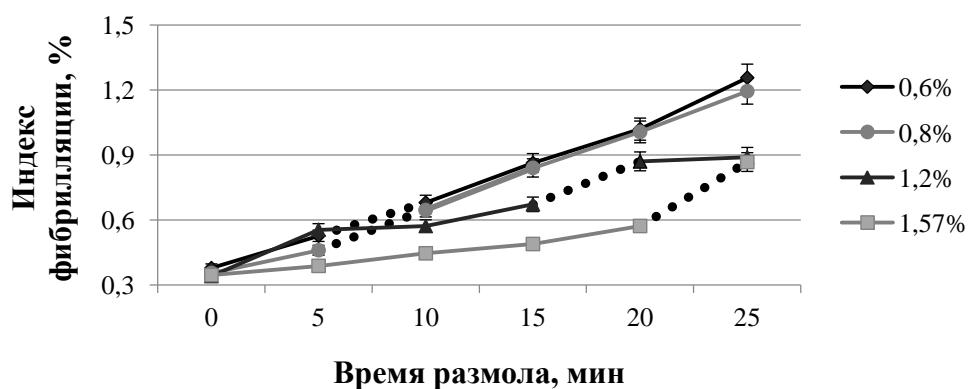


Рисунок 4 – Изменение количества мелочи СФА в ходе размоля образцов объемом 12 литров с разными концентрациями

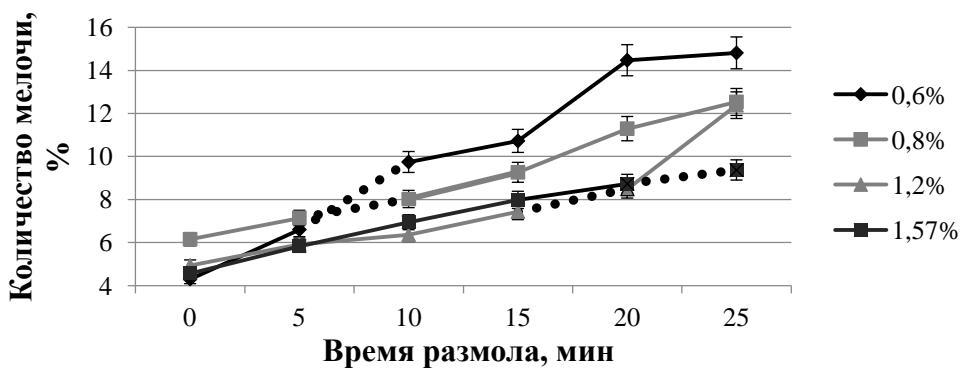


Рисунок 5 – Изменение индекса фибрillationи волокон СФА в ходе размоля образцов объемом 12 литров с разными концентрациями

В результате второй серии экспериментов было выявлено, что для проведения размоля беленой лиственной сульфатной целлюлозы на ролле Валлея при разной концентрации, но с постоянным объемом, оптимальным режимом размоля с достижением наилучших характеристик волокна является режим при концентрации волокнистой массы 1,2 %. При размоле с этой концентрацией происходит увеличение ширины волокна на 1 % и индекса фибрillationи на 4%, в сравнении с размоловом при концентрации 1,57 %. Так же в процессе размоля с концентрацией 1,2 % образуется меньшее количество мелочи.

При анализе полученных в ходе исследования данных была переработана методика размоля на ролле Валлея беленой лиственной целлюлозы, позволяющая снизить количество используемого волокнистого полуфабриката и воды с получением аналогичных морфологических характеристик волокна.

Проведенные исследования показали, что возможно снизить объем волокнистой суспензии при размоле с 23 до 12 литров и использовать концентрацию 1,2 %, при этом достигаются наилучшие характеристики волокна по индексу фибрillationи.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 14363.4-89 (ИСО 5264-3-79, ИСО 5269-2-80). Целлюлоза. Метод подготовки проб к физико-механическим испытаниям. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 14 с.
2. Иванов С.Н. Технология бумаги. Изд. 3-е. 2006. – 606 с.
3. Фляте Д. М. Технология бумаги. Учебник для вузов. – М.: Лесн. Пром-сть, 1988. – 440 с.

УДК 676.22

Е.П. Шишаков, ст. науч. сотр., канд. техн. наук
В.В. Коваль, асс., магистр техн. наук
Н.В. Черная, проф., д-р техн. наук
В.Л. Флейшер, доц., канд. техн. наук
eshishakov@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КАТИОНИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ

Крахмал является одним из самых распространенных природных соединений. Он содержится во многих растениях. Промышленным источником получения крахмалов служат зерно злаковых растений, а также клубни растений. Основными культурами являются: картофель, кукуруза, рис, сорго, пшеница и некоторые другие.

Природные (нативные) крахмалы отличаются степенью полимеризации и характером связей α -D-глюкопиранозных единиц. Полисахариды крахмала делятся на две главные фракции: амилозу и амилопектин. Амилоза – линейный полимер со средней молекулярной массой 30–160 тыс. единиц. Амилопектин – разветвленный полисахарид со средней массой 100 тыс. – 10 млн. единиц.

Относительное содержание амилозы и амилопектина в нативном крахмале зависит от вида растений, условий их выращивания, а также от сортовых особенностей. В среднем нативный крахмал содержит 15–25% амилозы и 75–85% амилопектина. Физические и химические свойства фракций крахмала отличаются.

Природный крахмал наряду с положительными свойствами имеет и некоторые отрицательные. Для улучшения потребительских свойств проводят модификацию крахмала. Предложены разнообразные способы модификации крахмала: гидролиз, окисление, химическая модификация.

Катионированные крахмалы – модифицированные природные крахмалы, содержащие амино- или амидогруппы. В качестве катионирующих агентов предложены различные реагенты: акриламид, 5,6-эпокси-1- trimетиламмоний-3-оксагексан, полидиметилдиаллиламмонийхлорид, аминоальдегидные олигомеры, trimетиламмоний хлорид и другие реагенты. Наибольшее применение находят низкомолекулярные реагенты, содержащие четвертичный атом азота: 3-хлор-2-гидроксипропилtrimетил-аммонийхлорид, 2,3-эпоксипропилtrimетиламмонийхлорид или глицидилпропилtrimетиламмонийхлорид.

Реакция катионирования протекает в щелочной среде, которая создается оксидом или гидроксидом щелочного или щелочноземельного металла (натрия, калия, кальция).

Элементарные звенья крахмала содержат от 1 (амилопектин) до 3 (амилоза) свободных гидроксильных групп, что определяет его способность вступать в химические реакции и присоединять азотсодержащие соединения.

Реакция катионирования проходит по схеме

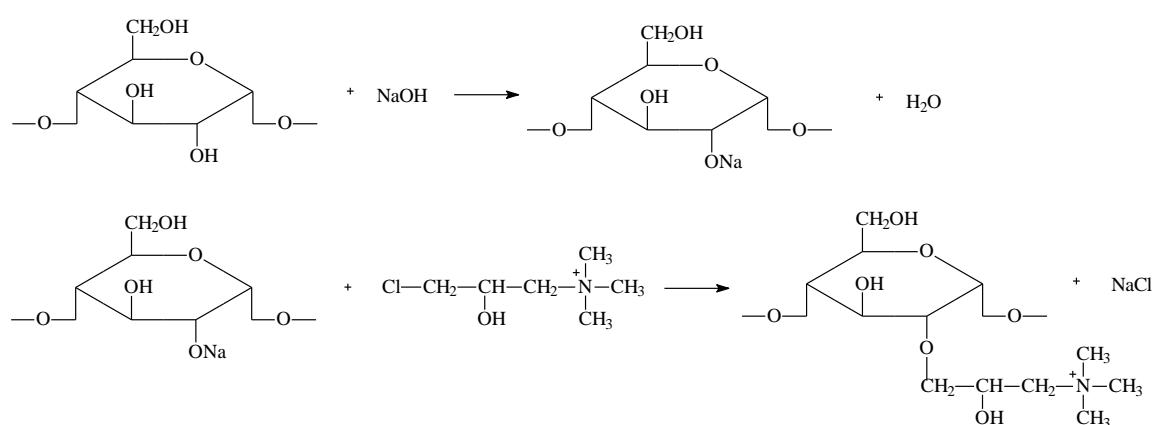


Рисунок 1 – Реакция катионирования крахмала

Максимально возможная степень замещения катионированного крахмала составляет 2,80–3,00. Степень замещения промышленных катионированных крахмалов составляет 0,03–0,07, т. е. на 100 элементарных звеньев приходится 3–7 катионных групп.

Наряду с основной реакцией катионирования протекает также и побочные реакции.

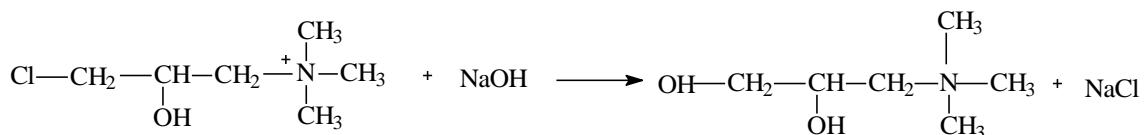


Рисунок 2 – Основная побочная реакция при катионировании

Протекание основных и побочных реакций приводит к увеличению влажности и зольности товарного продукта.

Технологический процесс катионирования можно проводить в суспензии или растворе «мокрым» способом и экструзионным «половсухим» и «сухим» способом. Полученный катионный крахмал содержит избыточную свободную щелочь, которую при необходимости нейтрализуют лимонной, уксусной или другой слабой кислотой.

Катионные крахмалы находят применение в строительстве, при очистке сточной и питьевой воды, при бурении скважин в нефте- и газодобыче. Наиболее эффективно применение катионных крахмалов в целлюлозно-бумажной промышленности.

В настоящее время на рынке ЕАЭС присутствуют катионные крахмалы ряда зарубежных и отечественных производителей («Hi-Cat», Франция; «ECA-CS», Швеция; «Mylbond-143», Голландия; «Б-140», РФ и др.).

С 2014 года производство катионированного крахмала марки «МК-1» организовано на ООО «Ютанол» (г. Могилев).

Катионный крахмал имеет положительный заряд макромолекулы, что обеспечивает его электростатическое взаимодействие и удержание на отрицательно заряженных волокнах целлюлозы. Для снижения водопоглощения бумаги применяют проклеивающие вещества: димеры алкилкетенов или канифольные клея, полученные на основе талловой или живичной канифоли. В качестве проклеивающих веществ также может использоваться талловое масло – побочный продукт сульфатной варки целлюлозы.

Большое разнообразие исходного сырья (кукурузный, картофельный и другие крахмалы), щелочного катализатора (NaOH , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.), реагентов и возможных наполнителей (аэросил, бентонит, тальк) предполагает возможность получения катионированных крахмалов с разными свойствами.

В настоящей работе изучены пять видов крахмалов: № 1 – импортный крахмал марки «Hi-Cat C323A» (Франция), № 2 – производитель ООО «Ютанол» (картофельный крахмал, катализатор – CaO), № 3 – ООО «Ютанол» (картофельный крахмал, катализатор – NaOH), № 4 – ООО «Ютанол» (кукурузный крахмал, катализатор – CaO , модификатор – аэросил), № 5 – ООО «Ютанол» (кукурузный крахмал, катализатор – NaOH , модификатор – аэросил).

Указанные крахмалы имели влажность 13,6–24,9% и зольность 2,1–4,9%. Для сравнения: влажность нативного картофельного крахмала 18–20%, кукурузного – 13–16%, зольность – 0,1–0,2%.

Различный состав катионных крахмалов определяет и различные технологические свойства этих крахмалов: вязкость, кислотность, адсорбционную способность.

При выборе наилучших видов крахмалов было предложено три варианта введения крахмала в волокнистую суспензию.

Результаты введения крахмала в волокнистую суспензию по различным вариантам представлены на рисунках 3 и 4.

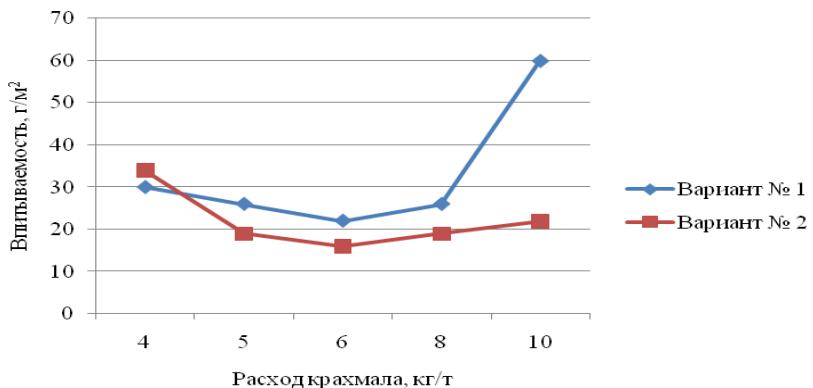


Рисунок 3 – Влияние расхода крахмала на впитываемость бумаги

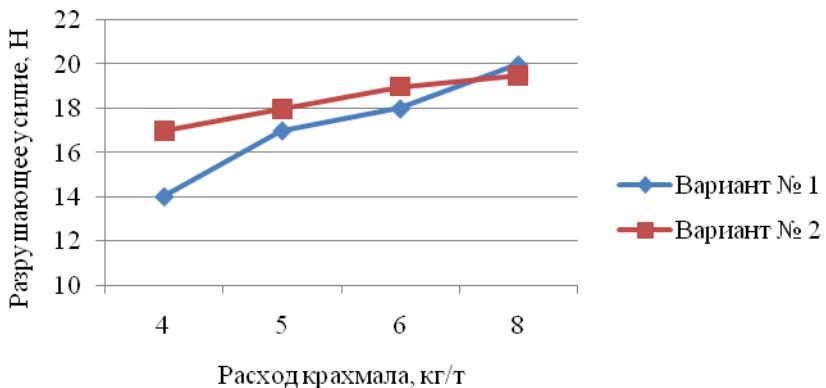


Рисунок 4 – Влияние расхода крахмала на разрушающее усилие бумаги

На основе полученных результатов можно заключить, что лучшими свойствами обладает крахмал № 4. Этот вариант в дальнейшем был предложен для промышленного производства.

Катионный крахмал отлично стабилизирует проклеивающие дисперсии на основе димеровалкилкетенов, живичной, талловой и модифицированной канифоли и таллового масла. Весьма перспективным проклеивающим реагентом является частично омыленное талловое масло, стабилизированное катионным крахмалом.

Промышленные испытания новых видов катионированных крахмалов, изготовленных на промышленном оборудовании ОАО «Ютанол», проводились на ОАО «Бумажная фабрика «Спартак» (г. Шклов, Могилевская обл.) в 2017 – 2018 гг.

За весь период испытаний выпущено 1200 т бумаги. Средний расход крахмала составил 6,0 кг на 1 тонну бумаги, клея АКД – 4,0 кг/т.

За время испытаний достигнуто снижение расхода катионного крахмала на 22 % от установленной нормы и клея АКД на 20 % от ус-

тановленной нормы без снижения качества бумаги. Произведенная бумага полностью соответствовала требованиям ГОСТ 7377-85 марка Б-2 и Б-1.

Таким образом, катионный крахмал, производимый в Республике Беларусь, полностью удовлетворяет требованиям технологии бумаги. По своим потребительским свойствам катионный крахмал марки АК-1 превосходит импортные аналоги.

Использование катионированных крахмалов позволяет повысить прочностные показатели на 15–25% при расходе крахмала 5–8 кг/т бумаги. Дальнейшее увеличение дозировки крахмала практически не приводит к повышению прочностных показателей бумаги. При этом резко возрастает загрязненность сточных вод.

Авторами настоящей работы предложено использовать в качестве упрочняющей добавки катионированные полимеры: поливиниловый спирт (ПВС) и сополимер акриламида и акрилата натрия (САА и АН). Катионирование поливинилового спирта проходит по схеме

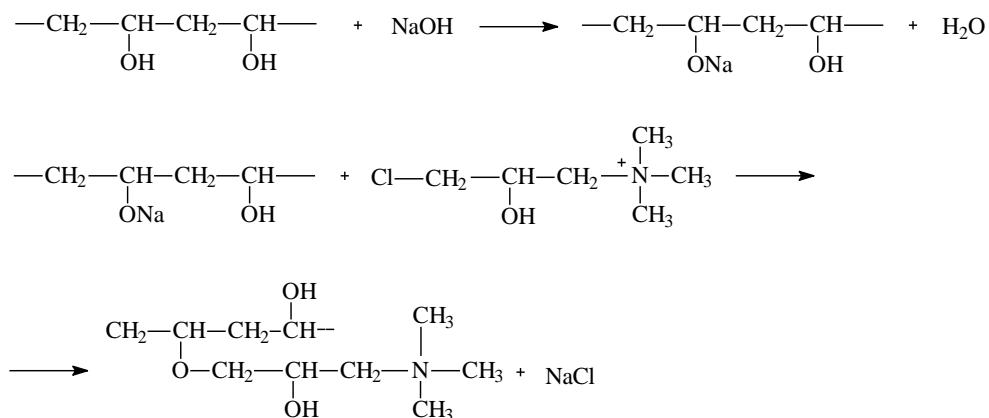


Рисунок 5 – Реакция катионирования ПВС

Испытания названных катионированных полимеров в лабораторных условиях показали, что их дозировка в количестве 4–8 кг/т бумаги позволяет повысить прочностные показатели бумаги на 40–50%, что в 1,5–2 раза выше, чем при использовании природного полимера – крахмала. Таким образом, новые реагенты могут оказаться перспективными при производстве высококачественных видов бумаги из макулатурного сырья.

Х. М. Кхоя, аспирант, А.А. Масленникова
Е.О. Окулова, Я.В. Казаков, доц., д-р техн. наук
hoangminhhoa.vfu@gmail.com, j.kazakov@narfu.ru
(САФУ, г. Архангельск, Россия)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ БАМБУКА

Одной из основных тенденций в целлюлозно-бумажном производстве (ЦБП) является использование экономически выгодных волокнистых полуфабрикатов. Бамбук является самым быстрорастущим растением на земле, его химический состав подходит для использования в ЦБП, а качество изготавляемой из него бумаги достаточно хорошее.

В настоящее время в мировом производстве целлюлозы из бамбука потребляется около 7 – 8 млн. тонн сырого бамбука [1]. В том числе в Китае потребляется 1,6 – 1,8 млн. тонн, в Индии – более 1,6 млн. тонн бамбуковых растений ежегодно [2].

Бамбук представляет собой высокоствольный древовидный злак, довольно быстро развивающийся. Для изучения нами был взят бамбук *Bambusa blumeana*, рис.1,а, некоторые характеристики представлены в таблице 1 [3]. Свойства бамбукового стебля определяются его анатомической структурой, он состоит из нескольких десятков междоузлий, разделенных сплошными перегородками. В процентном соотношении стебель состоит из около 50 % клеток паренхимы, 40 % волокон и 10 % проводящей ткани. Поперечный разрез стебля бамбука, показывает, что стенка состоит из трех слоев: наружного, среднего и внутреннего. Наружный покровный слой содержит ряд клеток, вытянутых по окружности стебля и имеющих довольно толстые стенки. Снаружи этот слой покрыт восковым налетом. Внутренний слой имеет один-два ряда также вытянутых по окружности стебля клеток со сравнительно тонкими стенками. Самый толстый, средний слой состоит из паренхимных клеток, среди которых разбросаны сосудисто-волокнистые пучки, имеющие на поперечном разрезе вид ромбов темного цвета. Процент волокон заметно выше во внешней трети среза и в верхней части стебля, что способствует его превосходной гибкости, ксилема и флоэма расположены в сосудистых пучках и окружены паренхимой [1].

Исследованная древесина была доставлена в виде брусков длиной 20–23 см и толщиной 1,5–2,0 см, рис.1,б. Образцы были подвергнуты окорке и поперечной распиловке на бруски длиной 2,5 см. Затем, полученные бруски были вручную порублены на щепки толщи-

ной не более 5 мм, рис.1,*в*. Таким образом, была получена щепа, используемая в дальнейшем для лабораторной варки целлюлозы. Опилки, полученные от поперечной распиловки древесины, были просушены и отсортированы на сите с перфорацией 0,25 мм, после чего использованы для изучения химического состава древесины.

Таблица 1 – Характеристики бамбука *Bambusa blumeana*

Параметр	Значение
Высота, м	15–25
Диаметр, см	8–15
Привычка к росту	Плотными скоплениями
Климат	Тропический – Субтропический
Выносливость, °С	–1
Происхождение	Индонезия, Малайзия



a – растения; *б* – окоренные бруски древесины; *в* – щепа

Рисунок 1 – Бамбук *Bambusa blumeana*

В табл. 2 представлены результаты химического анализа древесины бамбука в сравнении с литературными данными по хвойным и лиственным породам. Древесина бамбука *Bambusa blumeana* имеет более низкое содержание целлюлозы, чем в хвойных и лиственных породах, по содержанию лигнина ближе к данным по хвойной древесине, имеет повышенное содержание водорастворимых веществ и повышенную зольность. Содержание пентозанов находится на промежуточном уровне. Таким образом, можно утверждать, что бамбук, по

своему химическому составу подходит для использования в целлюлозно-бумажной промышленности, однако, как сырье, имеет свои особенности и требует особого подхода.

Таблица 2 – Химический состав древесного сырья *Bambusa blumeana*

Показатель	Значение, % от абсолютно сухой древесины		
	Бамбук	Береза [4]	Сосна обыкновенная [4]
Содержание целлюлозы	45,3	50,0	52,0
Содержание лигнина	26,8	19,5	28,0
Содержание веществ, растворимых в горячей воде	8,6	1,8	1,1
Содержание веществ, экстрагируемых органическими растворителями	1,01	2,70 – 3,70	4,00 – 6,00
Содержание пентозанов, %	16,2	25,0	8,0
Зольность	1,35	0,35	0,28

Варку целлюлозы проводили на автоклавной системе CAS 420 одновременно в четырех автоклавах, две пробы бамбука и, для сравнения, две пробы смешанной лиственной древесины (береза и осина в соотношении 50:50). Условия варки: гидромодуль 3, содержание активной щелочи в белом щелоке 100,5 г/л; расход активной щелочи на варку 17 %; температура варки 160 °C. Результаты варки древесины бамбука и лиственной древесины представлены в табл.3.

Таблица 3 – Результаты сульфатной варки лиственной древесины и древесины бамбука

Параметр	Лиственная древесина		Древесина бамбука	
	образец №1	образец №2	образец №1	образец №2
Содержание сухих веществ в черном щелоке, г/л	189,5	185,2	221,8	194,2
Содержание активной щелочи в черном щелоке, г/л в ед. Na_2O	18,29	18,29	22,78	19,50
Число Каппа целлюлозы	23,9	26,43	38,24	34,88
Выход непровара, %	0,39	0,63	1,91	2,42
Выход, %	54,5	53,9	39,5	39,4
Общий выход, %	54,9	54,5	41,4	41,8

Особенности химического состава, в частности, повышенное содержание водорастворимых веществ, приводят к пониженному выходу целлюлозы из бамбука и повышенному числу каппа целлюлозы по сравнению с лиственными породами. Повышенное содержание

лигнина в древесине бамбука способствует повышению содержания сухих веществ в черном щелоке.

Химический состав небеленой целлюлозы из бамбука представлен в табл. 4. Отмечается достаточно высокое содержание лигнина, высокое содержание пентозанов. Содержание экстрактивных веществ не выделяется из традиционных значений и практически соответствует содержанию в древесине (с учетом потери массы при варке). Зольность примерно в 2–3 раза выше, чем при варке из традиционных лиственных и хвойных пород древесины.

Таблица 4 – Химический состав целлюлозы из бамбука

Показатель	Значение, % от абсолютно сухой целлюлозы	
	Проба №1	Проба №2
Содержание лигнина, %	4,39	3,34
Содержание пентозанов, %	15,7	18,7
Содержание веществ, экстрагируемых органическими растворителями, %	1,00	1,00
Зольность, %	1,29	0,95

Выводы по работе:

1. Результаты химического анализа древесины бамбука показали, что содержание целлюлозы в ней составляет – 45,3 %, лигнина – 26,8 %, веществ экстрагируемых горячей водой – 8,61 %, веществ, экстрагируемых органическими растворителями – 1,01 %, зольность – 1,35 %. Таким образом, при наличии отличий в содержании всех основных компонентов, от лиственной и хвойной древесины, данное сырье имеет потенциал для получения из нее технической целлюлозы.

2. Варка бамбука сульфатным способом по режиму, характерному для варки лиственной целлюлозы, показала возможность получения полуфабриката с выходом 39,5 % и числом каппа 35 ед. Результаты варок бамбука отличаются от варок лиственной целлюлозы по ряду параметров. Содержание сухих веществ в черном щелоке после варки бамбука заметно выше, чем в черном щелоке после варки лиственной древесины. Так же, в целлюлозе бамбука значительно выше содержание остаточного лигнина, большее содержание непровара, выход целлюлозы меньше.

Таким образом, можно утверждать, что бамбук по своему химическому составу подходит для использования как сырье в целлюлозно-бумажной промышленности, но имеет свои особенности и требует особого подхода.

Работа выполнена на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России.

ЛИТЕРАТУРА

1. Esther Titilayo Akinlabi. Bamboo The Multipurpose Plant / Esther Titilayo Akinlabi, Kwame Anane-Fenin, Damenortey Richard Akwada. Springer International Publishing AG, 2017.
2. РАО БУМПРОМ. Китайская целлюлозно-бумажная промышленность тенденции и перспективы [Electronic resource]. – Режим доступа: <https://www.derevo.info/content/detail/676>. Загл. с экрана.
3. Guadua Bamboo [Electronic resource]. – Режим доступа: <https://www.guaduabamboo.com/>, 2018.
4. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. В 3 т. Т. I. Сырьё и производство полуфабрикатов. Ч. 1. Производство полуфабрикатов. – СПб.: Изд-во ГЛТА, 2002. – 432 с.

УДК 678.017.67

Т.В. Соловьева, проф., д-р техн. наук

С.И. Шпак доц., канд. техн. наук

Е.В. Дубоделова, ст. препод., канд. техн. наук

В.А. Свистунова, мл. науч. сотр.

(БГТУ, г. Минск, Беларусь)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

В Республике Беларусь древесная масса в виде термомеханической (ТММ) уже успешно используется в производстве газетной бумаги на РУП «Завод газетной бумаги» (г. Шклов), где в качестве исходной древесной породы принята сортовая древесина ели. Однако ее широкое использование в этом направлении сдерживает возникновение дефицита елового древесного сырья, которое становится все более дорогостоящим.

Решением названной проблемы может стать использование в качестве сырья для получения ТММ древесины других хвойных пород, в первую очередь древесину сосны, которая в больших объемах произрастает по всей территории Республики Беларусь.

Анализ литературных источников в направлениях характеристики применяемых хвойных пород древесины для получения ТММ показал, что древесина сосны, по сравнению с древесиной ели, имеет характерные негативные особенности, которые предопределяют необ-

ходимость проведения специальных предварительных исследований в лабораторных условиях.

При этом нужно иметь в виду, что древесина ели имеет трахеиды (основные механические волокна) с малыми, по сравнению с древесиной сосны, толщиной и диаметром, и с высокой гибкостью, сравнительно легкой фибролитической обработке. Это обеспечивает волокнам повышенную прочность, необходимую при получении бумаги из ТММ. Смолистых веществ в древесине ели значительно меньше, чем в древесине сосны.

Однако, древесина сосны содержит повышенное количество целлюлозы, меньше лигнина и гемицеллюлоз. И именно эта древесная порода в настоящее время привлекает внимание зарубежной практики при получении ТММ.

Целесообразно использование сосны в производстве ТММ и в нашей Республике, однако обоснованных рекомендаций в этом направлении пока нет. Поэтому были проведены специальные исследования в лабораторных условиях кафедры ХПД.

Для проведения исследований в лабораторных условиях кафедры ХПД были использованы образцы, полученные на предприятии РУП «Завод газетной» в форме отпиленных от балансов шайб. Эти образцы были измельчены до «спичек» и именно в таком виде были подвергнуты термогидролитической обработке в лабораторном автоклаве с имитацией гидротермической обработки, принятой в промышленных условиях. «Спички» из древесных пород помещались в автоклав в сетчатых стаканах и выдерживались в атмосфере насыщенного пара при давлении порядка 0,6 МПа.

После проведения термогидролитической обработки «спички» первоначально подвергали размолу на центробежном размалывающем аппарате (ЦРА). Вторую ступень размола проводили с использованием лабораторного размалывающего комплекса ЛКР-1, который состоит из гидроразбивателя ЛГ-3 и дисковой мельницы НДМ-3.

При проведении исследований ТММ использовали действующие стандартизованные методики, проводили статистическую обработку полученных данных.

Влияние древесины сосны на степень помола ТММ в лабораторных условиях кафедры ХПД исследовали путем определения в °ШР массы в процессе размола в дисковой мельнице НДМ-3, входящей в состав комплекса ЛКР-1. Размол проводили по времени в диапазоне от 15 до 95 мин. Содержание древесины сосны в композиции с древесиной ели составляло 10, 30, 50%, при их совместном размоле. Результаты исследований приведены на рисунке 1.

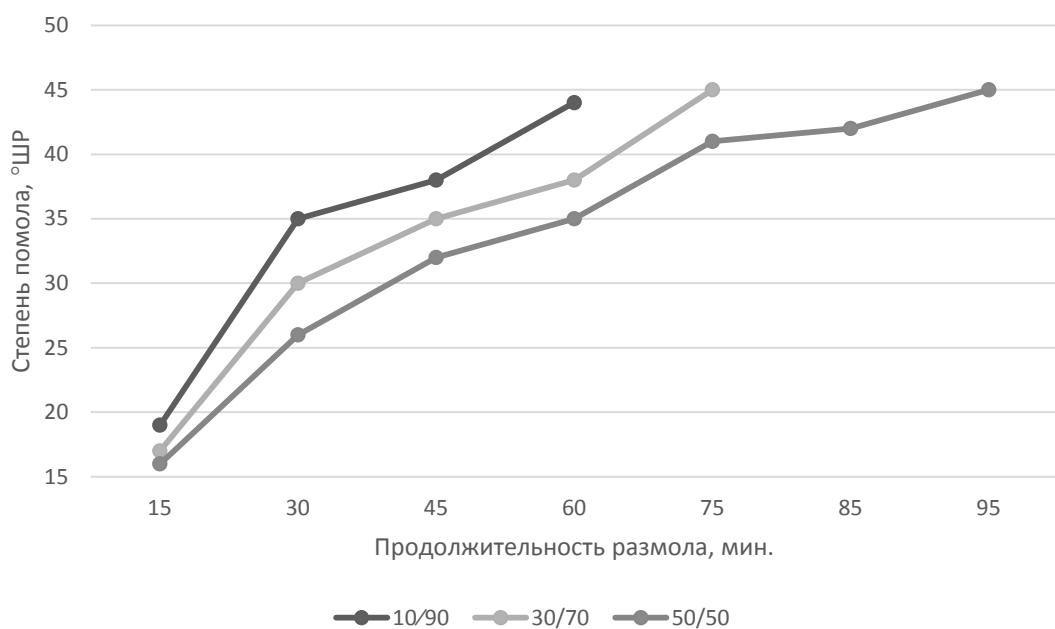


Рисунок 1 – Влияние соотношения древесных пород на степень помола ТММ

Для сравнения размалывали в аналогичных условиях и каждую из древесных пород в отдельности. Результаты приведены на рисунке 2.

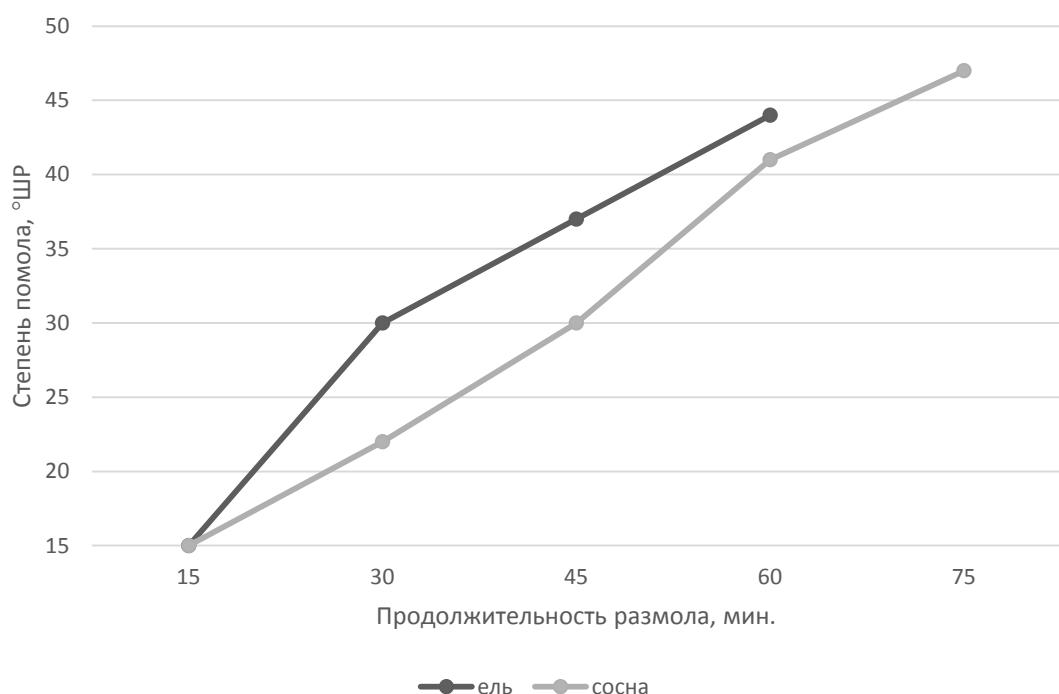


Рисунок 2 – Результаты размола монопород древесины

Из рисунка 1 видно, что с увеличением доли древесины сосны в композиции ТММ продолжительность размола до достижения заданной степени помола 45 °ШР существенно увеличивается, что особенно характерно для диапазона от 30/70 до 50/50. Данные на рис. 2 подтверждают вышесказанное мнение. Нельзя не заметить, что при размоле отдельных пород разница во времени размола, необходимом для достижения заданной степени помола, явно значительно меньше.

Результаты исследования фракционного состава полученной ТММ из композиции древесины ели и сосны в количестве 10, 30, 50 % показаны на рисунке 3.

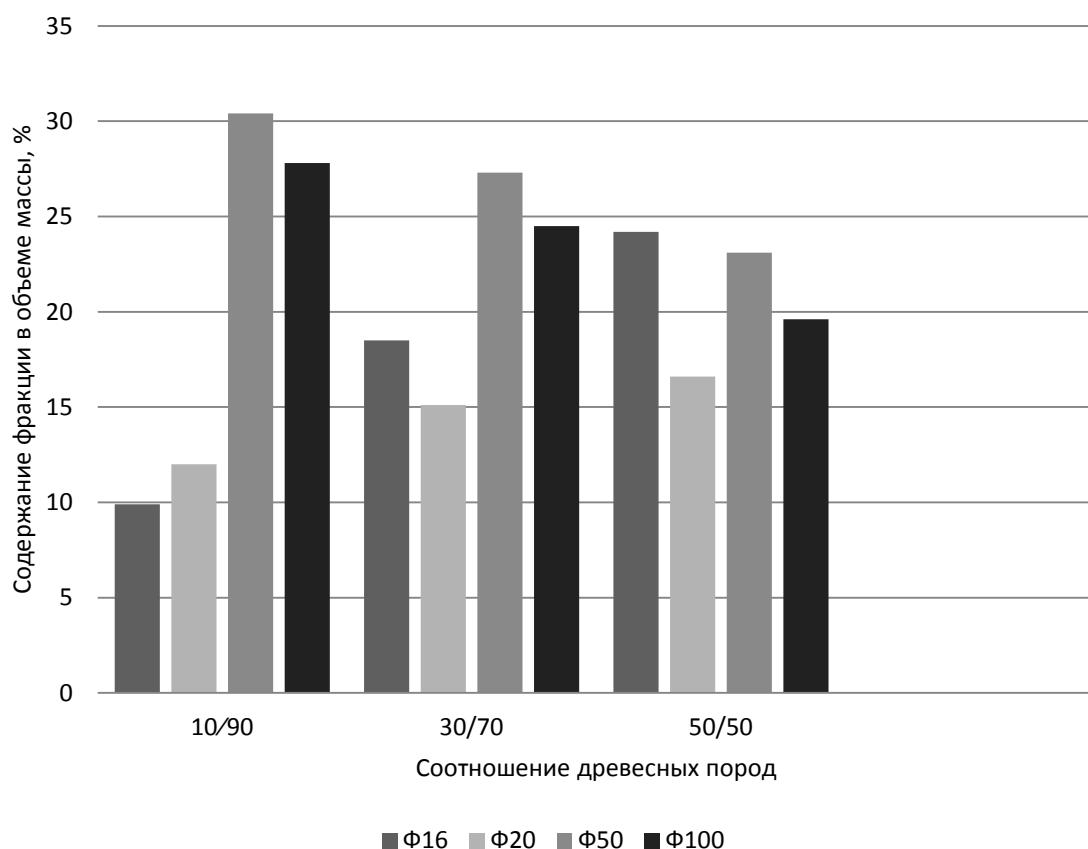


Рисунок 3 – Влияние соотношения древесных пород на фракционный состав ТММ

Из рисунка 3 видно что, с увеличением доли сосны в композиции с елью проявляется отчетливая закономерность увеличения доли длинноволокнистой фракции (Φ_{16}): если при соотношении пород 10/90 содержание этой фракции в ТММ было 9,9%, то для соотношения 50/50 оно составило 24,2%. Аналогичную закономерность проявляет и средневолокнистая фракция Φ_{20} (12 и 16,6%). Это вызывает уменьшение доли средневолокнистой (Φ_{50}) и мелкой (Φ_{100}) фракций соответственно с 30,4 до 23,1 и 27,8 до 19,6%.

Для определения содержания смолистых веществ брали навеску древесной щепы и древесной массы экстрагирование проводили спирто-толуоловой смесью (1 : 1) в течении 6 часов. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание смолянистых веществ в древесине ели и сосны

Стадия	Значение, %	
	Сосна	Ель
Исходная древесина в виде «спички»	3,38	1,59
Исходная древесина после пропарки	2,95	1,38
Конденсат от пропарки древесины	0,69	0,36
Полученная ТММ	2,03	0,92
Влага отжатая от ТММ	0,42	0,13

Как видно из таблицы 1, оба вида хвойной древесины, использованной при проведении исследований, содержали смолистые вещества, которых в сосне было более чем в 2 раза больше чем в ели. В результате воздействия на древесину насыщенного пара при проведении термогидролитической обработки и образования при этом конденсата, содержание смолистых веществ в том и другом образце явно сократилось (вероятно, вследствии их удаления при конденсировании пара). Это подтверждают данные непосредственно проведенного анализа жидкой фазы, образовавшейся в автоклаве после пропарки «спичек». В полученной из пропаренной и размолотой древесины ТММ тоже снизилось количество смолистых веществ, но в сравнительно меньшей степени. Их небольшая часть тоже перешла в воды, отжатые от массы.

Таким образом, ТММ, полученная из обеих пород древесины без ее отбелки, содержала сравнительно много смолистых веществ.

Это подтвердило целесообразность проведения работ в направлении снижения смолистости древесины при получении ТММ, содержащей сосну.

Н.В. Черная, проф., д-р техн. наук
В.Л. Флейшер, доц., канд. техн. наук
Е.П. Шишаков, с.н.с., канд. техн. наук
М.В. Андрюхова, мл. науч. сотр., О.А. Мисюров, соискатель
m_and_arina@mail.ru (БГТУ, г. Минск, Беларусь)

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ГИДРОФОБНОСТИ И ПРОЧНОСТИ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ПАРТИЙ БУМАГИ И КАРТОНА

Производство широкого ассортимента бумаги и картона с требуемым комплексом свойств основано на обязательном применении функциональных веществ [1], придающих выпускаемой продукции гидрофобность и прочность. Гидрофобность производимой продукции характеризуют впитываемостью воды при одностороннем смачивании поверхности бумаги (картона) водой (далее – впитываемость), а прочность – разрушающим усилием в сухом и во влажном состояниях, удельным сопротивлением разрыву в машинном направлении и другими показателями. Для достижения требуемой гидрофобности и прочности применяют функциональные химические вещества (полимерные соединения). Технология применения и их расходы зависят от вида перерабатываемых волокнистых полуфабрикатов и требований, предъявляемых к качеству готовой продукции.

На отечественных и зарубежных предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности перерабатывают различные виды первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов. С одной стороны, технология получения из них волокнистых суспензий является классической и включает процессы диспергирования (стадия роспуска) и фибрillирования (стадия размола). С другой стороны, на каждом предприятии имеются свои особенности, обусловленные конструктивными особенностями применяемого оборудования на каждой стадии производственного цикла. Вместе с тем в настоящее время во всем мире наблюдается общая тенденция, связанная с сокращением объемов переработки дорогих и дефицитных первичных волокнистых полуфабрикатов за счет вовлечения в производство более дешевых и доступных вторичных волокнистых полуфабрикатов. Производство макулатурных видов бумаги и картона вынуждает предприятия увеличивать расходы проклеивающих (особенно синтетических) и упрочняющих веществ на 10–20% и более.

Нерешенной актуальной проблемой является проблема стабилизации гидрофобности и прочности макулатурных видов бумаги и кар-

тона с момента их производства до переработки в продукцию целевого назначения, включая сроки завершения их использования. Особенно заметно эта проблема проявляется для бумаги для гофрирования и картона-основы для плоских слоев гофрированного картона, а также для изготовленных из них различных видов гофрированного картона.

Для придания бумаге и картону требуемой гидрофобности применяют различные проклеивающие вещества [2]: а) на канифольной основе (высокосмоляные или нейтральные в виде гидродисперсий модифицированной канифоли (ГМК)) с дополнительным введением в бумажные массы необходимых количеств электролитов; б) синтетические на основе димеров алкилкетенов (Fennosize KD 225 YP, AKD KV 150 HP и др.) без дополнительного использования электролитов.

В первом случае (а) в бумажных массах образуются проклеивающие комплексы, отличающиеся физико-химическими (структурой, электрохимическим потенциалом, дисперсностью) и, следовательно, проклеивающими свойствами. Эффективность применения ГМК основана сначала на коллоидно-химических взаимодействиях частиц дисперсной фазы с положительно заряженными гидроксосоединениями алюминия $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, а затем на последующем электростатическом взаимодействии образовавшихся проклеивающих комплексов (электронейтральных или положительно заряженных, крупнодисперсных или мелкодисперсных) с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) волокон. Гидрофобизирующий эффект проявляется в сушильной части бумаго- и картоноделательной машины, когда при температуре 110–125°C происходит спекание и плавление проклеивающих комплексов с образованием на поверхности волокон гидрофобной пленки, равномерность и толщина которой зависит от физико-химических свойств применяемых веществ и режимов проклейки (гомокоагуляция, гетероадагуляция или промежуточный режим).

Во втором случае (б) бумага и картон приобретают гидрофобность благодаря присутствию на поверхности волокон бета-кетоэфиров, образовавшихся в сушильной части бумаго- и картоноделательной машины при температуре 125–135°C. Они представляют собой продукты химического взаимодействия, протекающего между димерами алкилкетенов (в товарных продуктах различных производителей присутствуют частицы дисперсной фазы, отличающиеся физико-химическими свойствами) и отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) волокон. Количество образовавшихся бета-кетоэфиров, влияющих на степень гидрофобности бумаги и картона, зависит от трех основных технологических факто-

ров, к числу которых относятся: 1) реакционная способность молекул димеров алкилкетенов; 2) степень фибрillирования волокон и количество «открытых» («свободных») гидроксильных групп; 3) температурный режим сушки и термообработки бумаги и картона; важно, чтобы из 35–80 работающих сушильных цилиндров часть из них (от 4 до 8 цилиндров в конце второй сушильной группы) имели температуру 125–135°C. Именно при этой температуре образуются бета-кетоэфиры [3].

Однако в структуре макулатурных видов бумаги и картона плотность присутствующих бета-кетоэфиров является неравномерной. Поэтому при хранении бумаги и картона, обладающих гигроскопичностью, происходит частичное разрушение бета-кетоэфиров за счет протекающего процесса гидролиза, что приводит к ухудшению их гидрофобности. Это негативное явление особенно заметно проявляется в технологии макулатурных видов бумаги, для гидрофобизации которых использованы димеры алкилкетенов.

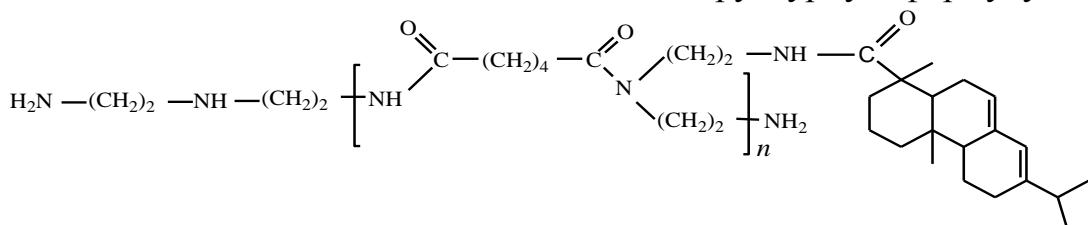
Принимая во внимание процессы и явления, протекающие в бумажных массах и в структуре бумаги и картона, при использовании проклеивающих веществ (канифольных и синтетических) можно сделать вывод о том, что в процессе гидрофобизации участвуют (полностью или частично) гидроксильные группы волокон. «Не использованные» группы участвуют в формировании межволоконных сил связи и, следовательно, оказывают доминирующее влияние на прочность бумаги и картона. Следовательно, процессы гидрофобизации и упрочнения являются конкурирующими. Необходимость применения упрочняющих веществ не вызывает сомнений.

Для упрочнения kleевых видов бумаги и картона применяют различные полимерные соединения. Серийное их многотоннажное производство организовано в Финляндии (компанией «Kemira Oyj»), России (ООО «СКИФ Специал Кемикалз») и других европейских странах. В Республике Беларусь и за рубежом используют Hi-Cat, Floures 150, Floures 130, Neitrostrenght PA 13 и др. Они отличаются структурой, степенью полимеризации и, следовательно, физико-химическими свойствами. Общим для этих соединений является присутствие в полимерной цепи азотсодержащих групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}-$, способствующих образованию дополнительных межволоконных связей. Количество этих групп и равномерность распределения их в полимерной цепи зависят от технологии получения конкретных упрочняющих соединений. Применение этих видов веществ Производителем позволяет, с одной стороны, компенсировать потерю прочности у kleевых видов бумаги и картона и максимально приблизить ее к пер-

воначальной прочности (без проклейки) и, с другой стороны, повысить их прочность по требованию Потребителя на 5–15% по сравнению с первоначальной прочностью.

К перспективным способам стабилизации гидрофобности и прочности бумаги и картона относится способ, основанный на замене традиционно используемых двух функциональных веществ (первое – гидрофобизирующее; второе – упрочняющее) на одно полимерное соединение с бифункциональными свойствами. Такое полимерное соединение впервые синтезировано на кафедре химической переработки древесины БГТУ в виде полиамидной смолы [4].

Полиамидная смола, полученная двухстадийной поликонденсацией в расплаве смоляных кислот талловой канифоли, адииновой кислоты и диэтилентриамина, оказывает на бумагу и картон гидрофобизирующее и упрочняющее действие благодаря наличию в ее структуре смоляных кислот $C_{19}H_{29}COOH$ и азотсодержащих групп $-NH_2$ и $-NH-$ соответственно. Полиамидная смола имела структурную формулу



Опытная партия полиамидной смолы выпущена в производственных условиях ЧУП «Промхимтехнологии» под торговой маркой ПроХим DUO по ТУ BY 1526670.005-2018.

Опытно-промышленные испытания полиамидной смолы «ПроХим DUO» проведены в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» (далее – Предприятие). Выбор этого Предприятия обусловлен тем, что на нем производятся бумага для гофрирования марки Б-2 (далее – бумага) с массоемкостью 80–125 г/м² (ТУ BY 100063724.051-2012) и картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (далее – картон) с массоемкостью 115–135 г/м² (ТУ BY 100063724.052-2012). Для их производства применяются разные импортные бинарные системы, состоящие из гидрофобизирующего вещества (димеры алкилкетенов в виде эмульсий АКД марок Flousize-200, Fennosize KD 225 YP или AKD KV 150 HP) и упрочняющего вещества (полимерные соединения марок Hi-Cat, Floures 150, Floures 130 или Neitrostrenght PA 13). Состав бинарных систем зависит от поставок ее отдельных компонентов из-за рубежа.

Опытно-промышленные партии бумаги и картона отличались структурой, массоемкостью M , $\text{г}/\text{м}^2$, а также составами как волокнистых суспензий по волокну, так и бинарных систем:

– бумага ($M = 80, 90, 100, 112$ и $125 \text{ г}/\text{м}^2$) являлась однослоиной; она была произведена из вторичного волокнистого полуфабриката – макулатуры марок МС-5Б и МС-6Б; бумажная масса содержала бинарные системы № 1 «Fennosize KD 225 YP + ПроХим DUO» или № 2 «AKD-KV-150 HP + ПроХим DUO»; расходы химических веществ составляли, $\text{кг}/\text{т}$ по абсолютно сухому веществу: в системе № 1 «(0,74...1,10) + (0,55...0,92)»; в системе № 2 «(0,64...0,98) + (0,55...0,92)»;

– картон ($M = 115, 125$ и $135 \text{ г}/\text{м}^2$) являлся двухслойным: верхний слой (покровный) изготавливали из первичного волокнистого полуфабриката – целлюлозы хвойной сульфатной беленой; нижний слой (основной) изготавливали из вторичного полуфабриката – макулатуры марок МС-5Б и МС-6Б; бумажная масса содержала бинарную систему № 1 «Fennosize KD 225 YP + ПроХим DUO», в которой расходы компонентов составляли «(1,60...1,76) + (0,65...0,68)».

Опытно-промышленные испытания показали, что при дозировании полиамидной смолы в бумажные массы (целлюлозные и макулатурные) технологических трудностей не возникало. Показано, что полиамидная смола «ПроХим DUO» обладает бифункциональными свойствами (первое – гидрофобизирующее, второе – упрочняющее), что позволило:

– при производстве каждой тонны бумаги снизить расход эмульсии АКД от 0,74...1,10 до 0,64...0,98 кг абс. сух. вещества, т. е. на 12–15%, и полностью заменить традиционно используемое упрочняющее вещество «Hi-Cat» (3,80 кг) на полиамидную смолу (0,55...0,92 кг);

– при производстве каждой тонны картона снизить расход эмульсии АКД от 1,82...1,92 до 1,60...1,76 кг абс. сух. вещества, т. е. на 8–12%, и полностью заменить «Hi-Cat» (3,80 кг) на полиамидную смолу (0,65...0,68 кг).

Для опытно-промышленных образцов бумаги и картона, отобранных с каждого тамбура, определены поверхностная впитываемость воды по ГОСТ 12605-97, разрушающее усилие в сухом состоянии и удельное сопротивление разрыву в машинном направлении по ГОСТ ИСО 1924-1-96, а также разрушающее усилие во влажном состоянии в машинном направлении по ГОСТ 13525.7. Через 21–23 сут хранения образцов бумаги и картона повторно определены их основные свойства. В табл. 1 и 2 представлены выборочные данные по некоторым тамбурам. Для остальных тамбуров показатели качества являлись идентичными и ста-

бильными. Установлено, что при хранении опытно-промышленных партий бумаги и картона на протяжении 21–23 сут их гидрофобность и прочность не ухудшаются, а, наоборот, улучшаются:

- для бумаги (табл. 1):
 - увеличивается разрушающее усилие во влажном состоянии от 2,6...4,9 до 2,7...6,0 Н, т. е. на 4–25%;
 - повышается удельное сопротивление разрыву от 4,3...7,9 до 5,1...8,4 кН/м, т. е. на 6–14%;
 - снижается впитываемость в среднем по двум сторонам от 41...47 до 36...42 г/м², что свидетельствует об улучшении гидрофобности на 11–12% и, следовательно, ее стабилизации;
- для картона (табл. 2):
 - повышается разрушающее усилие в сухом состоянии от 100...120 до 124...156 Н, т. е. на 24–30%;
 - возрастает разрушающее усилие во влажном состоянии от 7,2...8,0 до 7,4...8,4 Н, т. е. на 3–5%;
 - уменьшается впитываемость по верхней / нижней стороне от 24 / 40 до 13 / 20 г/м², что свидетельствует об улучшении гидрофобности в среднем в 2 раза и, следовательно, ее стабилизации.

Таблица 1 – Основные показатели качества опытно-промышленных партий бумаги, измеренные с тамбура (числитель) и через 21-23 сут хранения (знаменатель)

Номер тамбура	Массоемкость бумаги, г/м ²	Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н	Удельное сопротивление разрыву, кН/м	Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м ²
7761	80±5	2,6 2,7	4,3 5,1	41 38
7735	100±5	3,9 4,3	5,5 5,6	44 42
7757	112±6	4,4 4,7	6,0 7,3	47 36
7754	125±6	4,9 6,0	7,9 8,4	45 42

Отсутствие в опытно-промышленной партии бумаги и картона нежелательного эффекта «расклейки», довольно часто проявляющегося для kleеных видов бумаги и картона, полученных из традиционных бумажных масс с использованием в них импортных бинарных систем, повышает стабильность показателей качества произведенной продукции, что, в свою очередь, способствует повышению ее конкурентоспособности. Особенно актуальной эта проблема является в том случае, если белорусская продукция экспортируется в зарубежные страны.

Таблица 2 – Основные показатели качества опытно-промышленных партий картона, измеренные с тамбура (числитель) и через 21-23 сут хранения (знаменатель)

Номер тамбура	Массоемкость бумаги, г/м ²	Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н	Впитываемость по верхней / нижней стороне, г/м ²
7767	115±6	100 124	7,2 7,4	24 / 40 16 / 27
7771	125±7	100 132	7,0 7,2	30 / 48 22 / 39
7776	135±8	120 156	8,0 8,4	30 / 38 13 / 20

Проявившийся положительный эффект имеет, по нашему мнению, важное практическое значение для многих предприятий в целом и данного Предприятия в частности, когда для гидрофобизации бумаги и картона используют синтетические эмульсии АКД различных марок.

Таким образом, опытно-промышленные испытания, проведенные на предприятии, разработанной нами импортозамещающей технологии гидрофобизации и упрочнения бумаги для гофрирования марки Б-2 и картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ с использованием полиамидной смолы ПроХим DUO с бифункциональными свойствами, подтвердили результаты исследований, проведенных на кафедре химической переработки древесины БГТУ. Произведенные виды бумажной и картонной продукции обладают стабильными гидрофобными и прочностными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черная, Н.В. Технология производства бумаги и картона / Н.В. Черная, В.Л. Колесников, Н.В. Жолнерович. – Мн.: БГТУ, 2013.
2. Черная, Н.В. Теория и технология клеевых видов бумаги и картона (Монография) / Н.В. Черная. – Мн.: БГТУ, 2009.
3. Блинушова, О.И. Развитие теории механизма проклейки тест-лайнера димерами алкилкетена / О.И. Блинушова, Д.А. Дулькин, И.Н. Ковернинский // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 131–138.
4. Получение импортозамещающего азотсодержащего полимера с упрочняющим действием на макулатурные виды бумаги и картона / В.Л. Флейшер [и др.] // Материалы, технологии, инструменты, 2014. Т. 19, № 1. С. 87–89.

УДК 676.274

В.А. Плахин, Ю.В. Севастьянова
V.plahin@narfu.ru (САФУ, г. Архангельск, Россия)

ВЛИЯНИЕ ПОРОДНОГО СОСТАВА НА СВОЙСТВА ЛИСТВЕННОЙ ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЛЮТИНГА

Ключевые слова: бумага, картон, растительное сырьё, методы делигнификации, лигнин, целлюлоза, экстрактивные вещества, зола, бумагообразующие свойства.

Введение

Основным полуфабрикатом для производства флютинга является лиственная полуцеллюлоза. Основными породами для её производства в России являются берёза и осина. Данные породы существенно отличаются по структурному и морфологическому строению, что оказывает существенно влияние на скорость пропитки и варки, и как следствие, свойства полуфабриката и готовой продукции [1].

Целью данной работы является исследование влияния соотношения берёзы и осины на физико-механические показатели лабораторного флютинга.

Экспериментальная часть

Для достижения поставленной цели были поставлены и решались следующие задачи:

- 1) Получение лиственной полуцеллюлозы при различном соотношении пород берёзы и осины – 0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 100:0 в диапазоне числа каппа от 100 до 120 единиц;
- 2) Оценка результатов варки полуфабрикатов;
- 3) Изучение свойств образцов лабораторного флютинга полученных с различным соотношением исследуемых пород в сырье.

В ходе эксперимента были проведены варки полуцеллюлозы из технологической щепы на смеси из крепкого белого и зелёного щелоков отобранных в цехе ПЦ.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе эксперимента были получены данные о влиянии породного состава технологической щепы на выход лиственной полуцеллюлозы в диапазоне числа Кappa 100...110 единиц (таблица 1).

Влияние породного состава сырья и расходы щелочи на варку на характеристики лиственной ПЦ представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Влияние породного состава технологической щепы на выход лиственной ПЩ в диапазоне числа Каппа 100...110 единиц

Соотношение пород	Выход ПЦ, %				Непровар, %			
	Расход щелочи, %				Расход щелочи, %			
осина/береза	6,8	7,8	8,8	9,8	6,8	7,8	8,8	9,8
100/0	76,8	74,0	69,6	69,2	9,5	6,7	2,7	1,6
75/25	77,2	75,3	70,9	69,1	11,9	6,8	2,1	2,1
50/50	77,8	75,4	71,9	69,8	12,3	9,5	5,4	3,8
25/75	80,0	75,6	72,5	69,0	12,8	9,0	5,3	3,7
0/100	80,6	77,6	74,1	69,1	15,6	9,2	6,6	5,2

Окончание табл. 1

Соотношение пород	Число Каппа				Сухие вещ-ва, %			
	Расход щелочи, %				Расход щелочи, %			
осина/береза	6,8	7,8	8,8	9,8	6,8	7,8	8,8	9,8
100/0	105,2	102,8	100,6	97,4	63,5	82,3	93,8	109,4
75/25	108,7	104,9	104,8	103,6	64,7	78,1	91,8	107,7
50/50	109,8	107,9	107,1	106,8	66,1	74,7	90,4	105,6
25/75	113,7	111,0	109,7	109,0	65,7	71,2	87,0	103,3
0/100	118,0	115,5	113,2	110,4	65,0	68,0	85,8	100,3

Таблица 2 – Влияние породного состава сырья на характеристики лиственной ПЩ

Соотношение осина/береза	Показатели образцов		Прочностные показатели			
	Плотность отливки, г/см ³	Средняя толщина мкм	L, м	P, кПа	SCT, кН/м	RCT, Н
<i>расход общей щелочи 6,8 %</i>						
100/0	0,501	255	3410	195	2,87	190
75/25	0,496	250	3360	190	2,72	210
50/50	0,490	250	3355	185	2,65	195
25/75	0,485	245	3240	185	2,57	195
0/100	0,474	240	3070	180	2,56	195
<i>расход общей щелочи 7,8 %</i>						
100/0	0,56	225	4165	230	2,93	230
75/25	0,53	241	3900	235	3,05	235
50/50	0,503	240	3840	225	3,04	210
25/75	0,506	240	3870	225	3,23	200
0/100	0,508	235	3900	220	2,94	215
<i>расход общей щелочи 8,8 %</i>						
100/0	0,589	205	5275	325	3,38	255
75/25	0,578	205	5125	320	3,51	240
50/50	0,584	210	4720	315	3,35	240
25/75	0,598	215	4665	305	3,55	250
0/100	0,61	200	4315	305	3,53	250
<i>расход общей щелочи 9,8 %</i>						
100/0	0,574	215	5495	325	3,41	235
75/25	0,609	205	5370	305	3,58	245
50/50	0,542	230	4780	270	3,52	240
25/75	0,518	235	4370	250	3,16	245
0/100	0,528	225	4335	230	2,98	240

Окончание табл. 2

Соотношение осина/береза	Деформационные показатели				
	Жесткость при растяжении, кН/м	ТЭА, Дж/м ²	Напряжение, МПа	Деформация, %	E ₁ , МПа
<i>расход общей щелочи 6,8 %</i>					
100/0	505	20,3	14,9	1,13	1540
75/25	530	26,0	16,7	1,12	1540
50/50	505	26,6	16,7	1,11	1510
25/75	470	25,4	15,4	1,08	1490
0/100	510	26,1	16,8	0,97	1365
<i>расход общей щелочи 7,8 %</i>					
100/0	595	40,6	23,3	1,42	1780
75/25	545	42,4	20,7	1,37	1580
50/50	540	34,5	19,3	1,31	1535
25/75	545	34,3	19,6	1,26	1460
0/100	525	38,5	19,8	1,24	1445
<i>расход общей щелочи 8,8 %</i>					
100/0	635	74,8	26,0	1,63	1810
75/25	595	73,5	32,1	1,53	1775
50/50	560	66,8	25,6	1,51	1695
25/75	600	48,6	22,6	1,44	1650
0/100	565	63,9	22,9	1,30	1475
<i>расход общей щелочи 9,8 %</i>					
100/0	585	43,1	32,3	1,84	1975
75/25	645	65,2	31,0	1,83	1935
50/50	590	53,8	27,2	1,79	1665
25/75	560	48,7	25,8	1,76	1595
0/100	560	44,5	29,1	1,46	1500

Установлено, что максимальный выход полуцеллюлозы (80,6 %) достигнут при 100 % содержании берёзы и расходе щелочи 6,8 %, количество непровара при этом также максимально и составляет 15,6 %, данные рис. 1. Существенно выход полуфабриката отличается при низком расходе щелочи на варку, если расход щёлочи повысить до 9,8 %, то выход полуфабрикатов не зависит от породного состава древесины. Также повышение расхода щелочи существенно снижает количество непровара, но для сырья из древесины берёзы количество непровара все равно остаётся достаточно высоким – более 5%.

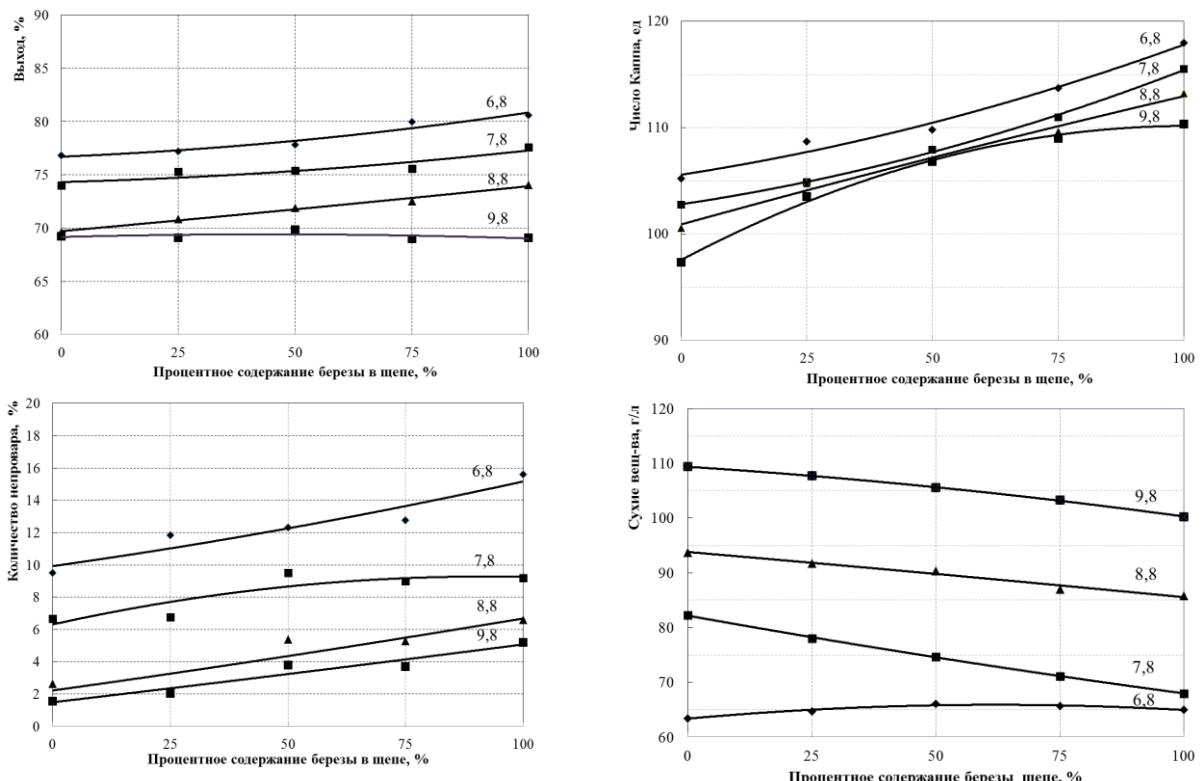


Рисунок 1 – Влияние породного состава сырья и расхода активной щелочи на выход лиственной ПЦ

На следующем этапе эксперимента для изучения свойств лабораторного флютинга были изготовлены образцы массой метра квадратного 125 грамм в соответствии с ГОСТ 14363.4-89.

Результаты исследования показали, что наибольшее значение разрывной длины – 5500 м имеют образцы, полученные при 100 % содержании осины в сырье и расходе активной щелочи равном 9,8 %, данные рис. 2.

Максимальное сопротивление продавливанию – 325 кПа достигается при 100 % содержании осины и расходе активной щелочи 8,8 % и 9,8 %.

Сопротивление сжатию кольца имеет наибольшее значение – 255 Н, при 100 % содержании берёзы и расходе активной щелочи 8,8 %.

Выводы

Данный этап эксперимента проведен на щепе, состоящей из фракций с ситами Ø 20 и 10 мм, что позволило получить полуфабрикат в заданном диапазоне числа Каппа 100...110 ед.

Выход лиственной полуцеллюлозы существенно зависит от расхода щелочи. При этом породный состав сырья практически не

влияет на выход полуфабриката при расходе общей щелочи 9,8 % и составляет 69,0 в среднем.

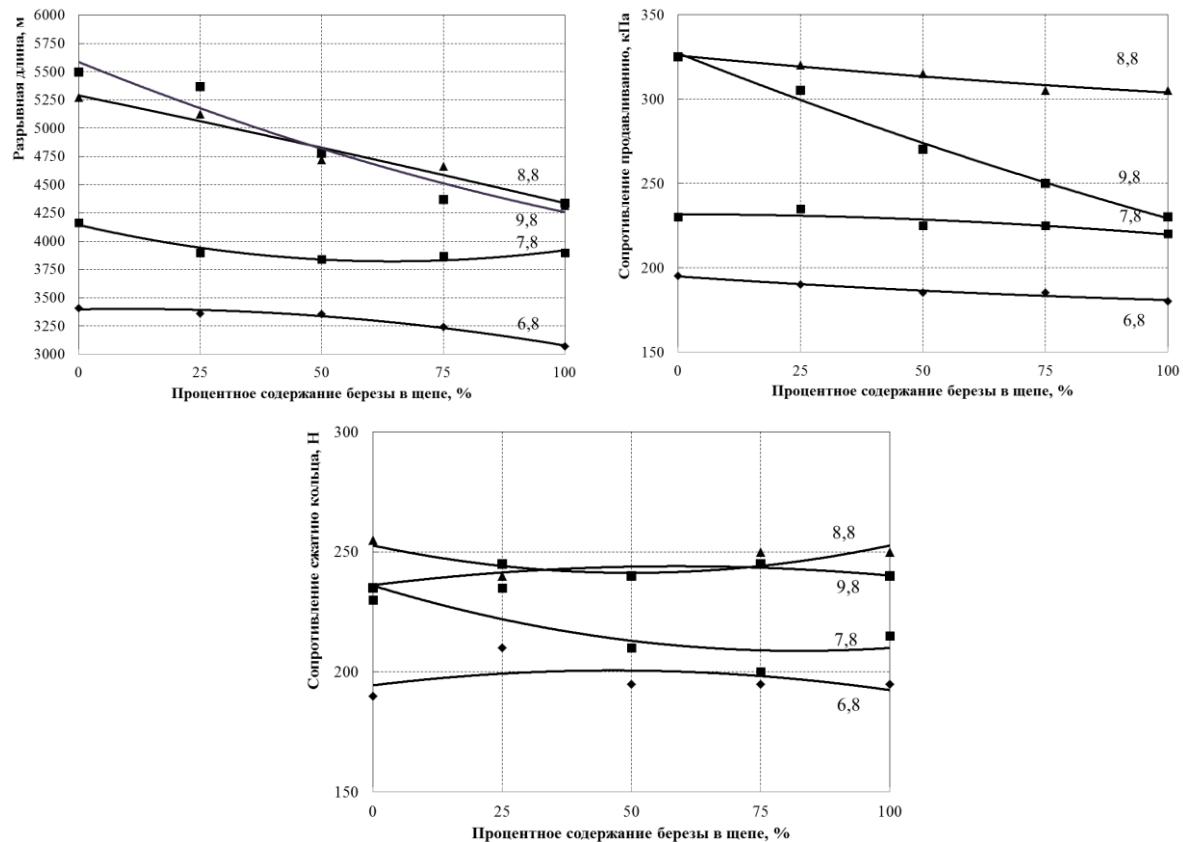


Рисунок 2 – Влияние породного состава сырья и расхода активной щелочи на свойства лиственной ПЦ

При снижении расхода щелочи больший выход полуфабриката характерен для бересковой древесины – 80,6 %, что связано с более низкой скоростью варки данной породы по сравнению с осиновой древесиной, при этом существенно увеличивается количество непропарка и растет число Каппа полуфабриката.

Увеличение расхода щелочи существенно повышает основные показатели прочности.

Наибольшими значениями показателей прочности (разрывная длина, сопротивление продавливанию) обладают образцы лиственной полуцеллюлозы на основе осиновой древесины при повышенном расходе щелочи на варку.

Установлено, что наиболее высокими показателями жесткости (сопротивление сжатию кольца) обладают образцы лабораторного флютинга на основе бересковой древесины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сеземов, И.В. Определение выхода сульфатной целлюлозы применительно к условиям производства картона ОАО "Архангельский ЦБК" / сб. мат.: Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых учёных – 2016, Архангельск: САФУ имени М.В. Ломоносова, 2016.

УДК 664.2

В.В. Литвяк, доц., д-р техн. наук

(Научно-практический центр Национальной академии наук Беларусь по продовольствию, г. Минск, Беларусь)

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТИОННЫХ КРАХМАЛОВ

Одной из наиболее востребованных технологий для хозяйственного комплекса Республики Беларусь в настоящее время является технология получения химически модифицированных замещенных катионных крахмалов, т.к. данная технология является наукоемкой и может существенно стимулировать развитие крахмало-паточной, целлюлозно-бумажной, а также решить некоторые экологические проблемы [1–3].

Нативный крахмал – природный полимер, в котором мономеры (остатки α -D-глюкопиранозы) связаны α -(1→4)- и α -(1→6)-гликозидными связями, образуя амилозу (полисахарид линейного строения) и амилопектин (полисахарид разветвленного строения); крахмальные фракции (амилоза и амилопектин) компактно упакованы в крахмальные зерна (гранулы) и обладают уникальными физико-химическими свойствами [3].

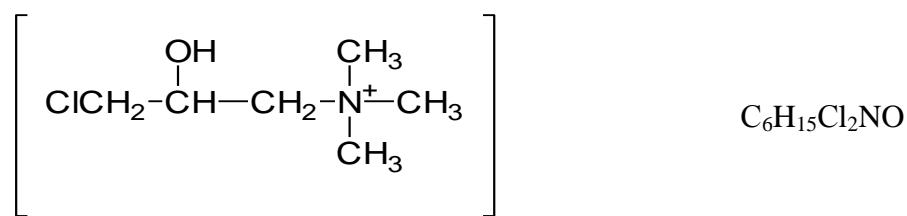
Наиболее используемой модификацией крахмала в Республике Беларусь являются катионные крахмалы. Ориентировочное годовое потребление катионных крахмалов основными предприятиями Республики Беларусь приведено в таблице 1. Технология производства катионсодержащих крахмалов приобретает особую актуальность в связи со строительством новых отечественных целлюлозо-бумажных производств.

Сотрудниками РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларусь по продовольствию» разработана отечественная технология получения химически модифицированных замещенных катионных крахмалов [4].

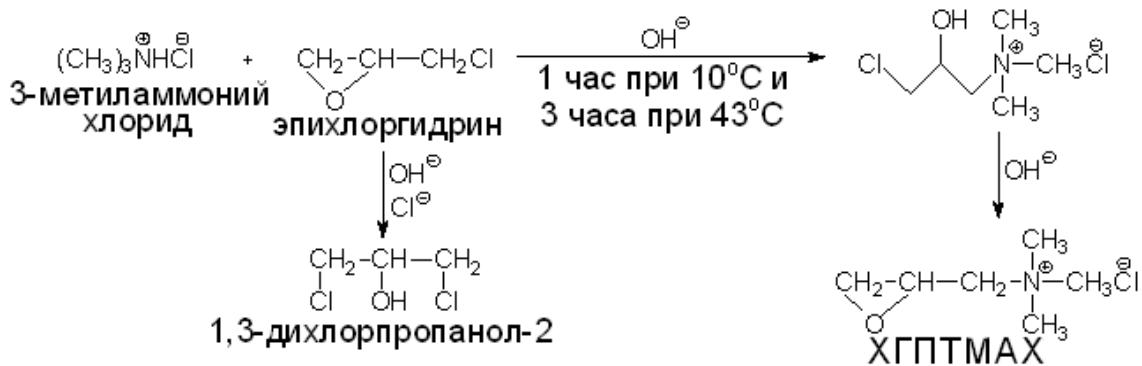
Таблица 1 – Ориентировочное годовое потребление кационных крахмалов основными предприятиями Республики Беларусь

Организация	Вид крахмала	Ориентированное годовое потребление, т/г
Концерн «Беллесбумпром»	Кукурузный Катионный («Cationamyl 9852», Австрия; «Empresol N», Германия «Hi-Cat C 323 A», Польша)	3390 719
ОАО «Бумажная фабрика «Спартак»	Кукурузный Катионный («Cationamyl 9852», Австрия; «Empresol N», Германия)	340 200
ОАО «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда»	Катионный («Empresol N», Германия; «Hi-Cat C 323 A», Польша)	100
ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат» ОАО «Бумажная фабрика «Красная звезда»	Кукурузный Кукурузный Катионный («Cationamyl 9852», Австрия)	2400 410 79
Слонимский КБЗ ОАО «Альбертин»	Кукурузный Катионный («Cationamyl 9852», Австрия; «Hi-Cat C 323 A», Польша)	240 100
РУП «Завод газетной бумаги»	Катионный	240

Для катионизации крахмала нами использовался N-(3-хлоро-2-гидроксипропил)-N,N,N-trimетиламмоний хлорид (ХГПТМАХ):



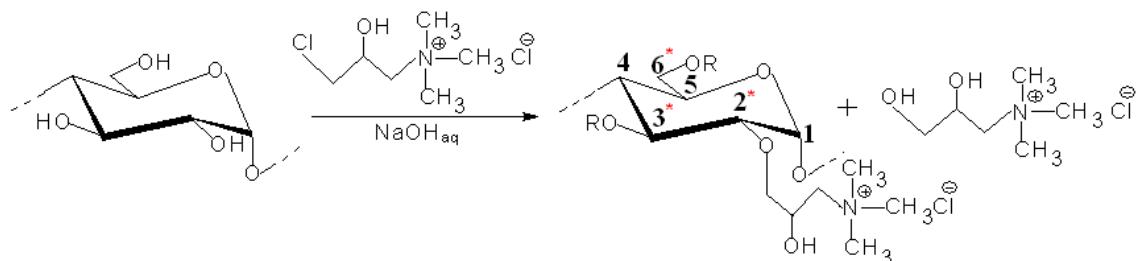
Особенности органического синтеза катионизирующего химического реагента – ХГПТМАХ следующие. Взаимодействие 3-метиламмоний хлорида и эпихлоргидрина осуществляется в щелочных условиях в течение 1 часа при температуре 10°C и далее в течение 3 часов при температуре 43°C.



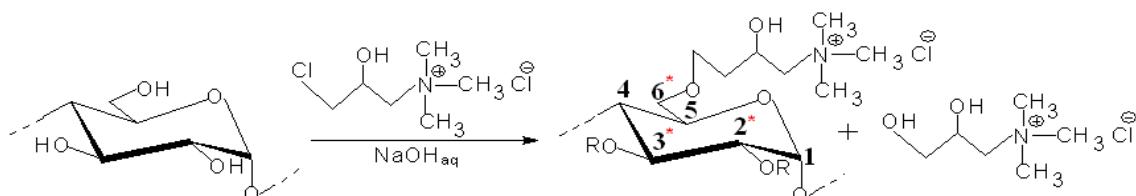
Для успешного протекания данной реакции требуется избыток эпихлоргидрина. Выход ХГПТМАХ составляет $\approx 86\%$. В результате химической реакции образуется побочный продукт 1,3-дихлорпропанол-2, а также имеются не вступившие в реакцию остатки эпихлоргидрина.

Механизм катионизации крахмала с применением ХГПТМАХ следующий (${}^*\text{C}2\text{-атом} > {}^*\text{C}6\text{-атом} > {}^*\text{C}3\text{-атом}$):

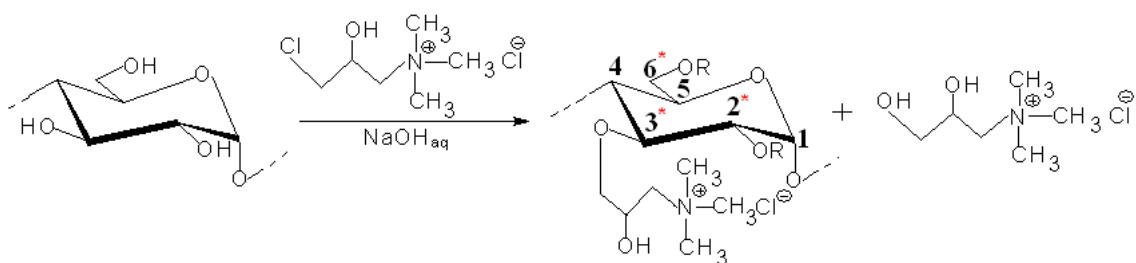
по ${}^*\text{C}2\text{-атому}:$



по ${}^*\text{C}6\text{-атому}:$



по ${}^*\text{C}3\text{-атому}:$



Основные свойства (органолептические и физико-химические) катионных крахмалов согласно ТУ BY 190239501.786-2011 представлены в таблице 2.

Катионные крахмалы широко применяются в целлюлозно-бумажной промышленности. Введение функциональных групп в молекулу крахмала позволяет изменить его физико-химические свойства. Так, эфирные группы делают крахмал гидрофобным, аминные группы сообщают ему положительный заряд, и, следовательно, придают катионный характер, в результате чего такой крахмал адсорбируется на отрицательно заряженном целлюлозном волокне без применения сернокислого глинозема и степень удержания его достигает 90% (рис. 1). Кроме того, катионный крахмал повышает удержания минеральных наполнителей, а также проклеивающих материалов, имеющих анионный характер, например, диальдегидного крахмала. Катионные крахмалы также применяются для склейки гофрированных материалов (картона) и производства клейких лент.

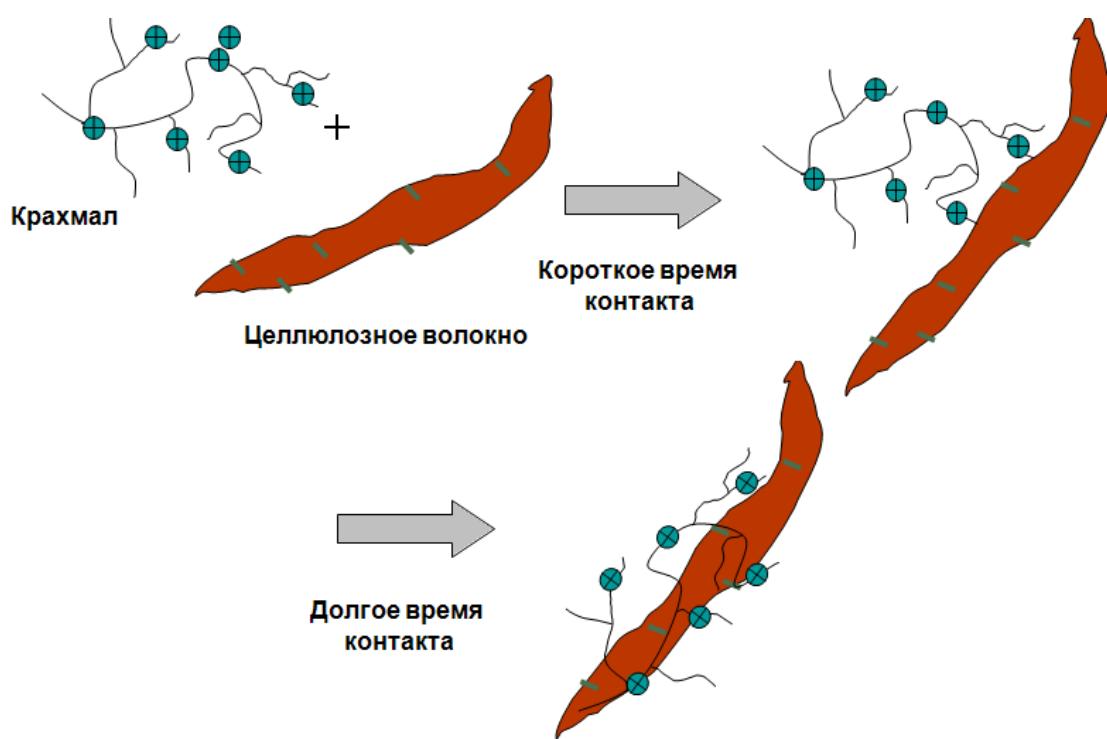


Рисунок 1. – Механизм взаимодействия катионного крахмала с целлюлозным волокном

Катионный крахмал применяют в текстильной промышленности в составах аппретов, шлихты и загустков:

- аппреты, шлихтующие и загущающие составы – многотоннажные текстильно-вспомогательными препараты; расход этих материалов на 1 млн. м тканей составляет 70–250 т; стоимость и качество этих материалов существенно влияют на стоимость продукции;

Таблица – Органолептические и физико-химические свойства кационных крахмалов согласно ТУ ВУ 190239501.786-2011

Наименование показателя	Значение показателя для крахмала кационного			Метод контроля
	KAT-1	KAT-2	KAT-3	
1. Органолептические свойства				
Внешний вид	Однородный порошок			По ГОСТ 7698
Цвет	Белый, допускается белый с кремовым оттенком			По ГОСТ 7698
Запах	Свойственный данному виду крахмала			По ГОСТ 7698
2. Физико-химические свойства				
Массовая доля влаги, %, не более	20,0			По ГОСТ 7698
Массовая доля связанного азота в пересчете на сухое вещество, %	0,16–0,27	0,28–0,38	Более 0,38	По ГОСТ 7698 и п. 4.6
Степень замещения, моль/моль	0,021–0,033	0,034–0,046	Более 0,046	По п. 4.6.5
Показатель концентрации ионов водорода в растворе, pH	4–12			По п. 4.5

текстильной промышленности; повышение качества этих вспомогательных препаратов позволяет повысить экономические показатели производства.

- шлихтование – пропускание нитей через kleящий состав (шлихту), создающий после высушивания на нити гладкую, эластичную плёнку, которая предохраняет нить от разрыва при ткачестве.

- аппретирование – заключительная операция по отделки материалов (тканей, трикотажа) в результате чего материал приобретает ряд уникальных свойств: негорючесть, водоотталкивающие свойства, противогнилостность, наполненность ткани, безусадочность, обработка от моли и пр.

- загустки – композиция материалов, которая используется при нанесении рисунка на ткань, для предотвращения растекания краски, вследствие капиллярности волокон.

ЛИТЕРАТУРА

- Литвяк, В.В. Развитие теории и практики модификации крахмалосодержащего сырья для создания новых продуктов: автореф. дис. ...д-ра. техн. наук: 05.18.05. / В.В. Литвяк; ФГБОУ ВПО «Кубанский

государственный технологический университет». – Краснодар, 2013. – 48 с.

2. Литвяк, В.В. Атлас: морфология полисахаридов / В.В. Литвяк, Г.Х. Оспанкулова, Д.А. Шаймерденова, Н.К. Юркштович, С.М. Бутрим, Ю.Ф. Росляков. – Астана: ТОО «EDIGE», 2016. – 335 с.

3. Полумбрік, М.О. Углеводы в пищевых продуктах / М.О. Полумбрік, В.В. Литвяк, З.В. Ловкис, В.Н. Ковбаса. – Минск: ИВЦ Минфина, 2016. – 592 с.

4. Литвяк, В.В. Способ получения катионсодержащего крахмала: Патент № 12797. ВУ, МПК⁷ C 08B 30/00, D 21H 17/00 / В.В. Литвяк, З.В. Ловкис, Е.В. Ребенок; заявка №a200612200; заявитель РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларусь по продовольствию». – заявл. 29.11.2006; опубл. 28.02.2010 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – 3 с.

УДК 678

Е.П. Шишаков, ст. науч. сотр., канд. техн. наук

В.В. Коваль, асс., магистр техн. наук

С.И. Шпак, доц., канд. техн. наук

В.Л. Флейшер, доц., канд. техн. наук

eshishakov@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ФУРАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ В МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ И ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Растительная биомасса и ее отходы являются неисчерпаемым источником энергии и химических продуктов для нужд человечества. В настоящее время из растительной биомассы в промышленных объемах производятся этиловый спирт, уксусная кислота, различные марки углей, белоксодержащие продукты и ряд других ценных продуктов.

Одним из ценных продуктов, получаемых исключительно из растительного сырья, является фурфурол. Мировым лидером в производстве фурфурола является Китайская Народная Республика. Промышленное производство фурфурола осуществляется также в ЮАР, Доминиканской Республике, США, Российской Федерации. Исходным сырьем для производства фурфурола могут служить любые отходы деревообработки и сельского хозяйства, т.е. производство фурфурола может быть организовано практически в любой стране имеющей запасы необходимого пентозансодержащего сырья.

Фурфурол и его производные находят широкое применение в ряде отраслей промышленности. Непосредственно фурфурол является селек-

тивным растворителем ароматических углеводородов. Это свойство фурфурола используется на нефтеперерабатывающих заводах при очистке смазочных масел. По ряду свойств фурфурол превосходит фенол, используемых для этих целей. На основе фурфурола производят целый ряд производных: фурфуролацетоновые олигомеры, левулиновую кислоту, фурфуриловый и тетрагидрофурфуриловый спирт, ряд медицинских препаратов: фурагин, фурацелин, фурадонин, фурасемид, солафур и др.

Особое значение занимает фурфуриловый спирт (ФС) и производные на его основе.

Традиционный способ получения ФС основан на реакции гидрирования фурфурола молекулярным водородом (рисунок 1).

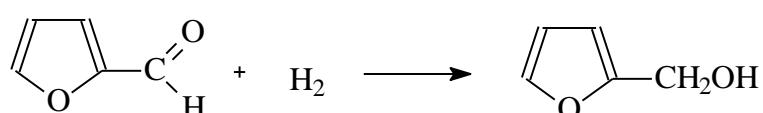


Рисунок 1 – Реакция гидрирования фурфурола

Выход целевого продукта (ФС) достаточно велик (90–95% от теоретического), однако сам процесс требует довольно сложных технологических параметров: давление водорода 5–6 МПа, температура 100–120°C, оксидный медно-хромовый катализатор. Применяемый катализатор весьма чувствителен к присутствию сернистых, азотистых соединений, галогенов и ряда других примесей, что требует тщательной очистки как самого фурфурола, так и водорода, а сам процесс является пожаро- и взрывоопасным.

Фурфуриловый спирт можно получить также по прямой или перекрестной реакции Канниццаро.

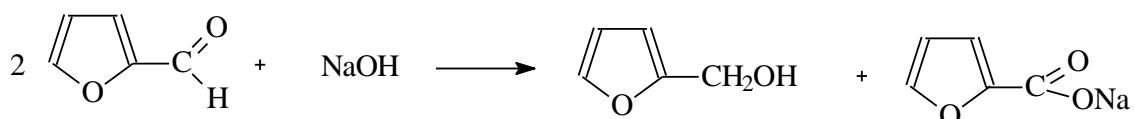


Рисунок 2 – Получение ФС по прямой реакции Канниццаро

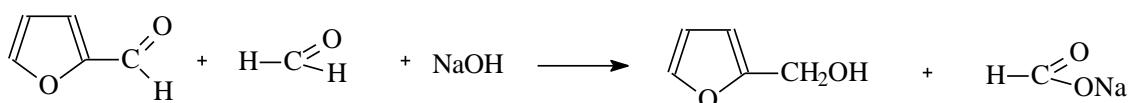


Рисунок 3 – Получение ФС по перекрестной реакции Канниццаро

Нами подробно изучены условия протекания прямой и перекрестной реакции Канниццаро и установлены оптимальные условия, при которых обеспечивается максимальный выход ФС. Для прямой реакции: расход едкого натра 1,1 моль на 1 моль фурфурола, температура

15°C, время 40 мин. Выход ФС – 46,8% от фурфурола. Для перекрестной реакции: мольное соотношение фурфурол:формальдегид:едкий натр 1:1,05:1,05, температура 18°C, время 70 мин. Выход ФС – 85% от фурфурола.

Перекрестная реакция имеет преимущества, так как обеспечивает большой выход ФС, а муравьиная кислота и производные на ее основе широко используются.

Из реакционной смеси, полученной по схеме 2 был выделен образец ФС со следующими показателями: температура кипения 171,6°C, показатель преломления 1,4865, плотность 1,130 г/см³, содержание ФС – 98,7% (хроматографически).

На основе ФС можно синтезировать ряд ценных олигомеров (смол). Исходным сырьем для их производства служат: карбамид (мочевина), формальдегид (формалин), едкий натр, дифенилолпропан (диан, бисфенол А), фурфуриловый спирт и талловое масло. Указанные вещества являются крупнотоннажными продуктами и используются во многих отраслях промышленности.

Выполненные исследования позволили отобрать два наиболее перспективных образца смол для испытаний.

Химический состав образцов смол №85 и 93 приведен в таблице 1.

Таблица 1– Химический состав полученных смол

Показатели	Величина показателя	
	Смола № 85	Смола № 93
Содержание нелетучих веществ, %	62,4	68,5
Водородный показатель, рН	9,7	10,6
Содержание свободного формальдегида, %	0,05	0,07
Содержание свободного фенола, %	отсутствует	отсутствует
Содержание свободного фурфурилового спирта, %	5,7	8,9
Содержание азота, %	7,7	12,5
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4, с	45	64

Первоначальные испытания опытных образцов смол проводились в лаборатории специальных методов литья черных металлов УП «Институт БелНИИлит». Были получены положительные результаты при изготовлении отливок из серого чугуна.

Промышленные испытания смолы марки СКФ проводилось в цехе алюминиевого литья ОАО «Минский моторный завод» по технологии «НОТ-BOX» процесс. При изготовлении стержней модели 50-1307044-Б «Патрубок». В ходе отработки режима были установлены

необходимые параметры: температура 230–235°C, время – 75–85 с. Полученные при указанных параметрах стержни имели плотную набивку, поверхность стержней гладкая и ровная с невысокой поверхностной осыпаемостью. Заливку металла проводили по действующим технологическим режимам. Температура расплавленного алюминия составляла 680–690°C. Заливка проходила в штатном режиме, без нарушения технологического режима. После остывания отливки поступали на выбивку отработанных стержней на машине модели 3748Б2К2. Отработанные стержни удалялись хорошо, время выбивки не превышало нормативного. Шероховатость внутренней поверхности не отличалась от поверхности отливок, полученных по действующему технологическому режиму. Пригара и остатков песка на поверхности отливок не отмечено.

Еще одним направлением использования фурановых смол может быть изготовление древесных плитных материалов (ДПМ), в частности древесностружечных плит, фанера, плит OSB. В настоящее время в качестве связующих при их изготовлении широко используются карбамидоформальдегидные, фенолформальдегидные или меламиноформальдегидные смолы различных марок. В настоящее время путем длительных исследовательских и производственных работ удалось получить ДПМ с классом токсичности Е1 (8 мг формальдегида в 100 г изделия). Однако уменьшение токсичности привело к значительному снижению механической прочности и водостойкости изделия. При изменении температуры и влажности, в процессе эксплуатации, они быстро теряют потребительские свойства. Авторами настоящей работы разработан ряд новых связующих материалов для получения водостойких ДПМ на основе фурфурилового спирта. Состав лучших образцов смол приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав образцов смол

Показатели	Марка связующего		
	КФФС	КДС	КФДФС
Содержание сухих веществ, %	71,2	68,3	82,0
Величина pH	6,8	7,2	9,4
Содержание свободного формальдегида, %	0,03	0,05	0,05
Содержание свободного фенола, %	отс.	отс.	отс.
Условная вязкость по ВЗ 246, с	30-60	45-75	55-80

С использование указанных смол была изготовлена трехслойная фанера из березового шпона. Расход смолы составлял 140 г/м², температура плит пресса 145°C, время прессования 2,5 мин, время снятия

давления – 1 мин. Механические показатели полученной фанеры приведены в таблице 3.

Таблица 3 –Механические показатели фанеры

Показатели	Марка связующего		
	КФФС	КДФС	КФДФС
Предел прочности в сухом состоянии, МПа	3,0	2,7	2,8
Предел прочности после вымачивания 24 ч в холодной воде, МПа	3,0	2,4	2,8
Предел прочности после кипячения 1 ч, МПа	2,1	1,7	2,0

В сухом состоянии высокую прочность фанеры обеспечивают все три вида смолы. После вымачивания в холодной воде в течение 24 час у фанеры изготовленной с использованием смол КФФС и КФДС прочность не изменилась, у смолы КФДФС снизилась на 11%. После кипячения в течение 1 часа прочность фанеры изготовленной с использованием КФФС, КФДС и КФДФС несколько снизилась и составила 2,1; 1,7 и 2,0 МПа соответственно, что составляет 70, 63 и 72% от первоначальной. В аналогичных условиях фанера, изготовленная с использованием промышленных карбамидоформальдегидных смол КФ–МТ и КФ–Ж полностью расклеилась.

Синтезированные смолы были использованы для получения опытных образцов древесностружечных плит. Расход смолы составлял 12% от массы абсолютно сухой стружки, температура прессования – 160°C, толщина плиты 18 мм, продолжительность прессования 3 мин. В качестве гидрофобизирующей добавки в стружку вводили талловое масло. Для сравнения в аналогичных условиях были получены плиты с использованием промышленных смол КФ–Ж и СФЖ-3014. Физико-механические показатели полученных плит приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Показатели качества древесностружечных плит

Показатели	Марка связующего				
	КФФС	КФДС	КФДФС	КФ–Ж	СФЖ-3014
Предел прочности при изгибе, МПа	24,4	24,7	26,4	20,1	24,5
Предел прочности при растяжении перпендикулярно поверхности, МПа	0,44	0,48	0,52	0,38	0,47
Набухание за 24 ч, %	18,7	18,4	17,4	25,7	19,4
Водопоглощение за 24 ч, %	51,7	48,4	42,6	68,4	46,5

Плиты, полученные с использованием КФФС и КФДС, по механическим показателям и водостойкости значительно превосходят плиты, полученные с использованием КФС, и практически не уступают

плитам, полученным с использованием фенольной смолы. Плиты, полученные с использованием КФДФС, по ряду показателей превосходят плиты, полученные с использованием фенольной смолы СФЖ-3014. Опытные образцы ДПМ содержат формальдегида не более 2–4 мг/100 г изделия.

Использование новых видов смол позволяет получить фанеру и древесностружечные плиты повышенной водостойкости и низкой токсичности.

УДК 676.252.336

А.Д. Воробьев, аспирант, Н.В. Черная, проф., д-р техн. наук
antonv@interaquachem.com (БГТУ, г. Минск, Беларусь)

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТИОННОГО КРАХМАЛА НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФИЛЬТРОВАЛЬНОГО КАРТОНА

Под фильтрацией понимается самопроизвольное или преднамеренное прохождение жидкости или воздуха через пористую среду, которое должно сопровождаться отделением взвешенных частиц, задерживаемых пористой средой (фильтровальным картоном). Фильтрование жидкостей и воздуха осуществляют с различными целями, но прежде всего для очистки этих сред и их концентрирования.

Очистка является неотъемлемой частью основных технологических процессов производства на химических, нефтехимических, пищевых, фармацевтических и других производствах. Этот процесс необходим при эксплуатации многих видов техники в промышленности, энергетике, на транспорте, в строительстве, сельском хозяйстве и в быту. Во многих случаях фильтрование по сравнению с другими методами очистки (седиментационными, флотационными, центрифугированием и др.) позволяет наиболее эффективно с экономически оптимальными затратами очищать фильтруемые среды [1, 2].

Фильтровальные виды картона пользуются повышенным потребительским спросом на отечественном рынке и за рубежом благодаря своим уникальным свойствам по сравнению с другими фильтрующими материалами и массовыми видами бумаги и картона. Они являются незаменимыми материалами, применяемыми для осветления различных жидкостей от механических взвесей, тонкой очистки растворов, а также для получения стерильных фильтратов. Улучшенными свойствами должен обладать картон, применяемый для фильтрации пищевых шампанских и игристых вин, виноматериалов, пива и других напитков.

Невысокая (менее 40%) влагопрочность фильтровального картона существенно ограничивает срок его использования для стерили-

зующего фильтрования пищевых жидкостей, а традиционный применяемый композиционный состав (целлюлоза, асбест, диатомит) не позволяет повысить фильтрующую способность картона и, следовательно, эффективность фильтрования пищевых жидкостей.

Эффективность процессов механической и сорбционной фильтрации различных очищаемых сред может быть повышена за счет изменения структуры и пористости картона. Традиционно используемые в технологии фильтровального картона целлюлозные и хлопковые волокна, имеют отрицательно заряженные активные центры (гидроксильные группы). Диатомит и асбест, используемые в композиции фильтровального картона, частично блокируют имеющиеся активные центры целлюлозных волокон. Следствием этого является, во-первых, ухудшение физико-механических (в особенности прочности) свойств картона за счет уменьшения межволоконных связей, и во-вторых, снижение срока его эксплуатации.

Модифицированный крахмал конкретного вида (особенно катионный), присутствующий в структуре фильтровального картона, позволяет, по нашему мнению, участвовать его макромолекулам в связезобразовании с целлюлозными волокнами за счет электростатического взаимодействия. Результатом такого взаимодействия является увеличение прочности картона в сухом и во влажном состоянии, а также повышение его долговечности при эксплуатации.

Целью работы явилось научное обоснование и разработка технологического режима применения катионного крахмала при получении асбоцеллюлозного фильтровального картона с улучшенными свойствами.

Таблица 1 – Композиционный состав фильтровального картона

Наименование компонента	Норма расхода, кг/т	
	Существующая технология	Разработанная технология
Целлюлоза вискозная (с содержанием альфа-целлюлозы не менее 89%)	430	430
Целлюлоза сульфатная хвойная беленая	350	350
Асбест хризотиловый А-3-60	138	138
Диатомит обожженный измельченный	195	195
Влагопрочная смола “Melapret”	41	41
Латекс СКС – 65 ГП	17	17
Катионный крахмал КАТ-2	-	от 1 до 9

Для достижения поставленной цели сначала были изготовлены образцы фильтровального картона по существующей технологии и определены их основные физико-механические показатели. Для их получения использовали целлюлозу (вискозную и сульфатную хвой-

ную беленую) и асбест. Степень помола составляла 72 °ШР, белизна не менее 93%. Затем были изготовлены 18 лабораторных образцов с заданной массой одного метра квадратного (300 г/м^2). В качестве наполнителя использовали диатомит обожжённый (ГОСТ 2694-78) с белизной $83\pm1\%$ и массовой долей влаги не более 22%.

В волокнистую суспензию с различной последовательностью вводили влагопрочную смолу “Melapret” в количестве 41 кг/т, катионный крахмал КАТ-2 в количестве от 1 до 9 кг/т.

Получено (рисунок 1), что разрушающее усилие в сухом состоянии у образцов фильтровального картона повышается от 0,9 до 1,6 Н благодаря присутствию в его композиции катионного крахмала в количестве от 1 до 9 кг/т.

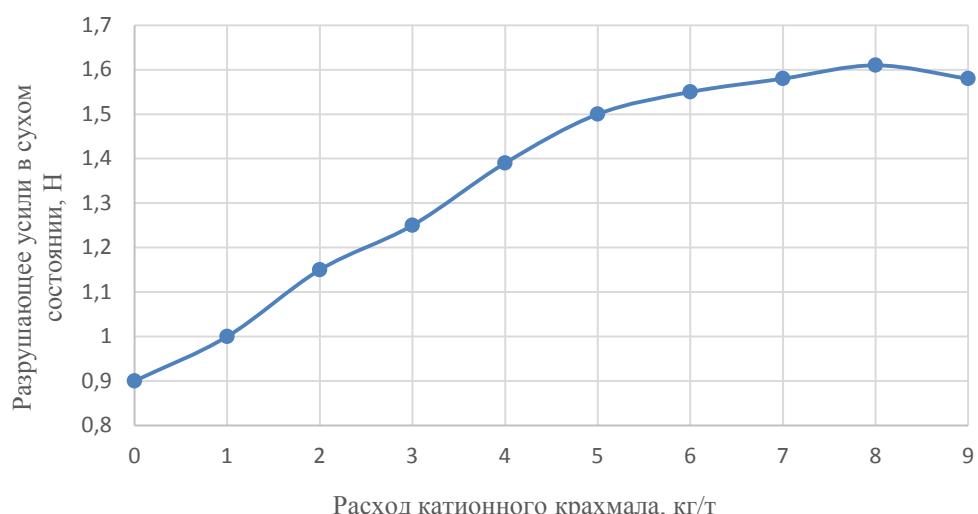


Рисунок 1 – Влияние катионного крахмала на разрушающее усилие в сухом состоянии

Таким образом, дополнительное использование катионного крахмала способствует повышению эксплуатационных свойств фильтровального картона, об этом свидетельствует повышение разрушающего усилия в сухом состоянии в 2 раза при увеличении расхода катионного крахмала от 1 до 9 кг/т.

ЛИТЕРАТУРА

1. Канарский, А.В. Фильтровальные виды картона для промышленных технологических процессов / А.В. Канарский // – М.: Экология, 1991. – 272 с.
2. Хованский, В.В. Влияние композиции и вида связующего на свойства фильтровального материала из минеральных волокон / В.В. Хованский, В.К. Дубовый, А.Д. Иваненко // Химия и технология бумаги: межвуз. сб. науч. тр. – СПб., 2001. – С. 17–23.

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ТАРОУПАКОВОЧНОЙ БУМАГИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТИРОЛ-АКРИЛАТНОЙ ДИСПЕРСИИ

Одна из важных задач химико-технологических процессов бумажного производства при производстве тароупаковочной бумаги, изготовленной из вторичного волокнистого сырья – придание продукции необходимых прочностных свойств дозированием при массоподготовке специальных химических веществ. В настоящее время на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности широко применяют модифицированный (карионированный) крахмал, а также полиамидоаминэпихлогидридную, а для гидрофобизации – модифицированную канифоль (проклейка в кислой среде) и димеры алкилкетенов (проклейка в нейтральной и слабощелочной средах). Однако эффективность их действия снижается при замене первичного волокнистого сырья (целлюлозы) на вторичное (макулатуру) [1, 2].

К перспективным способам упрочнения тароупаковочных видов бумаги, изготовленных из макулатурного сырья, отличающихся свойствами и областью применения, относятся способы, основанные на правильном подборе вспомогательных химических веществ и научно обоснованных технологий их применения.

Поэтому актуальными проблемами являются обеспечение стабильности качественных показателей тароупаковочной бумаги, а также предотвращение технологических трудностей при использования упрочняющих веществ.

Цель работы – изучение влияния различных упрочняющих веществ на прочностные свойства тароупаковочных видов бумаги.

Объектами исследования являлись бумажные массы, представляющие дисперсные системы, содержащие макулатурные волокна, гидрофобизирующие, упрочняющие вещества, и изготовленные из них образцы бумаги.

Сущность приготовления волокнистой суспензии заключалась в том, что 4%-ную волокнистую суспензию, распущенную в дезинтеграторе марки БМ-3, размалывали в мельнице НДМ-3 комплекта ЛКР-1 до степени помола ее $38\pm2^{\circ}$ ШР [3].

В качестве гидрофобизирующих веществ для проклейки в нейтральной и слабощелочной средах – водную эмульсию димера алкилкетена АКД, выпускаемую под товарной маркой «Dymar VP 738». Для придания проклеенным образцам бумаги требуемой прочности применя-

ли традиционно используемый катионный крахмал марки Hi Cat («Roquette», Франция), полиамидоаминэпихлоргидридовую смолу (товарный продукт Melapret PAE/A («Кемиопол», Польша), а также стиролакрилатную дисперсию Acronal 290 D (фирма «BASF», Германия).

Для получения бумажной массы в волокнистую суспензию последовательно вводили 2%-ную дисперсию AKD (расход 0,14% от а. с. в.) и 2%-ный раствор конкретного исследуемого синтетического полимерного соединения (расход увеличивали от 0,02 до 0,1% от а. с. в.).

Прочность в сухом и во влажном состояниях полученных исследуемых образцов определяли на вертикальной машине M350-5СТ (фирма «Testometric», Англия).

Из полученных бумажных масс (композиция 1–3) изготавливали образцы бумаги. Их прочностные свойства приведены в таблице.

Таблица – Прочностные показатели полученных образцов бумаги

Композиции бумажных масс	Упрочняющее вещество		Показатели	
	Вид	Расход, % от а. с. в.	Разрушающее усилие, Н	Влаго-прочность, %
Композиция 1	Катионный крахмал Hi Cat	0,02	50,0	3,3
		0,04	52,0	4,5
		0,06	53,8	5,1
		0,08	56,4	5,8
		0,10	58,0	6,8
Композиция 2	Полиамидо-аминэпихлоргидриновая смола Melapret PAE/A	0,02	53,0	3,4
		0,04	56,2	5,0
		0,06	58,9	6,5
		0,08	61,4	7,9
		0,10	63,0	11,3
Композиция 3	Стирол-акрилатная дисперсия Acronal 290 D	0,02	56,2	5,0
		0,04	62,0	6,8
		0,06	64,1	13,2
		0,08	64,6	13,3
		0,10	64,8	13,3

Из таблицы видно, что во всем изученном диапазоне расходов полимерных соединений наблюдается прирост разрушающего усилие от 50,0 до 64,8 Н, а влагопрочности от 3,3 до 13,0 % у исследуемых образцов. Кроме того, эффективность действия полиамидоаминэпихлоргидриновой смолы Melapret PAE/A и стирол-акрилатная дисперсия Acronal 290 D выше, чем при использовании исследуемого катионного крахмала Hi Cat. Наилучший эффект упрочнения исследуемых образцов в сухом и во влажном состояниях проявляется для композиции № 3, содержащей стирол-акрилатную дисперсию Acronal 290 D –

разрушающее усилие возрастает от 56,2 до 64,8 Н, а влагопрочность – от 5,0 до 13,0 %.

Таким образом, для компенсации потери прочности бумаги, изготовленной из вторичного (макулатуры) волокнистого сырья, целесообразно использовать стирол-акрилатную дисперсию (расход 0,04–0,06% от а. с. в.). При этом разрушающее усилие и влагопрочность образцов бумаги находится в пределах 64,1–64,6 Н и 13,2–13,3 % соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. Осипов (гл. ред.) [и др.]. – СПб.: Политехника, 2002–2006. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 2: Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит / М. Остреров [и др.]. – 2006. – 499 с.
2. Демешкан, Е. Б. Состояние и тенденции развития рынка тароупаковочных видов картона в России / Е. Б. Демешкан // Тара и упаковка. – 2006. – №2. – С. 20–22.
3. Черная, Н.В. Технология бумаги и картона : метод. указания к лабораторным работам / Н.В. Черная, Н.В. Жолнерович. – Мин. : БГТУ, 2006. – 56 с.

УДК 676.262

С.В. Карпова, соискатель; Н.В. Черная, проф., д-р техн. наук
(БГТУ, г. Минск, Беларусь)

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МЕЛОВАННОЙ БУМАГИ ПРИ ЗАМЕНЕ ПРИРОДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА НОВОЕ СИНТЕТИЧЕСКОЕ

Меловые виды бумаги пользуются широким потребительским спросом. Традиционными компонентами меловых паст являются пигменты (каолин, бланфикс, мел, тальк, двуокись титана и др.), связующие (латексы, казеин, натрийкарбоксиметилцеллюлоза, крахмал и продукты его модификации, поливиниловый спирт, животный клей, простые эфиры целлюлозы, и др.) и вспомогательные вещества (диспергаторы, пластификаторы, консервирующие добавки, пеногасители, регуляторы текучести, красители и оптические отбеливатели). Меловые виды бумаги должны иметь регламентированные показатели качества, к числу которых относятся массоемкость, толщина, гладкость, белизна, pH покровного слоя, стойкость поверхности к выщипыванию и влажность.

Для достижения комплекса показателей качества в составе меловальных паст используют химические вещества. При этом связующие вещества должны обеспечить необходимую прочность соединения частиц пигментов между собой и поверхностью бумаги-основы.

Вид и количество связующего в составе меловальных паст регулирует впитывание полиграфических красок, клеев и лаков в процессе переработки бумаги с мелованным покрытием. Связующие обеспечивают сопротивление бумаги с покрытием к сухому и влажному истиранию, что особенно важно для офсетной мелованной бумаги и обоев. Наряду с этим связующие выполняют ряд других функций, таких, как диспергирование пигментов, стабилизация, повышение водоудержания и регулирование текучести меловальных составов.

Связующие вещества представляют собой разнообразные виды природных и синтетических соединений. Природные связующие могут быть на основе как углеводов (модифицированные крахмалы, производные крахмала и целлюлозы), так и белков (казеин, соевый протеин, животный клей, желатин). Синтетические связующие используют в основном в виде водных дисперсий, представляющих собой латексы – бутадиен-стирольные, акрилатные, винилацетатные и др.

В последнее время шире стали применять синтетические связующие. Одним из основных требований к их физико-химическим свойствам является неограниченная растворимость в воде. При этом важную роль играет такое свойство, как «совместимость» со всеми компонентами, присутствующими в меловальных составах. Наилучшим представителем с целью удовлетворению этих требований является поливиниловый спирт. Однако при использовании этого соединения в меловальных составах следует отметить следующие недостатки: а) необходимо дополнительно осуществить полное его омыление; б) продукт должен содержать менее 2% ацетатных групп; в) его растворимость в воде не превышает 99,5%; г) может проявляться «пигментный шок», обусловленный нежелательным повышением вязкости меловой пасты за счет флокуляции частиц пигментов.

Отсутствие синтетического связующего с вышеуказанными недостатками и необходимость его применения в составе меловальных паст вместо дорогостоящих природных, имеющих ограниченный срок хранения и обладающих определенными особенностями приготовления из товарных продуктов рабочих растворов, эмульсий или суспензий, свидетельствует об актуальности данной работы и ее научной и практической значимости.

Цель исследования – изучение свойств мелованных видов бумаги, содержащих в нанесенных покрытиях новое синтетическое свя-

зующее вместо традиционно применяемого природного (дорогостоящего и дефицитного казеина).

Для достижения поставленной цели в лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины впервые синтезирован карбамидоформальдегидный продукт, модифицированный ϵ -амино-капроновой кислотой $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$. Полученный новый синтетический продукт представлял собой эмульсию белого цвета с pH 7,5 и имел коэффициент рефракции 1,470 и вязкость по ВЗ-4, равную 75 с. Он содержал сухие вещества в количестве 75,5%. Для его синтеза использовали трехгорлую колбу, снабженную перемешивающим устройством, обратным холодильником, термометром и обогреваемой масляной баней.

Установлено, что синтетический продукт выполнял роль связующего. Кроме того, он обладал неограниченной растворимостью в воде и совмещался со всеми компонентами меловальной пасты (таблица 1), не вызывая «пигментный шок», проявляющийся при определенных условиях в присутствии поливинилового спирта. Нанесение приготовленных меловальных паст на поверхность образцов бумаги-основы, имеющей постоянную массоемкость $120 \text{ г}/\text{м}^2$, осуществляли на лабораторной меловальной установке (Германия) в соответствии с прилагаемой инструкцией. Меловальные пасты отличались тем, что они содержали синтетическое связующее (разработанная технология) вместо природного (по существующей технологии применяют казеин). При этом содержание синтетического связующего в меловальной пасте было уменьшено на 0,4–1,0 масс. ч. по сравнению с природным. Содержание остальных компонентов, как видно из таблицы 1, не изменялось. Содержание сухих веществ в приготовленных меловальных пастах соответствовало установленным нормам и составляло С = 52–55% для ножевого шабера и С = 37–42% для воздушного шабера.

Мелованная бумага отличается областью применения: бумага марки ДВ предназначена для высокой печати на одно- и двукрасочных машинах; бумага марки ДО – для офсетной печати на одно- и двукрасочных машинах; бумага марки ДЧ – для офсетной печати на четырехкрасочных машинах. Образцы мелованной бумаги исследуемых марок ДВ, ДО и ДЧ испытывали по стандартным методикам. Для них определяли количество мелованного покрытия (оно было постоянным и составляло $5,0 \pm 0,1 \text{ г}/\text{м}^2$), гладкость и стойкость поверхности к выщипыванию по ТУ 81-01-475-79, белизну по ГОСТ 7690-76Е и влажность по ГОСТ 13525.19-71Е (она соответствовала регламентируемым значениям и составляла 3,5–5,5%).

Таблица 1 – Содержание компонентов в образцах меловальных паст, содержащих синтетическое (разработанная технология) и природное (существующая технология) связующее и использованных для получения бумаги марок ДВ, ДО и ДЧ

Наименование компонента	Содержание компонентов в образцах меловальных паст, масс. ч.					
	для ножевого шабера (С = 52–55%)			для воздушного шабера (С = 37–42%)		
	ДВ	ДО	ДЧ	ДВ	ДО	ДЧ
Пигменты , всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
в том числе:						
каолин	85,0	85,0	85,0	80,0	80,0	80,0
бланфикс	15,0	15,0	15,0	20,0	20,0	20,0
<i>Разработанная технология:</i>						
Связующие , всего	18,5	27,6	36,0	17,5	19,5	21,5
в том числе:						
синтетическое (новый продукт)	1,5	2,6	3,0	7,5	8,5	9,5
латекс	16,0	24,0	32,0	10,0	11,0	12,0
NaКМЦ	1,0	1,0	1,0	–	–	–
<i>Существующая технология:</i>						
Связующие , всего	19,0	28,0	37,0	18,0	20,0	22,0
в том числе:						
природное (казеин)	2,0	3,0	4,0	8,0	9,0	10,0
латекс	16,0	24,0	32,0	10,0	11,0	12,0
NaКМЦ	1,0	1,0	1,0	–	–	–
Вспомогательные вещества , всего	4,2	4,9	5,7	3,2	3,5	3,8
в том числе:						
натр едкий	0,1	0,1	0,1	–	–	–
полифосфат натрия	0,3	0,4	0,6	–	–	–
стеарат кальция	2,0	2,5	3,0	1,0	1,2	1,4
оптический отбеливатель	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6
глицерин	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4
пеногаситель	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
мочевина	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
ИТОГО	141,7	160,5	178,7	138,7	143,0	143,7

Показатели качества образцов мелованной бумаги марок ДВ, ДО и ДЧ, полученных по разработанной (числитель) и существующей (знаменатель) технологиям представлены в таблице 2.

Получено, что качество образцов мелованных видов бумаги марок ДВ, ДО и ДЧ при использовании в меловальных пастах нового синтетического связующего вместо природного соответствует регламентируемым значениям. Поскольку его содержание в меловальных пастах уменьшено на 0,4–1,0 масс. ч., то можно сделать важный вывод

о том, что связующие свойства нового синтезированного продукта выше, чем у природного связующего (казеина).

Таблица 2 – Показатели качества образцов мелованной бумаги, полученных по разработанной / существующей технологиям

Наименование показателя	Значение показателя для образцов мелованной бумаги		
	ДВ	ДО	ДЧ
Гладкость, с: фактическая регламентируемое значение	900 / 870 750–1500	940 / 900 800–1500	1020 / 980 850–1500:
Белизна, %: фактическая регламентируемое значение, не менее	85 / 84 84	86 / 85 84	88 / 87 86
Стойкость поверхности к выщипыванию, м/с: фактическая регламентируемое значение, не менее	2,0 / 2,0 1,8	2,2 / 2,0 2,0	2,4 / 2,2 2,2

Таким образом, новый продукт, синтезированный на основе карбамида, формальдегида и ϵ -аминокапроновой кислоты, может быть использован в составе меловальных паст в качестве связующего. Его эффективность не уступает природному связующему (казеину). Показано, что качество образцов мелованной бумаги марок ДВ, ДО и ДЧ повышается на 3–8% несмотря на то, что снижается содержание полученного нового синтетического связующего по сравнению с природным на 0,4–1,0 масс. ч.

УДК 62-784.43

Н.В. Щербак, доц., канд. техн. наук
n.sisoeva@narfu.ru (САФУ, г. Архангельск, Россия)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХВОЙНОЙ БЕЛЕНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КОМПОЗИЦИИ ФИЛЬТРОВАЛЬНОЙ БУМАГИ

Потребность рынка в фильтровальных бумагах и картона для очистки воздуха ежегодно растет. В России объем производства фильтровальных бумаг для очистки воздуха, ограничен узким спектром выпускаемых марок и крайне невысокими объемами производства, не превышающим 5 % мирового производства. Композиция высокоеффективных и сверхэффективных фильтровальных материалов состоит преимущественно из стекловолокна, характеризующегося сравнительно невысокой (по сравнению с натуральными и синтетическими) стойкостью к многократным деформациям изгиба, смятия и истирания. Фильтровальные картонные для очистки воздуха, нового по-

коления должны обладать комплексом свойств, достижение которых возможно только при комбинировании в композиции микротонких стеклянных и растительных волокон. Для повышения стойкости к истиранию при сохранении высоких фильтрующих способностей российские производители использовали в композиции фильтровальных картонов мерсеризованную целлюлозу. Однако мерсеризованная целлюлоза имеет высокую себестоимость и не является распространенным видом волокнистого полуфабриката, поэтому:

Целью исследований было рассмотреть возможность использования в композиции фильтровального картона для очистки воздуха распространенных волокнистых полуфабрикатов, производимых в России.

Объекты и методы исследований. На основании имеющейся теоретической базы и информации из открытых источников в поисковых исследованиях использовали несколько видов целлюлоз (табл. 1). Геометрические размеры целлюлозных волокон изучали по общепринятой методике с применением анализатора волокна Fiber Tester.

Для изготовления образцов фильтровального картона использовали добавку микротонкого стекловолокна производства ОАО «Новгородский завод стекловолокна». Доля стекловолокна в композиции варьировали от 0 до 75 % с шагом 25. Масса лабораторных образцов составляла $260 \pm 5 \text{ г/м}^2$.

Лабораторные образцы изготавливали и испытывали по стандартным методикам, регламентированным ГОСТами.

Эффективность фильтрации оценивали на тестере фильтров TSI 3160 в соответствии с ГОСТ Р ЕН 1822-3-2012. Тест проводится на плоском образце фильтровального материала площадью $78,5 \text{ см}^2$. Через образец пропускали полидисперсный аэрозоль, разделенный на фракции по размеру частиц 0,03; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 мкм. Измерение характеристик фильтра фиксировали в протоколе испытаний для каждого размера частиц отдельно, а также определяли точку наиболее проникающих частиц (MPPS – most penetration particle size). Скорость потока воздуха при испытании поддерживалась 5 л/мин.

Результаты и их описание. Исследование свойств целлюлозных волокон представлено в таблице 2 и на рисунках 1,2. Для сравнения анализировали и свойства мерсеризованной целлюлозы, традиционно используемой в производстве фильтровальных бумаг.

Полученные значения по длине и ширине исследуемых целлюлозных полуфабрикатов из хвойных пород древесины, отвечают теоретическим представлениям. У образцов небеленых хвойных целлюлоз (СЦБК и ВЦ) ширина волокна выше на 17 %, по сравнению с бе-

леными видами (АЦБК и УИл), что обусловлено меньшей деструкцией волокна в связи с отсутствием отбелки.

Таблица 1 – Технические характеристики волокнистых полуфабрикатов

Показатели	Значение			
Обозначение	АЦБК	УИл	СЦБК	ВЦ
Производитель	АО «Архангельский ЦБК»	Группа «Илим», филиал «Усть- Илимский ЦБК»	ПАО «Сокольский ЦБК»	ОАО «Выборгская целлюлоза»
Варка	сульфатная, СА	сульфатная, СА	бисульфит- ная, БСИ	сульфитная, СИ
Марка	ХБ-2	ХБ-2	модифициро- ванный	-
Вид волокна	хвойное беленое	хвойное беленое	хвойное небеленое	хвойное небеленое
Жесткость, ед каппа	13-18	15-20	115 °Бе	35-45
Непровар, %	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,3$	$\leq 1,5$
Степень помола, °ШР	12-15	12-15	14-16	14-16

Таблица 2 – Измерение исходных геометрических размеров целлюлозных хвойных волокон

Целлюлоза	Средняя длина, мм	Средняя ширина, мкм	Содержание ме- лочи, % (длина менее 0,2 мм)	Фактор формы, %
АЦБК	2,31	27,2	2,1	85
УИл	2,55	28,6	1,0	82
СЦБК	2,81	34,0	2,3	86
ВЦ	2,70	34,0	2,2	80
Мерсеризованная	2,40	27,7	0,5	60

Длина хвойной целлюлозы производства АЦБК несколько ниже по сравнению с аналогом, производства УИл. Данный факт можно объяснить качеством древесной щепы, в соответствии с ГОСТ 15815-83 в щепе из хвойных пород древесины, допускается присутствие щепы лиственных пород до 10 %. В пробах товарной хвойной беленой целлюлозы АЦБК обнаружено содержание лиственной целлюлозы в количестве 5-8 %. В пробе хвойной целлюлозы УИл примесь лиственной целлюлозы не обнаружена, что обусловлено преобладанием хвойных лесов на арендованных предприятиях территориях лесопользования.

Волокнистые полуфабрикаты АЦБК и УИл, сопоставимы по характеристикам жесткости, исходной степени помола и т.п., см. таблицу 1. Выявленные отличия в морфологии волокон обусловлены ис-

пользованием в производстве щепы разных пород, так на АЦБК преимущественно используется сосна, а на УИл – ель.

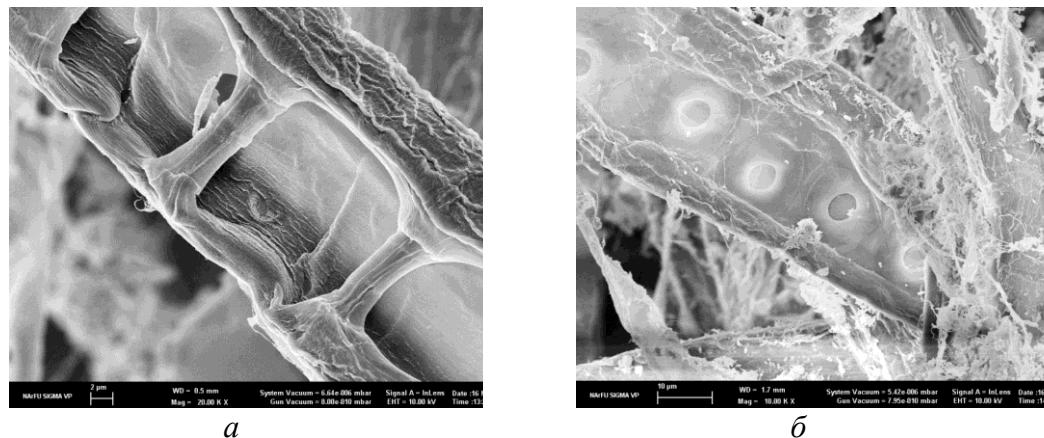


Рисунок 1 – Микрофотографии целлюлозы производства
(а) АО «Архангельский ЦБК»;
(б) Группа «Илим», филиал «Усть-Илимский ЦБК»

Анализ волокон на Fiber Tester выявил одно из ключевых отличий мерсеризованной целлюлозы от традиционных волокнистых полуфабрикатов – Фактор формы (отношение проекции длины волокна к его истинной длине, выраженное %). Фактор формы мерсеризованной целлюлозы составляет 60 %, т.е. волокна очень гибкие, сильно изогнутые, рисунок 2 α , при этом проба не содержит мелкого волокна. Фактор формы всех остальных исследуемых целлюлоз СА, СИ и БСИ выше 80 %, т.е. волокна сильно выпрямленные, без извивостей. Наглядно, разница представлена на микрофотографиях, рисунок 2.

Таким образом, способность к формированию листа из мерсеризованной и др. целлюлоз будут сильно отличаться. Полученные результаты позволили скорректировать содержание хвойных СА, СИ и БСИ целлюлоз при моделировании композиции по волокну фильтровального картона. На первом этапе изготавливали лабораторные образцы картона, из целлюлоз СЦБК и АЦБК размолотых до 22 ШР, проклеенных в массе, рисунок 3. Повышение доли целлюлозы СЦБК приводит к снижению сопротивления потоку воздуха, т.е. повышению производительности фильтра. Обратная картина наблюдается при использовании целлюлозы АЦБК, повышение доли которой ведет к резкому, негативному увеличению сопротивления потоку воздуха. Выявленная разница объясняется различиями в свойствах этих полуфабрикатов. При сульфитной (модифицированной, бисульфитной) варке, в поверхностных слоях клеточной стенки целлюлозного волокна остается большее количество гемицеллюлоз, волокна становятся более мягкие,

гибкие. Сульфитная целлюлоза традиционно использовалась в мировой ЦБП для получения фильтровальных и впитывающих видов бумаг. Эффективность очистки воздуха при этом меняется не линейно, максимум обнаружен при 50 %-ом содержании целлюлоз, в обоих случаях.

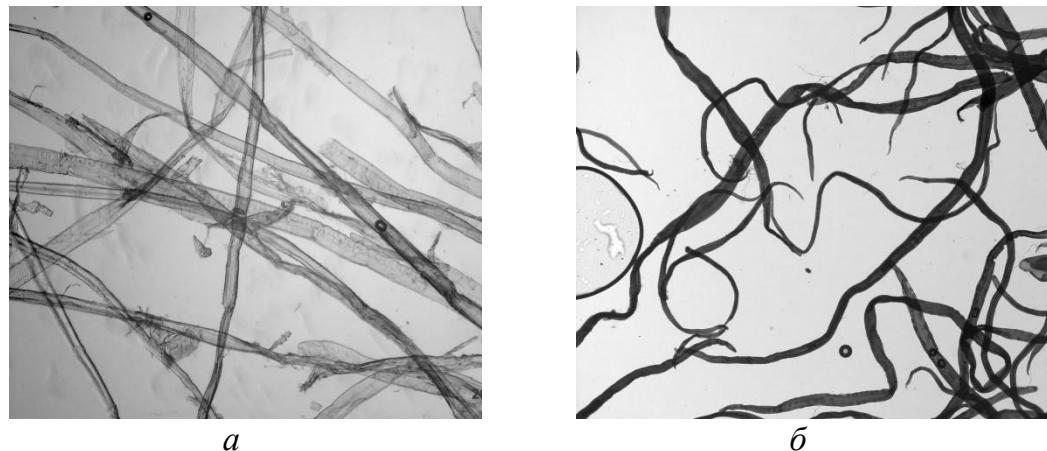


Рисунок 2 – Микрофотографии целлюлоз, на примере:
(а) СЦБК; (б) мерсеризованной

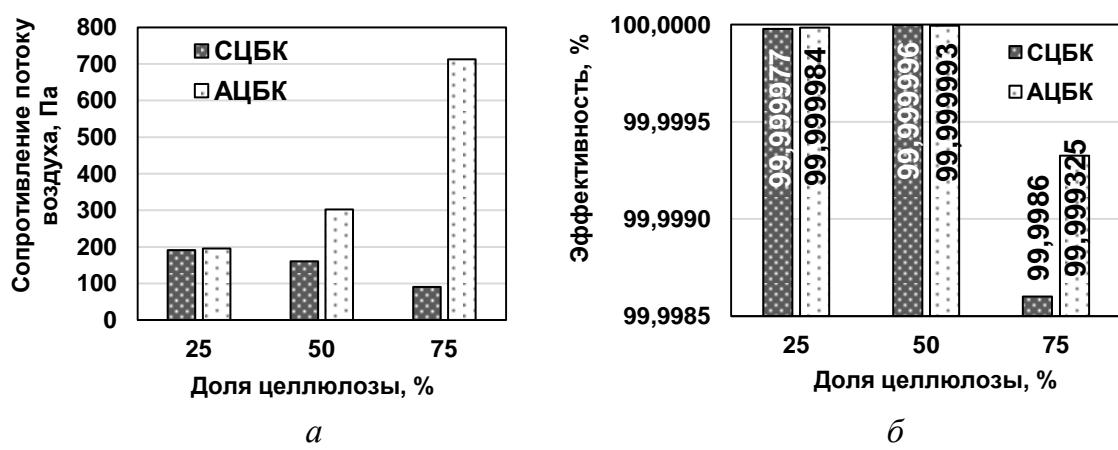


Рисунок 3 – Влияние добавки хвойной целлюлозы на (а) сопротивление потоку воздуха и (б) эффективность очистки воздуха

Основываясь на полученных результатах и учитывая разницу в морфологии, были опробованы другие виды хвойных целлюлоз. Для снижения сопротивления потоку воздуха, целлюлоза предварительно не размалывалась, проклейка в массе не применялась, рисунок 4. Наилучшие результаты по совокупности свойств, обнаружили образцы из бисульфитной СЦБК и сульфитной ВЦ. Эффективность очистки воздуха для этих образцов, также оказалась выше на порядок, 99,999 для образцов с содержанием СЦБК и ВЦ; 99,99 – АЦБК и УИл. Отметим,

что в результате хранения образцы без проклейки распушились, эффективность упала на порядок, за три месяца.

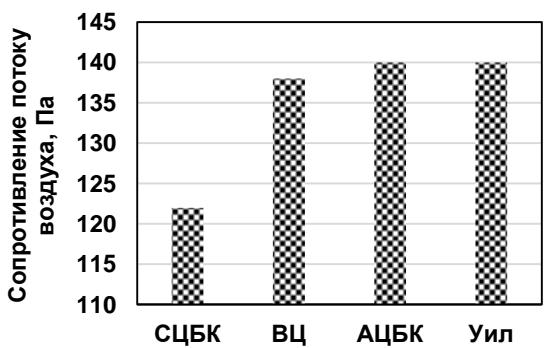


Рисунок 4 – Влияние вида целлюлозы на сопротивление потоку воздуха образцов картона

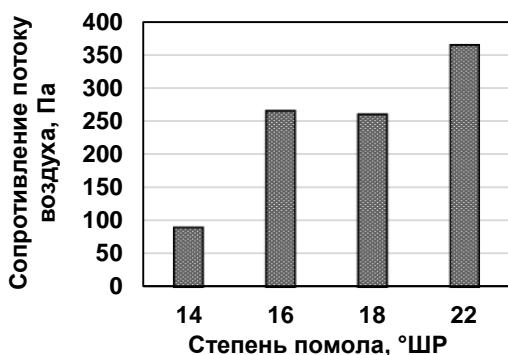


Рисунок 5 – Влияние степени помола целлюлозы СЦБК на сопротивление потоку воздуха образцов картона

Анализ влияния степени помола показал: увеличение степени помола целлюлозы закономерно приводит к ухудшению производительности исследуемых образцов. Сопротивление потоку воздуха растет, рисунок 5, на примере бисульфитной целлюлозы СЦБК. Эффективность очистки при этом остается на одном уровне, в данном диапазоне изменения степени помола. Аналогичные картины были получены при размоле других видов целлюлоз.

Установлено, что для получения образцов картона с заданным уровнем фильтрующих характеристик, размол целлюлозы не применим, допустимо рафинирование (слабое механическое воздействие без повышения степени помола и без укорочения волокна) с целью гидратации (набухания) целлюлозы. Степень помола не должна повышаться более чем на 2 °ШР от исходной.

Проведенные исследования позволили оценить возможность использования разных видов хвойных целлюлоз в композиции фильтровального картона. В ходе исследований были разработаны как двух-, так и трехкомпонентные составы по волокну, позволяющие получить баланс между низким сопротивлением потоку воздуха и хорошей эффективностью. Показана возможность получения фильтровальных картонов с пониженным содержанием дорого стекловолокна, мерсеризованная целлюлоза может быть полностью заменена сульфитными и бисульфитными видами полуфабриката. Повысить плотность листа при этом, возможно добавкой, размолотой хвойной беленой целлюлозы. Ввиду ограниченного объема данной публикации, более подробно

результаты исследований будут представлены в следующих работах автора.

Все исследования проведены на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера».

УДК 676.017.2

А.Н. Романова, аспирант, Я.В. Казаков, доц., д-р техн. наук
А.В. Малков, доц., канд. хим. наук
j.kazakov@narfu.ru, (САФУ, г. Архангельск, Россия)

СРАВНЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ТОП-ЛАЙНЕРА ИЗ ПЕРВИЧНОГО И ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНА

Современные тенденции развития целлюлозно-бумажной отрасли во многом связаны с рециклингом бумаги и картона и возрастанием доли вторичного волокна в композиции бумаги, картона и изделий из них. Неоднородность структуры картона, как из первичного, так и из вторичного волокна, обуславливается анизотропией, волокнистой природой материала и существующей технологией его изготовления и является одной из характерных его особенностей.

Неоднородность структуры бумаги и картона при механическом нагружении неизбежно ведет к появлению вариации в величинах местной деформации в испытуемом образце. Наблюдаемые при этом эффекты существенно зависят от анизотропии структуры, во многом определяющей механические свойства исследуемого материала [1]. Таким образом, учет макроструктурной неоднородности, анизотропии и количественная оценка неоднородности деформаций позволяют более надёжно прогнозировать поведение целлюлозно-бумажного материала при его эксплуатации [3].

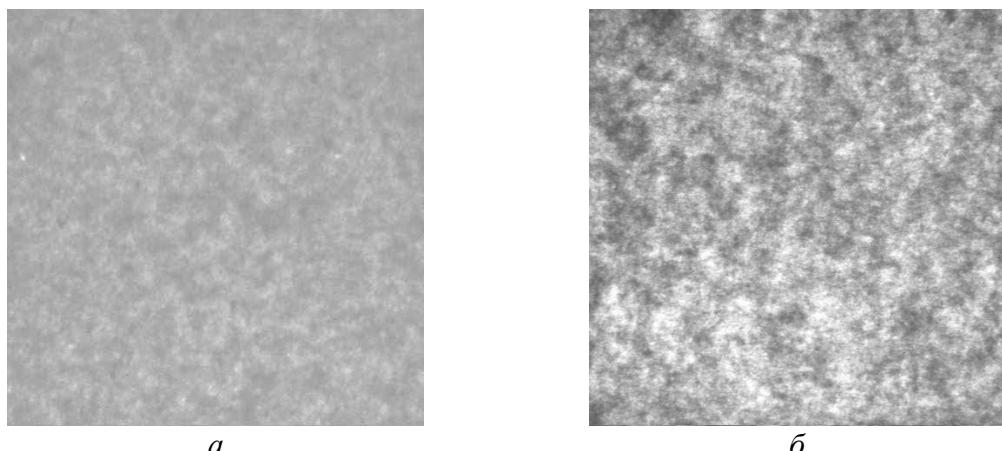
Для количественной оценки распределения локальных растягивающих, сжимающих и сдвиговых деформаций, возникающих в структуре картона при приложении растягивающей нагрузки, нами была разработана специальная методика. Согласно методике производится подготовка образцов к испытанию, нанесение на них сетки точек с заданным шагом, фотофиксация процесса растяжения образцов и обработка полученных изображений и массива данных с помощью программного обеспечения [2].

При анализе фотоснимков определяются координаты точек (узлов) до момента приложения растягивающей нагрузки и их смещения в процессе растяжения. Используя методы и формулы метода конечных элементов (МКЭ) для изопараметрических треугольных элемен-

тов [4], рассчитываются величины продольных ε_x , поперечных ε_y , и сдвиговых γ_{xy} локальных деформаций [5]. Результаты представляются в виде диаграмм распределения локальных деформаций в образце при растяжении, гистограмм распределения и ряда статистических характеристик. Методика и результаты ее применения на образцах картона топ-лайнера приведены в работах [3,4,5].

Для сравнительной оценки неоднородности формирования был выбран и испытан картон топ-лайнера с белым верхним слоем из первичного (1) и вторичного (2) волокна: 1 – АО «Монди Сыктывкарский ЛПК» ($125 \text{ г}/\text{м}^2$) и 2 – АО «Караваево» ($130 \text{ г}/\text{м}^2$).

У образцов предварительно неразрушающими методами были определены характеристики неоднородности структуры на анализаторе формования PTI Formation Tester и анизотропии жесткости при растяжении на L&W TSO-tester, рис.1.

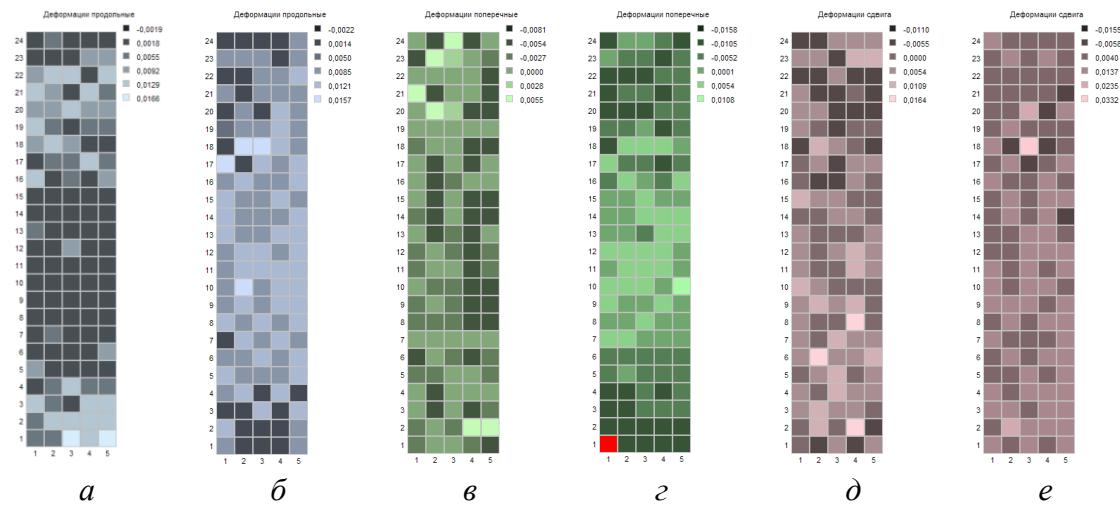


a – из макулатуры, $I_\phi = 150$, $TSI_{MD/CD} = 2,01$;
б – из первичного волокна, $I_\phi = 250$, $TSI_{MD/CD} = 2,55$

Рисунок 1 – Примеры изображений просвета образцов картона топ-лайнера, полученных на анализаторе формования PTI Formation Tester, образец $120\times120 \text{ мм}$

Исследованные материалы (1 и 2) отличались по композиционному составу и были изготовлены на разных КДМ при разной скорости. Это обусловило различие их свойств и неоднородность структуры. Уровень неоднородности структуры, оцениваемый по индексу формования, существенно выше у топ-лайнера из первичного волокна (Рис. 1,*б*). Также материалы продемонстрировали различия в анизотропии упругих свойств, по TSI она равна 2,01 и 2,55. Следовательно, закономерности формирования неоднородностей локальных деформаций топ-лайнера из первичного и вторичного волокна должны иметь свои особенности.

После испытания на растяжение образцов картона 1 и 2 был проведен анализ фотоснимков. В ходе математической обработки координат и смещений узлов сетки до и после растяжения были получены диаграммы распределения локальных деформаций в образцах при растяжении, рис. 2.



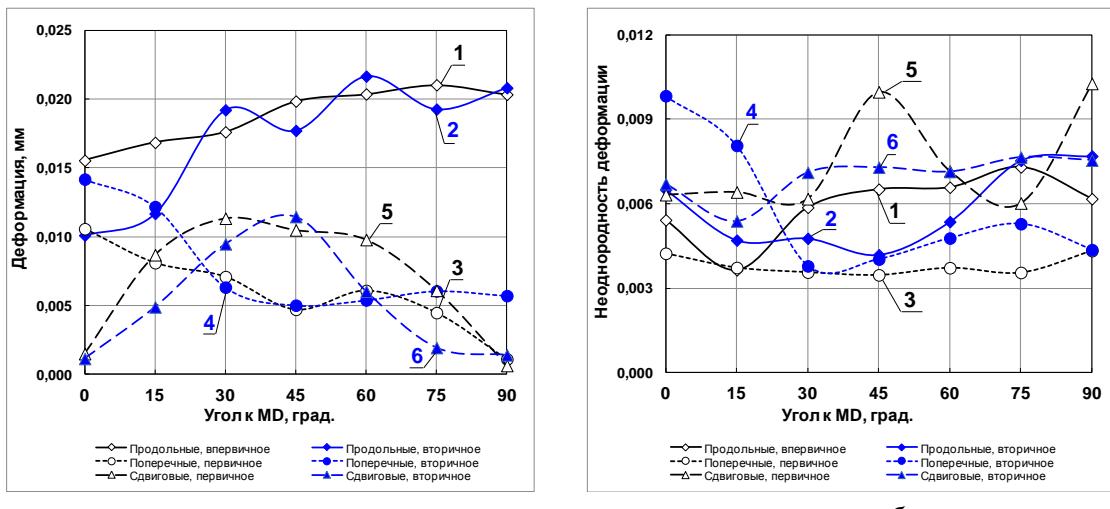
a, б – продольные (1,2); в, з – поперечные (1,2); д, е – сдвиговые (1,2)

Рисунок 2 – Диаграммы распределения локальных деформаций при растяжении образцов картона топ-лайнера из первичного (1) и вторичного (2) волокна до общей деформации 2,5 мм

Диаграммы позволяют визуально оценить распределение локальных растягивающих, сжимающих и сдвиговых деформаций в образце картона. Полученные диаграммы показывают, что наибольшим числовым значениям деформаций соответствуют наиболее светлые области диаграмм, наименьшим – темные. Анализ и сравнение диаграмм «деформации продольные» (*a, б*) образцов 1 и 2 позволяет сделать вывод о наибольшей устойчивости к деформациям образцов 1.

Количественная оценка обнаруженных неоднородностей производилась путем статистической обработки полученных данных с определением средних и стандартных отклонений σ_x . За характеристику неоднородности локальных деформаций принято среднее квадратическое отклонение σ_x .

На рис. 3 показано влияние преимущественного угла ориентации волокон, изменяемое за счет вырезки образцов под разными углами к машинному направлению, на среднее значение деформаций и их стандартное отклонение для конечных элементов в образце картона топ-лайнера при растяжении до 2,5 мм.



1 – продольные, первичное волокно; 2 – продольные, вторичное;
3 – поперечные, первичное; 4 – поперечное, вторичное;
5 – сдвиговые, первичное; 6 – сдвиговые, вторичное

Рисунок 3 – Влияние угла вырезки образца на средние значения деформаций (а) и стандартное отклонение деформаций конечных элементов (б) при растяжении образцов топ-лайнера до 2,5 мм

Представленные на рис.3^а данные, полученные при постоянной величине общей деформации и увеличении угла преимущественной ориентации волокон в образцах картона из первичного и вторичного волокна, показывают, что локальные растягивающие деформации возрастают (кривые 1,2); сжимающие – уменьшаются (кривые 3,4); сдвиговые – имеют максимальный предел при 30° и 45° к МД (кривые 4 и 6, соответственно);

Кроме того, наблюдается рост средней величины сдвиговых деформаций при увеличении угла вырезки от 0° до достижения максимального предела и снижение этой величины после его прохождения. В свою очередь, доминирование растягивающих деформаций можно объяснить тем фактом, что они возникают вдоль линии нагружения. Преобладание деформаций сжатия у образцов, вырезанных по углом 0° к МД объясняется тем, что сжатие происходит перпендикулярно преобладающей оси ориентации волокон в структуре, деформациям подвергаются главным образом связи между волокнами, жесткость которых существенно ниже, чем у самих волокон.

При этом неоднородность локальных деформаций, оцениваемая по среднему квадратическому отклонению (Рис. 3^б), изменяется незначительно. Тем не менее, можно отметить, что чем выше величина локальных деформаций, тем выше и их неоднородность.

Работа выполнена на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казаков Я.В. Количественная оценка неоднородности деформирования образца бумаги при одноосном растяжении с постоянной скоростью // Лесн. журн., 2013. №2. С.180–185. (Изв. высш. учеб. заведений)
2. Свид. № 2014617014. Российская Федерация. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Программа для анализа полей локальных деформаций и напряжений в образцах бумаги при растяжении (Неоднородность деформирования) / Я.В. Казаков, О.Я. Казакова, А.В. Рудалев: заявитель и правообладатель ФГАОУ ВПО САФУ (RU). № 2014614773; заявл. 22.05.2014; опубл. 09.07.2014, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.
3. Казаков Я.В. Неоднородность деформирования бумаги. / В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. III Междунар. науч.-техн. конф. (Архангельск, 9–11 сентября 2015 г.) // Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2015. С.17–24.
4. Романова А.Н., Казаков Я.В., Малков А.В. Влияние направления ориентации волокна в образце картона на соотношение растягивающих, сжимающих и сдвиговых деформаций при испытании на растяжение / В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. IV Междунар. науч.-техн. конф. (Архангельск, 14–16 сентября 2017 г.) // Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2017. С.108–113.
5. Kazakov Y., Romanova A. and Galimzyanova A. Effect of fiber orientation in a paper sheet on ratio of local tensile, compressive and shear deformations at the tensile test / “Deformation and damage mechanisms of woodfibre network materials and structures” // Book of Abstracts: Euromech Colloquium 592, 7–9 June 2017, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. P.72–73.

УДК 676.274

А.А. Дряхлицын¹, магистрант, Т.А. Королева²
Л.А. Миловидова², М.А. Иконникова²
andrejdryahlitsyn@yandex.ru (¹ВШЕНИТ, ²САФУ, г. Архангельск, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТНОЙ ОСИНОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЖЁСТКИХ УСЛОВИЯХ ВАРКИ

Ключевые слова: осина, растительное сырьё, методы делигнификации, целлюлоза, бумагообразующие свойства.

Введение

Решение вопроса о переработке легкодоступной и быстро возобновляемой лиственной древесины, в частности таких пород как, осина и берёз стало актуальным с начала 70 – ых годов. И с начала 80 – ых годов началась интенсивная переработка лиственных пород древесины, берёза и осина стали одними из основных видов древесного сырья в ЦБП. Из волокон лиственной древесины, благодаря ее специфическим свойствам, получается бумага с гладкой печатной поверхностью и высокой непрозрачностью.

Большие объёмы лиственного древостоя, а именно таких пород, как осина и берёза расположены в крупнейших регионах производителях целлюлозно-бумажной продукции (табл.1). Наибольший запас этих пород в РФ отмечен для Пермского края и Республики Коми, в которых регионах расположены крупные целлюлозно-бумажные комбинаты.

Таблица 1 - Запас спелых и перестойных лесонасаждений данные 2017 г.

Наименование регионов	Эксплуатационный запас спелых и перестойных насаждений, тыс. куб. м					
	в том числе по группам пород		в том числе по основным породам			
	хвойные	мягколиственные	ель	сосна	берёза	осина
Архангельская обл.	1359550	386450	894500	460910	341010	40800
Пермский край	349982,2	183246,2	315768	28245,9	128963,7	46843,6
Республика Коми	1643440	378380	1073008	54970	284860	92990

В настоящее время предприятия ЦБП перерабатывают лиственную древесину в соотношении пород берёза:осина – 60:40, 70:30. Использование больших объемов древесины берёзы обусловлено в первую очередь более высокой плотностью (береза 460-570 кг/м³; осина 370-400 кг/м³) и целлюлоза из древесины березы по сравнению с цел-

люлозой из осины имеет более длинное волокно при меньшей ширине [1]. Так же древесина осины содержит значительно большее количество сосудов, что может быть причиной ухудшения бумагообразующих свойств целлюлозы.

Не смотря на преимущества переработки древесины березы по сравнению с осиной, масштабная вырубка древесины берёзы, огромные запасы осины и более низкая стоимость балансовой древесины осины по сравнению с берёзовой, делают осину перспективным сырьем для ЦБП.

Таким образом, исследование вопроса использования древесины осины в качестве основного сырья при производстве целлюлозы является важнейшей задачей. Кроме того, для большинства российских предприятий насущной проблемой является увеличение производительности существующих линий производства полуфабрикатов.

Экспериментальная часть

В данной работе представлено возможное решение обеих задач. Проведен лабораторный эксперимент, цель которого состояла в получении сульфатной осиновой целлюлозы с числом каппа в интервале 19...21 и 24...26 ед. и удовлетворительными показателями качества. Временной режим варки «жёсткий»: пропитка – 15 мин, 1 стоянка (верхняя варочная зона) – 8 мин, стоянка на конечной температуре (нижняя варочная зона) – 25 мин.

Эксперимент состоял в решении нескольких задач:

1 – Разработка температурного режима варки для получения полуфабрикатов из древесины осины с числом каппа в интервале 19...21 и 24...26 ед;

2 – Определение оптимального расхода щёлочи на варку древесины осины;

3 – Определение качественных характеристик в полученных образцах целлюлозы: выход целлюлозы, непровар, число каппа, вязкость, содержание экстрактивных веществ, разрывная длина, нулевая разрывная длина, индекс прочности при растяжении, индекс раздирания.

Лабораторные работы проводились на базе оборудования инновационно-технологического центра «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» Северного Арктического Федерального Университета им. М.В. Ломоносова.

Результаты и их обсуждение

Для проведения варок использовались образцы производственной щепы, которые были отсортированы на фракционаторе АЛГМ - лабораторная вибрационная сортировка с диаметром перфораций на

ситах 30, 20 и 10 мм. В последующей работе использовалась фракция щепы с сита диаметром перфорации 20 мм, средняя длина щепки 20 – 25 мм, толщина 4 – 5 мм. Влажность щепы составляла 7,0 %.

Для варок применялся производственный белый щелок со следующими характеристиками:

- общая титруемая щелочность, г/л в ед. Na ₂ O	120,8
- активная щелочь, г/л в ед. Na ₂ O	96,0
-эффективная щелочь, г/л в ед. Na ₂ O	82,6
- сульфидность, %	28,0

Температура в зонах варки варьировалась в интервале от 152 до 162 °С, расход щелочи от 17,0 до 20,0 %. Температура в зоне пропитки поддерживалась постоянной и соответствовала 117 °С, что позволяло обеспечить протекание предварительных химических реакций, предотвращающих конденсационные процессы лигнина.

Временной режим варки древесины при гидромодуле 3 был следующим:

Подъём до 117 °С – 40 мин

Стоянка на 117 °С - 15мин

Подъём до температуры верхней варочной зоны - 17мин

Стоянка на температуре верхней варочной зоны – 8 мин

Подъём до температуры нижней варочной зоны – 3 мин

Стоянка на температуре нижней варочной зоны – 25 мин

Все исследованные режимы варки древесины осины приведены в таблице 3.

Контроль за процессом варки осуществлялся по значению pH и содержанию остаточной щёлочи в чёрном щёлке, количеству непровара и числу каппа целлюлозы. Количество непровара для всех режимов варки было незначительным и не превышало 0,23 %.

Скорость варочного процесса древесины увеличивается только при повышении температуры в верхней зоне до 156 °С и нижней до 162 °С. Степень провара целлюлозы составила 17 и 18 ед. числа каппа. В данном случае при расходе щёлочи 18 % величина Н-фактора составила 277, при расходе щёлочи 19 % - 281, при остальных режимах Н-фактор изменялся в несущественном интервале от 193 до 233.

Поиск оптимального режима варки древесины, который позволил бы достигнуть число каппа целлюлозы в интервале 19...21 и 24...26 ед. был ограничен варированием температуры варки и расхода щелочи. Результаты эксперимента приведены в таблице 3 и на рисунке 1.

Повышение температуры варки от 158 до 162°С при расходе щёлочи 18 % повлияло на изменение выхода целлюлозы незначитель-

но, только при температуре 160 °С наблюдается прирост выхода на 0,9 %.

Таблица 3 – Условия варки древесины и показатели целлюлозы

Расход акт. щёлочи, % от массы древесины в ед. Na ₂ O	Условия варки			Н - фактор	Показатели целлюлозы		Содержание щёлочи в чёрном щёлоке	
	пропит-ка	верхняя зона варки, °C	нижняя зона варки, °C		Выход сорт.ц., %	Выход непровара, %	Число каппа	активная щёлочь г/л, ед. Na ₂ O
17,0	117	152	158	194	55,8	0,23	28,3	18,9
18,0	117	152	158	196	55,0	0,01	24,9	21,9
18,0	117	154	160	231	55,9	0,06	20,2	19,9
18,0	117	156	162	277	54,9	0,05	18,2	21,3
19,0	117	152	158	200	56,1	0,13	25,5	22,9
19,0	117	154	160	231	54,8	0,16	20,6	21,5
19,0	117	156	162	281	54,3	0,13	17,0	25,0
20,0	117	152	158	196	55,3	0,06	23,6	21,9
20,0	117	154	160	233	55,4	0,07	19,3	23,7
								13,2

Повышение температуры при расходе щёлочи 19 %, привело к нежелательному снижению выхода целлюлозы, при 158 °С его величина была максимальной в эксперименте и составила 56,1%, повышение температуры до 160 °С и более сопровождалось снижением выхода в среднем на 1,55 %.

Влияние повышения температуры со 158 до 160 °С при расходе щёлочи 20 % на изменение выхода отсутствует.

При исследуемых расходах щёлочи повышение температуры со 158 до 160 °С во всех случаях приводит к практически одинаковому увеличению скорости варки, число каппа целлюлозы в среднем снижается на 4,6 ед.

Дальнейшее повышение температуры до 162 °С имеет более значимое влияние на снижение числа каппа целлюлозы при расходе щёлочи 19 %, число каппа снизилось на 1,8 раза больше по сравнению с образцом, полученным при расходе щёлочи 18%. Это свидетельствует о том, что повышение температуры и увеличение расхода щёлочи в условиях эксперимента приводит к улучшению избирательности варки, для обоих случаев величина Н-фактора в эксперименте была максимальной 277 и 281.

Для всех режимов варки содержание остаточной эффективной щёлочи в чёрном щёлоке было удовлетворительным, более 5 г/л в ед.

Na_2O . Для исключения процессов переосаждения лигнина и геми в конце варки содержание остаточной эффективной щелочи должно быть не менее 5,0 г/л в ед. г/л, ед. Na_2O .

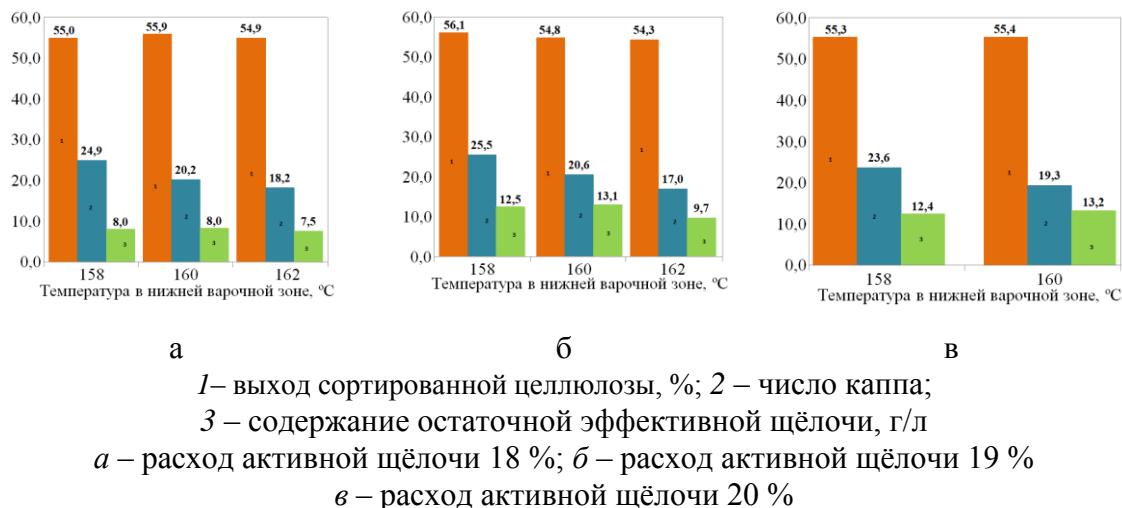


Рисунок 1 – Влияние температуры на показатели целлюлозы и чёрного щёлока при варке древесины осины

Для заданного значения интервалов числа каппа 19..21 и 24...26 ед. было выбрано 3 оптимальных режима (табл. 4)

Таблица 4 – Показатели осиновой целлюлозы

№	Условия варки			
	расход щелочи, %	температура в нижней варочной зоне, °C	H-фактор	содержание ост.э.щ. в чёрном щёлоче, г/л
1	19	160	230	13,0
2	18	158	200	8,0
3	20	158	200	12,4

Для выбранных оптимальных режимов варки были определены качественные характеристики целлюлозы, которые приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Показатели качества осиновой целлюлозы

№	Показатели целлюлозы				
	число каппа	непровар, %	выход сорт. ц., %	вязкость, мл/г	Содержание экстр.в, %
1	20,6	0,16	54,8	1150	1,00
2	24,9	0,01	55,0	1350	1,09

Выводы:

В результате исследовательской работы разработаны режимы варки осиновой древесины, которые позволяют получить целлюлозу с числом каппа в интервале 19...21 и 24...26 ед. Высокие значения вязкости целлюлозы гарантируют удовлетворительный уровень показателей механической прочности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Karlsson H. Fiber Guide – Fibre Analysis and Process Applications in the Pulp and Paper Industry. 2006 120 p.

УДК 539.233

М.А. Холмова¹, доц., канд. техн. наук

Я.В. Казаков¹, доц., д-р техн. наук

Т.А. Тихановская¹, магистр, О.С. Михайлова², аспирант

А.В. Канарский², профессор, д-р техн. наук

¹m.holmova@narfu.ru, ²j.kazakov@narfu.ru, ²alb46@mail.ru

(¹САФУ, г. Архангельск, ²КНИТУ, г. Казань, Россия)

МОДИФИКАЦИЯ РЕЖИМА ПОДГОТОВКИ СОСТАВА ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ КРАХМАЛЬНОЙ ПРОКЛЕЙКИ КАРТОНА

Крахмал является одним из основных связующих веществ, используемых в производстве бумаги и картона. Это связано как с его уникальными функциональными свойствами, так и с низкой ценой, возобновляемостью сырьевых ресурсов и экологической чистотой. Крахмал, как и все связующие вещества, используемые при производстве бумаги, связывает между собой волокна в бумажном листе и тем самым способствует повышению сомкнутости и механической прочности бумаги.

Природный или нативный крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов: линейного – амилозы и разветвленного – амилопектина, общая эмпирическая формула которых – $(C_6H_{10}O_5)_n$. Амилоза построена главным образом из остатков α -D-глюкопиранозы с α -1–4 - связями. Молекулы амилопектина сильно разветвлены и состоят из фрагментов амилозы (около 20 моносахаридных остатков), связанных между собой α -1,6-гликозидными связями. В зависимости от исходного сырья содержание амилозы в крахмале составляет от 10 до 30 % [1].

При введении в бумажную массу в качестве связующего предпочтение отдается крахмалу из картофеля и других клубневых культур по следующим причинам: меньшая температура клейстеризации, более высокая степень полимеризации амилозы до 3000, при 800 у

зерновых, более высокая растворимость с образованием прозрачных растворов, лучшая удерживаемость на волокнах [2].

Поэтому для проведения исследования был выбран именно картофельный крахмал. Поверхностной крахмальной проклейке подвергался картон лабораторного изготовления из сульфатной небеленой целлюлозы Российского производства.

В настоящее время нативный крахмал в качестве связующего применяется крайне редко, его повсеместно заменяют модифицированными крахмалами различного вида. Поэтому кроме нативного крахмала для поверхностной проклейки использовался крахмал, модифицированный амилолитическими ферментами, вызывающими его энзиматическую модификацию (амилаза, изоамилаза и пуллуланаза) [3].

Для исследования влияния вида крахмала, используемого для поверхностной проклейки, на свойства картона, были проведены обработки образцов материала составом на основе нативного и биомодифицированного крахмала. А затем проведена оценка физико-механических (прочностных и деформационных) свойств.

Суспензию крахмала с концентрацией сухих веществ 20 % клейстеризовали, остужали и вносили один из ферментов в расчете 200 единиц активности на 1 г сухих веществ. Затем крахмальный клейстер с внесенными ферментами выдерживали в течение 3 часов при температуре 50 °C и постоянном перемешивании.

Пропитку образцов картона проводили при концентрации крахмала 20 % и 10 %. Пропитанные образцы картона высушивали конвективно при комнатной температуре. А далее изучали физико-механические свойства картона при испытании на растяжение на приборе Тестсистема – 101 [4].

Прочность картона оценивали с помощью разрушающего напряжения (σ_p) и работы разрушения (A_p), а жесткость – с помощью начального модуля упругости (E_1), деформации при разрушении (ε_p) и жесткости при растяжении (S_t) (таблица 1).

Пропитка образцов картона как нативным, так и модифицированным крахмалом приводит к получению более прочных образцов картона (в среднем на 35 %). Использование для поверхностной проклейки нативного крахмала и крахмала модифицированного пуллуланазой приводит к повышению жесткости и снижению растяжимости образцов картона в среднем на 45 и 20 %, соответственно (рис. 1).

Это очевидно связано с различиями в механизме модификации крахмала: пуллуланаза способна гидролизовать α -1,6-гликозидные связи в пуллулане, амилопектине и других разветвленных полисахаридах, что ведет к появлению линейных олигосахаридов, содержащих

α -1,4-гликозидные связи. Однако, если между двумя α -1,6-гликозидными связями расположено больше трех остатков глюкозы, то процесс расщепления идет значительно медленнее. Изоамилаза также гидролизует α -1,6-гликозидные связи в ветвящихся полисахаридах. Однако, в отличие от пуллуланазы, изоамилаза подвергает гидролизу все боковые связи амилопектина [5].

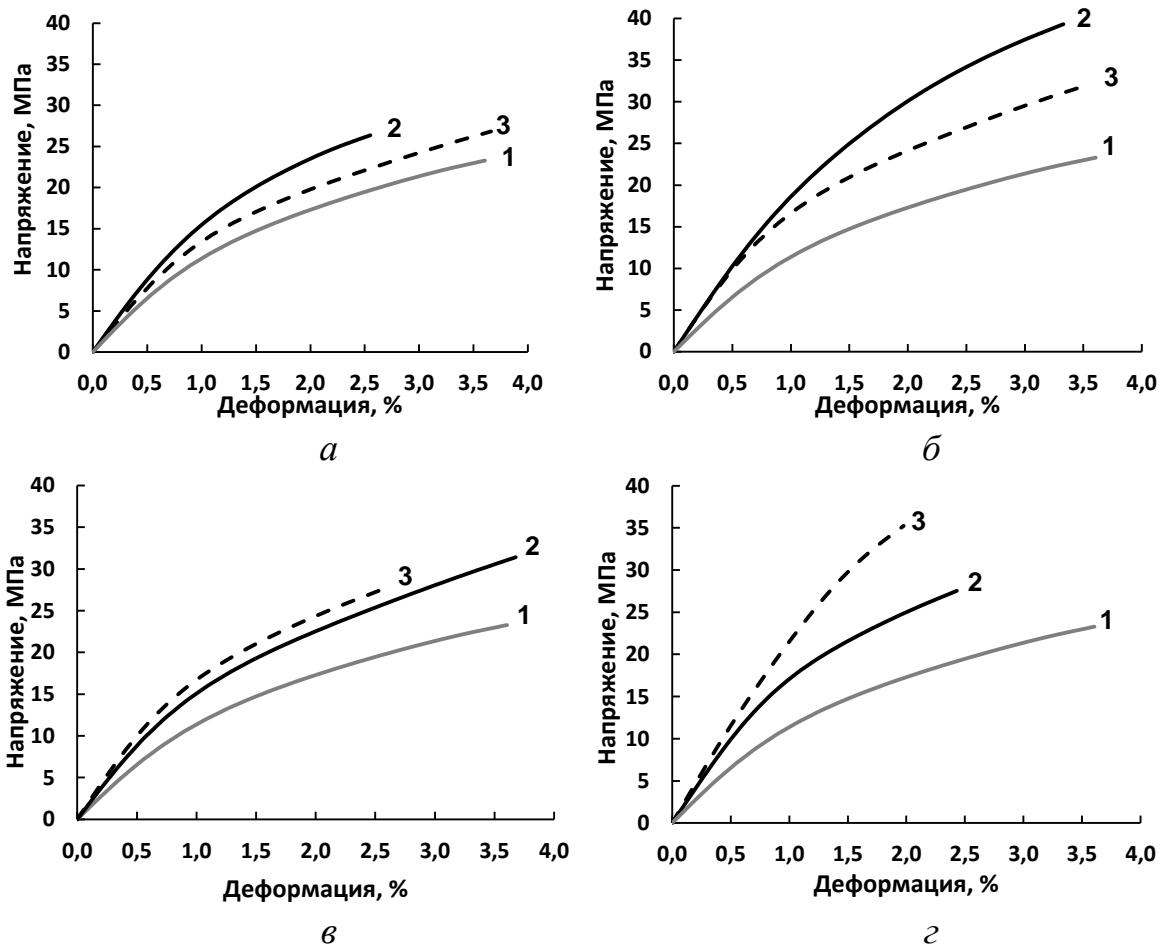
Фермент α -амилаза гидролизует α -1,4-гликозидные связи в крахмале. Фермент имеет выраженное сродство к гликозидным связям, удаленным от конца молекулы.

Результаты поверхностной обработки картона модифицированным и немодифицированным крахмалом сильно зависят от вязкости используемого для проклейки раствора. Чем выше вязкость, тем труднее происходит проникновение раствора внутрь материала. Поэтому на следующем этапе исследования было предложено снизить концентрацию раствора, используемого для поверхностной проклейки в два раза ($c = 10\%$).

Таблица 1 – Влияние вида крахмала и концентрации состава, используемого для поверхностной проклейки, на физико-механические свойства картона

Вид крахмала, используемого для проклейки	Концентрация состава, %	Показатели				
		прочности		жесткости		
		σ_p , МПа	A_p , мДж	ε_p , %	E_1 , МПа	S_t , кН/м
Контроль (без проклейки)	–	23,3	229	3,61	1390	406
нативный крахмал	20	26,3	167	2,55	1860	509
	10	26,8	260	3,66	1640	462
крахмал, модифицированный амилазой	20	39,3	316	3,33	2120	564
	10	32,0	287	3,54	2110	565
крахмал, модифицированный изоамилазой	20	31,4	307	3,68	1880	544
	10	27,8	179	2,60	2140	571
крахмал, модифицированный пуллулоназой	20	27,5	161	2,43	2060	542
	10	35,3	150	1,98	2360	616

Снижение концентрации состава, используемого для крахмальной проклейки с 20 до 10 %, при модификации крахмала пуллулоназой приводит к повышению прочности и жесткости на 14 % и снижению растяжимости образцов картона на 18 %. При использовании для проклейки разбавленных составов ($c = 10\%$) на основе крахмала, модифицированного амилазой и изоамилазой, приводит к потере прочности образцов картона на 15 %.



a – нативный крахмал; *б* – амилаза; *в* – изоамилаза; *г* – пуллулоназа;
 1 – без поверхностной обработки; 2 – концентрация состава 20 %;
 3 – концентрация состава 10 %

Рисунок 1 – Влияние вида крахмала и концентрации состава, используемого для поверхностной проклейки, на кривые «напряжение – деформация»:

Выводы по работе:

1. Обнаружено, что проведение поверхностной обработки картона составами на основе модифицированного крахмала позволяют повысить его прочность в среднем на 35 % и жесткость на 45 %, при этом растяжимость снижается на 20 %.

2. Понижение концентрации составов на основе крахмала, используемых для поверхностной проклейки картона, с 20 до 10 % приводит к снижению его прочности на 15 % (за исключением крахмала, модифицированного пуллулоназой). Степень изменения свойств зависит от вида фермента, используемого для модификации крахмала.

3. Максимальной статической и динамической прочностью обладают образцы картона, пропитанного крахмалом, модифицирован-

ным амилазой при концентрации 20 %, при этом жесткость и растяжимость также имеют повышенные значения.

Работа выполнена на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России

ЛИТЕРАТУРА

1. Муллина Э.Р., Чупрова Л.В. Модифицированные формы крахмала, используемые для улучшения эксплуатационных свойств целлюлозных композиционных материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. № 11-1. С. 18–20.
2. Хованский, В.В. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона/ В.В. Хованский, В.К. Дубовый, П.М.Кейзер. СПб.: СПбГТУРП, 2013. – 153 с.
3. Михайлова О.С., Крякунова Е.В., Канарский А.В., Казаков Я.В., Дулькин Д.А., Холмова М.А. Влияние поверхностной пропитки биомодифицированным крахмалом на прочностные характеристики картона / В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. IV Междунар. науч.-техн. конф. (Архангельск, 14–16 сентября 2017 г.) // Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2017. С.349–354.
4. Свидетельство № 2001610526 Российская Федерация. Программное обеспечение лабораторного испытательного комплекса для оценки деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов (KOMPLEX): свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ / Я.В. Казаков, В.И. Комаров; заявитель и правообладатель Гос. образоват. учреждение Арханг. гос. техн. ун-т. - № 3001510250; заявл. 11.03.2001; опубл. 10.05.2001, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.
5. Степаненко, Б.Н. Химия и биохимия углеводов (полисахариды). Ч.2. М., Высш. школа, 1978. – 256 с.

Т.В. Соловьева¹, проф., д-р техн. наук
А.А. Пенкин¹, доц., канд. техн. наук
А.О. Новиков², нач.бумажного пр-ва
И.А. Хмызов¹, доц., канд. техн. наук
Б.А. Свишунова¹, мл. науч. сотр.

(¹БГТУ, г. Минск, ²УП «Бумажная фабрика» Гознака, г. Борисов, Беларусь

ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БУМАГИ ДЛЯ ПАСПОРТОВ

Бумага для паспортов (документная бумага) является наиболее сложным видом бумаги для печати и технология ее производства, как исключительная форма интеллектуальной деятельности, принадлежит немногим суверенным государствам.

Назначение процесса размола – придать целлюлозным волокнам требуемую степень фибрillирования, однородный фракционный состав и пластичность, сообщить им высокую степень гидратации, чтобы обеспечить связь волокон в бумажном листе, равномерное формирование и заданные свойства бумаги. Предложена и обоснована технология размола бумажной массы с применением на каждой ступени различной частоты вращения ротора размалывающего оборудования, зависящей от композиции бумаги. Технология позволяет при совместном размоле беленой сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы с различными соотношениями компонентов получать бумажную массу со степенью помола и фракционным составом, обеспечивающим повышенные значения показателей прочности бумаги, контрастности водяных знаков, удержания защитных волокон и стойкость поверхности к выщипыванию.

Для длинноволокнистой хвойной целлюлозы снижение частоты вращения ротора размалывающего оборудования увеличивает укорачивание волокон, а повышение – обеспечивает ужирнение (фибрillирование) массы с незначительным снижением длины волокон. Так, при $n = 1000, 1500$ и 2000 мин^{-1} и времени размола 45 минут коэффициент ужирнения по Иванову равен 0,77; 1,58 и $2,28^0\text{ШР}/\%$ определяемые как отношение степени помола к %-ному содержанию образца соответственно.

Для коротковолокнистой лиственной целлюлозы изменение частоты вращения ротора размалывающего оборудования незначительно оказывается на характере размола массы для документной бумаги.

При производстве бумаги документной применение наполнителей обеспечивает достижение требуемых печатных свойств, в том

числе высокой белизны, яркости, красковосприятия, способности воспроизводить элементы графической защиты и т.д. Кроме того, наполнители улучшают макроструктуру бумаги (увеличивая микропористость) и приводят к снижению затрат на ее изготовление за счет частичной замены целлюлозы на более дешевое минеральное сырье.

Технология наполнения бумаги документной мраморным кальцитом, модифицированным катионным крахмалом позволяет улучшить важнейшие из печатных свойств бумаги – белизну с 81 до 85%, яркость с 95,1 до 96,2%, снизить долю красного и желтого в отраженном свете с 1,68 и 5,4 до 1,21 и 4,14 соответственно. При этом зольность бумаги возрастает с 6 до 10%, удержание наполнителя при этом увеличивается с 56,4 до 88,2% даже при некотором повышении сопротивления излому с 98 до 126 ч.д.п. и других прочностных показателей.

Разработанные научные основы технологии бумаги для паспортов (документной) позволяет решить актуальную задачу организации промышленного производства бумаги документной марок Д-3 и Д-4 с высоким конкурентноспособным уровнем защитных и печатных свойств.

Установлено также, что при совместном практическом применении разработанных технологий наполнения бумаги модифицированным мраморным кальцитом и ее поверхностной проклейки многокомпонентным составом на основе модифицированного крахмала обеспечивается синергическое увеличение значения показателей, определяющих поведение бумаги при ее изготовлении, персонализации и обращении ценных бумаг и документов сопротивления излому – на 180% и жесткости при изгибе – на 27%.

По технологии наполнения бумаги модифицированным мраморным кальцитом получен патент РБ № 13365 «Композиция бумаги для печати, содержащая модифицированный карбонатный наполнитель» и № 13858 «Способ модификации карбонатного наполнителя при изготовлении бумаги для печати». Патенты внедрены в производство и используются при изготовлении бумаги марки документной марки Д-3.

УДК 674.816.3

А.А. Макеенко¹, аспирант, Г.В. Наумова¹, проф., д-р техн. наук
И.А. Хмызов², доц., канд. техн. наук

¹makeenko1507@mail.ru, ²220232008z@gmail.com

(¹Институт природопользования НАН Беларуси, ²БГТУ
г. Минск, Беларусь)

ТВЕРДЫЕ ОСТАТКИ ПРОИЗВОДСТВА ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ В СОСТАВЕ ФОРМОВАННОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ

Производство гуминовых препаратов является одним из направлений глубокой химической переработки торфа. Это относится в полной мере к сфагновому торфу, существенными запасами которого располагают торфяные месторождения Беларуси (около 200 млн. т). Сфагновый торф, образующийся на основе отмерших сфагновых мхов на болотах верхового типа, имеет свою специфику. Он сохраняется тысячелетиями в торфяной залежи в малоизмененном виде, благодаря присутствию в нем низкомолекулярных фенольных соединений. Кроме того, он содержит целую гамму других биологически активных веществ, что позволяет его использовать в бальнеологии, физиотерапии, как антисептическое средство, а также как сырье для получения медицинских и ветеринарных препаратов.

Так, Институтом природопользования НАН Беларуси совместно с Одесским НИИ глазных болезней и тканевой терапии МЗ Украины разработан и запатентован эффективный способ получения медицинского препарата «Торфот» с использованием сфагнового торфа, выпускавшегося Одесским заводом «Биостимулятор» с поставкой во многие страны мира. В Беларуси при сотрудничестве с НИИ медицинского профиля: Институтом онкологии, Институтом микробиологии и эпидемиологии, Институтом геронтологии было установлено, что выделенные специалистами Института природопользования фракции сфагнового торфа обладают иммуномодуляторными, противовирусными и противоопухолевыми свойствами. Препараты, полученные на их основе, защищены патентами РБ [1, 2, 3].

В последние годы по инициативе Института экспериментальной ветеринарии НАН Беларуси испытан оксидант сфагнового торфа, как ветеринарное средство под названием «Гумовет», и организовано его опытно-промышленное производство. Выпуск данного средства осуществляется на промышленной установке ООО «Фермент» (Брестская область, п. Флерьяново), а также ЧП «АгроФерм» (Минская область, г/п Червень).

При получении препарата «Гумовет», в процессе окисления торфа, образуется твердый остаток, утилизация которого является важной экологической проблемой.

Институтом природопользования НАН Беларуси проведены экспериментальные работы по оценке химического состава и физико-химических свойств (таблица 1), образующегося остатка. Установлено, что в результате окислительной деструкции сфагнового торфа и отделения жидкой фазы целевого продукта, которым является Гумовет, остаток содержит битумы, целлюлозу, «лигнин», а, кроме того, гуминовые вещества и пектины. Таким образом, остаток обогащается органическими компонентами, которые могут положительно воздействовать на прочность формованного древесного топлива.

Таблица 1 – Физико-химические свойства твердого остатка от производства гуминового препарата «Гумовет»

	Влажность, %	Зольность, %	pH водной вытяжки
Средние значения показателей	82,9	1,01	9,06

Выполненные исследования явились основанием для проверки эффективности использования такого твердого остатка в качестве добавки в формованное топливо, получаемого из отходов древесины. Работы по получению опытных образцов и оценки их качественных показателей проведены совместно Институтом природопользования с кафедрой химической переработки древесины Белорусского государственного технологического университета.

В данной работе поставлена цель по выявлению возможности применения твердого остатка химической деструкции торфа в качестве добавки к древесным формованным топливам для улучшения эксплуатационных свойств.

В лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины БГТУ были изготовлены древесные топливные гранулы (пеллеты) с добавлением твердого остатка производства гуминового препарата «Гумовет», а также определены физико-механические показатели пеллет (плотность, предел прочности при изгибе, стойкость к истиранию). Получение образцов проводили при следующих условиях: температура плит пресса 160°C, усилие прессования 10 т/с, время прессования 10 мин [4].

После проведения испытаний были получены следующие значения физико-механических показателей пеллет, представленные в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические показатели пеллет

Наименование показателя	Средние значения показателей	
	Пеллеты без добавки	Пеллеты с добавкой
Толщина ·10 ⁻³ , м	9,72	9,73
Масса ·10 ⁻³ , кг	12,29	12,63
Плотность, кг/м ³	753,47	777,73
Предел прочности при изгибе, МПа	5,72	7,35

Таким образом, при внесении незначительного количества данной добавки в композицию пеллет их прочность при изгибе увеличивается на 28% по сравнению с контрольными значениями.

Также с помощью лабораторного вибросепаратора (HAVER EML 200 digital plus) были проведены испытания гранул на стойкость к истиранию (виброустойчивость). В приборе применялся набор из шести круглых сит диаметром 200 мм, которые имеют сетчатые квадратные ячейки с размерами 5; 3; 2; 1,0; 0,5; 0,25 мм. В основании установлена чаша, собирающая пыль. Набор сит накрыт крышкой и закреплен на установочной площадке стяжными гайками. Площадка вместе с ситами приводится во вращательно-поступательное движение с одновременным встряхиванием в течение 10 мин. По окончании рассева сита разбирали, каждую фракцию взвешивали с точностью до 0,001 г. Количественное содержание фракции в навеске выражали в процентах к общей массе. Номер фракций обозначали размерами сит, между которыми она была собрана, например 2/1, 1/0,5 и т. д. Стойкость к истиранию (виброустойчивость) характеризуется содержанием фракции пыли (0,25/0) [4].

В таблице 3 представлено распределение пеллет по фракциям в процентном соотношении. Из таблицы видно, что при добавлении твердых остатков производства препарата «Гумовет» в композицию пеллет, заметно снижается доля мелких фракций, т. е. пеллеты становятся более виброустойчивыми.

Таблица 3 – Распределение разрушенных пеллет по фракциям

Номер фракций, мм	Пеллеты без добавки, %	Пеллеты с добавкой, %
–/5 (неразрушенные)	83,61	87,96
5/3	0,19	0,03
3/2	1,51	1,15
2/1	6,46	3,66
1,0/0,5	4,12	3,54
0,5/0,25	2,58	2,73
0,25/0 (пыль)	1,53	0,93

Так, судя по фракции пыли (0,25/0), при введении этой добавки в композицию пеллет в незначительных количествах их стойкость к истиранию увеличивается на 39%.

Таким образом, использование твердых остатков производства гуминового препарата «Гумовет», содержащих гуминовые вещества и прочие органические соединения, положительно влияет на физико-химические показатели древесных композитов, в данном случае на примере топливных гранул (пеллет). Так, при внесении добавки в композицию пеллет прочность при изгибе увеличивается на 28%. Наблюдается увеличение стойкости к истиранию на 39% в сравнении с контрольными образцами.

Следовательно, применение данных побочных продуктов химической переработки торфа в топливных гранулах (пеллетах) является перспективным направлением их утилизации, что обусловлено улучшением эксплуатационных свойств формованного топлива: увеличением прочности формованного топлива при изгибе и стойкости к истиранию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томсон А. Э., Наумова Г. В. Торф и продукты его переработки. Минск: Беларуская навука, 2009. 328 с..
2. Бамбалов Н. Н. Использование торфа в качестве органического сырья для химической переработки // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 6–12.
3. Лиштван И. И., Терентьев А. А. Физико-химические основы технологии торфяного производства. Минск: Наука и техника, 1983. 230 с.
4. Биотопливо твердое. Определение механической прочности гранул и брикетов: СТБ ЕН 15210-1-2011. Введ. 01.07.2012. Минск: БелГИСС, 2011. 12 с.

УДК 661.183.2

И.И. Лиштван, академик, д-р техн. наук
А.Э. Томсон, канд. хим. наук
В.Б. Кунцевич, канд. техн. наук
Т.Я. Царюк, канд. техн. наук
altom@ecology.basnet.by

(Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь)

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ КУСКОВОГО ТОРФА

Мировой опыт использования торфа и торфяных месторождений, отечественные научные и прикладные разработки, многолетние

данные по добыче и переработке торфа в нашей республике и за рубежом, широкая распространенность его в Беларуси убедительно доказывают необходимость повышения эффективности и объемов его применения.

Научные исследования, проведенные по углубленному изучению состава и свойств торфа, способствовали выработке новых подходов к использованию этого природного ресурса наряду с традиционными – как то топливное, сельскохозяйственное и природоохранное. Выявленные при этом уникальные свойства органических составляющих торфа, их неограниченная способность к модификации и направленным превращениям свидетельствуют о больших возможностях получения на этой основе продуктов и препаратов различного назначения.

Одним из приоритетных направлений в области глубокой переработки торфа является получение активированных углей (АУ).

Активированный уголь – высокопористый углеродный адсорбент, который получают из различных углеродсодержащих материалов органического происхождения. Характерной особенностью производства АУ является разнообразие используемого сырья (древесный и каменный уголь, торф, скорлупа кокосовых орехов, косточки плодовых культур и др.).

АУ широко применяется для очистки, разделения и извлечения различных веществ, как жидких, так и газообразных. Особенно хорошо АУ адсорбирует углеводороды и их производные, слабее – спирт, аммиак и другие полярные вещества. Преимуществами АУ перед другими сорбентами являются биологическая, химическая и термическая стойкость, что позволяет многократное их использование в цикле «адсорбция – регенерация», а также гидрофобность поверхности. Именно благодаря гидрофобности поверхности АУ способны сорбировать из водных растворов или влажных газовых сред органические примеси – ароматические углеводороды, фенолы, диоксины, галогенпроизводные и др.[1-3].

В настоящее время в Республике Беларусь АУ не производятся. Согласно экспертным оценкам, для обеспечения экономической и экологической безопасности страны производство АУ должно составлять не менее 0,5 кг/год на душу населения, т.е. Республика Беларусь должна потреблять (а еще лучше и производить) около 5000 т/год активированных углей различного назначения.

В Институте природопользования НАН Беларуси проведены широкие исследования по получению АУ различного назначения на основе сырьевых ресурсов Республики Беларусь – торфа, древесины,

бурых углей. Показано, что на основе торфа и древесины твердолистенных пород возможна организация производства в Республике Беларусь АУ различного назначения, в первую очередь осветляющего типа.

Главное преимущество АУ на основе торфа – высокие значения объемов и удельной поверхности крупных сорбирующих пор (супермикропор и мезопор) размером 1–3 нм. По сравнению с АУ на основе каменных углей, древесины или скорлупы и косточек плодов торфяные активированные угли (ТАУ), получаемые методом парогазовой активации, содержат меньше микропор и менее пригодны для очистки воздуха и газов. Основные области применения ТАУ – очистка питьевой воды, сточных вод, медицинских и фармацевтических препаратов. Приблизительное распределение объемов пор по размерам для АУ из различного сырья представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Пористая структура активированных углей из различного вида сырья

Исходное сырье (наименование угля)	Объем пор, см ³ /г			Удельная по- верхность, м ² /г
	Микропоры $r \leq 2$ нм	Мезопоры $r = 2-10$ нм	Макропоры $r=10-100$ нм	
Торф (ТАУ)	0,2	0,4	0,6	450-800
Древесина (ДАУ)	0,25	0,15	0,4	500-800
Косточки и скорлупа плодов (КАУ)	0,4	0,1	0,2	700-1100
Каменный уголь (КУ-АУ)	0,3	0,1	0,25	600-800
Бурый уголь (БУАУ)	0,25	0,25	0,3	400-700

По пригодности чистить жидкости АУ располагаются в следующем порядке: ТАУ > БУАУ > ДАУ > КУАУ \cong КАУ

На основе торфа могут быть получены АУ и другого назначения: для разделения легких углеводородов, для заполнения фильтров противогазов и атомных станций, для рекуперации летучих органических соединений и т.д., но для таких технологий необходимо применение связующих веществ и/или химических промоторов.

Показатели качества АУ из торфа существенно зависят не только от применяемой технологии, но и от типа и вида торфа, используемого для получения АУ.

Показано также, что варьируя такими технологическими параметрами подготовки исходного сырья как влажность и условия формирования исходного торфяного сырья, можно существенно регулиро-

вать свойства АУ (таблица 2). Установлено, что наилучшими сорбционными характеристиками, а также показателями насыпной плотности, обладает образец АУ из куска, формованного через фильтру диаметром 35–40 мм.

Таблица 2 – Характеристика активированных углей из торфа м/р «Туршовка», полученных с использованием различных способов подготовки исходного сырья (формования)

Образец	Насыпная плотность, г/дм ³	Обгар, %	Адсорбция			
			по метиленовому голубому		по иоду	
			%	мг/г	%	мг/г
Кусковой торф, 100 мм	170,0	55,5	52,0	195,0	54,0	685,0
Кусковой торф, 40 мм	200,0	74,4	88,0	330,0	76,0	964,0
Пеллеты лабораторные, d ≈ 20 мм	267,0	54,3	48,0	180,0	52,0	660,0
Гранулы лабораторные из торфа-сырца, d ≈ 5 мм	260,0	56,9	73,5	275,0	64,5	818,5

Активированные угли из кускового торфа, сформованного в полевых условиях добывающей машиной с диаметром формующей фильтры порядка 100 мм, обладают невысокими значениями насыпной плотности, а, следовательно, прочности, меньшими показателями микропористой (адсорбция по иоду) и средне- (мезо-) пористой структуры. Переход к получению более плотной исходной сформованной продукции (диаметр формующей фильтры 40 мм) позволяет получить более прочные активированные угли с высокими значениями адсорбции как по метиленовому голубому так и по иоду. Формование более плотной исходной торфяной продукции (пеллеты с диаметром порядка 20 мм) при активации позволяет получить достаточно прочные угли, однако наблюдается ухудшение сорбционных характеристик этих углей, как в области микро-, так и в области мезопор.

Из добытого на ОАО «Туршовка» кускового торфа диаметром 35–40 мм АО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика» изготовлена опытная партия торфяного активированного угля АУ-ТБ (в гранулированном и порошкообразном виде), показатели качества которого и характеристика пористой структуры в сравнении с активированным углем на основе древесины БАУ-А, представлена в таблице 3.

Исследованиями установлено, что активированные угли АУ-ТБ имеют гораздо более развитую систему транспортных пор – мезопор, которая составляет 38,7 против 23,0 % у БАУ-А, соответственно, от

общего объема сорбционного пространства. По заключению специалистов ЭНПО «Неорганика» полученный на основе кускового торфа активированный уголь практически идентичен по пористой структуре, адсорбционным и прочностным свойствам активированному углю на основе древесного угля марки БАУ и может применяться для адсорбции примесей из жидких сред, в том числе очистки питьевой воды, оборотных и сточных вод, очистки парового конденсата на ТЭЦ от масел и других примесей.

Таблица 3 – Показатели качества и характеристика пористой структуры активированных углей

Наименование показателя	Образец	
	АУ-ТБ	БАУ-А
Насыпная плотность, г/дм ³	276	240
Прочность при истирании, %	57,6	60,0
Массовая доля золы, %	6,76	6,00
Массовая доля воды, %	1,48	10,0
Адсорбционная активность по йоду, %	66,5	60,0
Суммарный объем пор, см ³ /г	1,32	1,60
Объем микропор, см ³ /г	0,285	0,265
Объем мезопор, см ³ /г	0,180	0,079
Сорбционный объем, см ³ /г	0,465	0,344
Доля мезопор, %	38,7	23,0
Эквивалентная поверхность, м ² /г	803	744
Энергия адсорбции, кДж/моль	24,5	27,4

Проведена оценка эффективность АУ-ТБ при адсорбции из жидких фаз в аккредитованных лабораториях УП «Минскводоканал» и Института общей и неорганической химии НАН Беларуси.

По данным лаборатории очистной водопроводной станции УП «Минскводоканал» введение активированного угля АУ-ТБ не оказывает отрицательного влияния на качество воды, а по некоторым показателям (мутность и наличие фитопланктона) качество воды улучшается. Степень очистки воды по мутности в зависимости от дозы угля составляет 19,2–24,1 %, от фитопланктона – для числа клеток в единице объема 16,8–42,4 %, для биомассы клеток – 25,0–53,8 %.

Также изучена эффективность применения активированного угля АУ-ТБ для очистки сточных вод от нефтепродуктов. С этой целью проведена оценка адсорбционной адгезионной активности торфяного активированного угля по отношению к нефтемаслопродуктам, находящимся в эмульгированном и растворенном состояниях в статиче-

ских условиях на модельной эмульсии. Как следует из данных, представленных в таблице 4, внесение АУ-ТБ в дозе 50 мг/дм³ обеспечивает остаточное содержание нефтемаслопродуктов в очищенной воде не более 0,3 мг/дм³, что отвечает нормативным показателям.

**Таблица 4 – Адгезионно–адсорбционная способность
АУ-ТБ к нефтемаслопродуктам**

Доза внесения ТАУ в исходную эмульсию, г/дм ³	Остаточная концентрация НМП в фильтрате, мг/дм ³	Степень очистки, %
исходная	7,13	—
0,05	0,28	96,1
0,5	0,17	97,6
5,0	0,17	97,6
10,0	0,13	98,2
20,0	0,10	98,6

Учитывая достаточно большие наработки, имеющиеся в Институте природопользования НАН Беларуси в области получения активированных углей из торфа, а также тот факт, что на сегодняшний день в республике отсутствует востребованное многими промышленными отраслями производство углеродных адсорбентов широкого спектра действия, организаций опытно-промышленного производства АУ (благодаря универсальности технологии, в том числе и из древесного сырья), на сегодняшний день более чем актуально.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухин В. М., Клушин В. Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 308 с.
2. Родионов А. И., Клушин В. Н., Систер В. Г. Очистка природных и сточных вод от пестицидов. Л.: Химия, 1989. 184 с.
3. Мухин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. Н. Активные угли России. М.: Металлургия. 2000. 352 с.

УДК 637.146.33:

Ф.П. Балдынова, доц., канд. хим. наук, А.В. Бызгаева
feodocia@rambler.ru (ВСГУТУ, г. Улан-Удэ)

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА КОСМЕТИЧЕСКОЙ МАСКИ НА ОСНОВЕ ФЕРМЕНТИРОВАННЫХ ЦВЕТКОВ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ

В косметической промышленности большую популярность обретает продукция на основе биологически активных веществ расти-

тельного происхождения. Существуют различные методы извлечения биологически активные вещества из растительного сырья. Одним из них является извлечение вещества из раствора или сухой смеси с помощью биотехнологического метода. Биотехнологические методы наиболее выгоднее обычных, так как они более экологически чисты и не требуют химических реагентов, отравляющих среду.

Целью данной работы явилось исследование и разработка способа получения косметических средств на основе ферментированных цветков ромашки аптечной с использованием чистой закваски *Propionibacterium Shermani*.

В соцветиях ромашки аптечной содержатся флавоноиды апиин, кверцимеритин, космосин, лютеолин, метоксилированные производные, кумарины умеллиферон и его метиловый эфир герниарин, диоксикумарин, тритерпеновые спирты, фитостерин, холин, аскорбиновая кислота, пектины, никотиновая и салициловая кислоты, каротин, дубильные вещества и другие соединения.

В процессе ферментации цветков ромашки аптечной в творожной сыворотке закваской чистых культур *Propionibacterium Shermani* происходит выделение из них и накопление дубильных веществ, аскорбиновой кислоты, флавоноидов, полисахаридов и мукополисахаридов и др.

Для пропионовокислых бактерий основное значение имеют реакции пропионовокислого брожения. Пропионовокислые бактерии способны к синтезу практически важных веществ: большинства аминокислот, значительного количества жирных кислот, липидов и фосфолипидов, полифосфатов ферментов и витаминов.

Нами были определены дубильные вещества, аскорбиновая кислота, флавоноиды в ферментированной среде, отваре и настойке цветков ромашки аптечной (табл. 1).

Таблица 1 – Содержание экстрактивных веществ в ферментированной творожной сыворотке с цветками ромашки аптечной

	Культуральная жидкость с пропионовокислыми бактериями	Отвар	Настойка
Дубильные вещества, мг	0,831	0,831	1,247
Аскорбиновая кислота, мг	2,4	2,4	2
Флавоноиды, %	1,97	0,49	0,73

Полученные данные показали, что наибольший выход флавоноидов наблюдается в ферментированной среде, а количество дубиль-

ных веществ и аскорбиновой кислоты, практически одинаковы в ферментированной среде, водной и спиртовой вытяжках.

Преимущество биотехнологического метода в том, что такой способ в значительной степени позволяет сохранить природный комплекс биологически активных веществ.

Таким образом, биотехнологический способ экстрагирования биологически активных веществ из цветков ромашки аптечной является наиболее эффективным. В процессе ферментации в творожной сыворотке, изначально не обладающей токсичностью и аллергенностью к человеческому организму, богатой БАВ, микроэлементами, белками, углеводами и витаминами, измельченных цветков ромашки аптечной закваской чистых культур *Propionibacterium Shermani*, обогащает продукт дубильными веществами, аскорбиновой кислотой, флавоноидами и другими веществами. Так как пропионовокислые бактерии способны к синтезу практически важных веществ и действие растительных компонентов усиливается введением продуктов биотехнологии: ферментов, белковых гидролизатов, витаминов, полисахаридов.

Согласно рецептуре в ферментированную основу добавили кедровое масло, глицерин, жидкое мыло. Мыло использовалось в качестве поверхностно-активного вещества. Поверхностно-активные вещества понижают поверхностное натяжение межфазных слоев и, будучи адсорбированными в этих слоях, они создают на поверхности частиц дисперсной фазы защитные пленки, препятствующие коагуляции. Добавление глицерина снижает испарение воды и увеличивает проникаемость кожи. Масло кедрового ореха – богатейший источник витаминов и микроэлементов, гармоничное сочетание которых придаёт ему целебные свойства, не имеющие аналогов в природе по своему благотворному воздействию на организм человека. Кедровое масло обладает высоким показателем ненасыщенных жирных кислот, особенно линоленовой и является эффективным природным антиоксидантом [1].

Для обеспечения определенной консистенции в ферментированную среду добавляли бентонитовую глину в количестве 50% от объема творожной сыворотки. Бентонитовая глина с древних времен используется для сохранения красоты кожи, благодаря свойствам сорбции, ионного обмена и способности катализировать биохимические реакции [2].

Результаты физико-химических исследований показали, что косметическая композиция с добавлением бентонитовой глины в количестве 50% обладает улучшенными структурно-механическими свойствами и повышенной влагоудерживающей способностью за счет

образования адсорбционно-гидратных оболочек на жировых шариках системы. Также установлено, что она является седиментационно-устойчивой, за счет возникновения коагуляционных контактов. В коагуляционных структурах масляные прослойки дисперсионной среды полностью не вытесняются и препятствуют дальнейшему уменьшению толщины прослоек. Этим самым способствуют и агрегативной устойчивости.

Контроль по микробиологическим показателям (ОМЧ, БГКП), по физико-химическим показателям показал, что полученная композиция соответствует нормативным показателям.

Разработанная косметическая композиция – прекрасное средство для очищения кожи лица с хорошим эффектом лифтинга. Наряду с очищающим и подтягивающим эффектом маска активно питает кожу, вызывает сокращение пор, выравнивает рельеф кожи, смягчает грубые участки кожи, восстанавливает нежность и эластичность эпидермиса, тонизирует, омолаживает, улучшает состояние кожи, придает ей матовость, бархатистость, способствует устраниению морщин. Также композиция содержит большое количество биологически активных веществ и обладает антагонистическим, антимутагенным и антиоксидантным эффектом благодаря присутствию пропионовокислых бактерий, которые и выделяют в культуральную жидкость вещества, обладающие вышеуказанными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синорская С., Бельченко Е. Косметика без секретов – М.: Дом русской косметики, 1991. – 238 с.
2. Швырев С.Н. Глины в природе. М.: Агропромиздат. 1990. – 301 с.

УДК 634.737:543.55

А.С. Лазарев¹, А.В. Кляузова¹, А.Г. Ручкина¹, К.И. Кобрakov¹
Е.Ю. Андрюхина², Л.К. Шпигун²

¹occd@mail.ru (¹ФГБОУ ВО «Российский государственный

университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

² ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, РФ

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ ЛИСТЬЕВ САДОВОЙ ГОЛУБИКИ

Голубика высокорослая - *Vaccinium corymbosum L.*, семейство вересковых (*Ericaceae*), или брусничных (*Vacciniaceae*) как плодовая культура получила широкое распространение по всему миру, хотя первые искусственно выведенные североамериканские сорта появи-

лись только в начале XX в. Ягоды голубики имеют уникальный химический состав и рассматриваются как доступный источник низкомолекулярных фенольных соединений, витаминов, органических кислот и минеральных солей. В ягодах голубики содержится значительное количество антоцианов, катехинов, лейкоантоцианов, флаванолов, фенолокислот, дубильных веществ.

Высокорослые кустарники (до 2,5 м) отличаются высокой урожайностью ягод (6-9 кг с куста), декоративностью: богатый голубоватой листвой куст красиво выглядит летом и осенью, когда листва становится оранжево-красной. Набор основных биологически активных соединений присущ листьям растения так же, как и ягодам – это фенолокислоты и их эфиры, флавонолы, антоцианы и процианидины, хлорогеновая кислота [1]. Однако листва остается неиспользуемым побочным продуктом производства.

Применение листьев голубики с профилактической или лечебной целью (простуда, воспаления, диабет, зрительная дисфункция) были известны ранее, но практически забыты сегодня. В связи с возможностями альтернативного профилактического, диетического и косметического применения листьев голубики высокорослой, как культуры экологического выращивания, научный интерес к изучению химического состава, полезных свойств и новых областей применения их экстрактов неуклонно растет.

Целью нашей работы было выявление и сравнительное изучение антиоксидантных свойств экстрактов из листьев голубики. Объектами исследования служили водно-этанольные, водно-гликоловые и водно-глицериновые экстракты листьев голубики сортов «Река», «Легаси», «Блюкроп», «Шантеклер», выращенных в кислом торфе на приусадебном участке г. Кропоткин Краснодарского края; молодой куст (4-5 лет) высотой 1,2-1,4 м. Листья собраны в 2016-2018 гг. в разные фазовые периоды: бутонизации и цветения, плодоношения и после плодоношения, высушены в естественных условиях в темном проветриваемом помещении. Валовое содержание экстрактивных веществ в 70 % водно-этанольных экстрактах составило минимально 16-18 % для весенних листьев и максималь но 22-27 % для осенних листьев.

Качественным анализом было показано присутствие в экстрактах таких фенольных соединений, как флавоноиды с 5-OH группой; флавонолы, флаваноны и флавоны; халконы и ауроны имеющие свободные о-гидроксильные группы в кольце В; катехины; конденсированные, гидролизуемые дубильные вещества. Получены электронные спектры поглощения с характерными для флавоноидов (флавонов и флавонолов) двумя максимумами – коротковолновым (250-285нм) и

длинноволновым (320 – 362нм). Наиболее четко выражены максимумы для водно-глицеринового экстракта.

Присутствие кварцетина и рутина в экстрактах было подтверждено методом тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol 254 с пробегом не менее 10 сантиметров в системе бутанол – уксусная кислота – вода (4:1:5) с использованием стандартных образцов рутина (AcrossOrganics USACAS 153-18-4) и кверцетина (ГОСТ 57990-2017).

Методом циклической вольтамперометрии на углеситалловом электроде установлено присутствие во всех изученных экстрактах веществ, в том числе фенольных соединений, обладающих антиоксидантной активностью (АОА). При этом регистрируемые потенциалы пиков и токи анодного окисления заметно различаются в зависимости от сорта голубики и времени сбора листьев и хранения экстрактов. Наибольшее содержание антиоксидантов отмечено для сорта голубики «Блюкроп» в фазе бутонизации (рис.1).

Сравнение электрохимических параметров свежеприготовленных водно-этанольных экстрактов и выдержаных неделю, показывает рост интенсивности анодных пиков I_{na} для всех испытанных образцов, например, для экстракта листьев сорта «Река» от 22 до 83 μA (рис.2) при небольших колебаниях значения пика потенциала анодного окисления E_{na} , что можно объяснить возможными окислительными и изомерными превращениями веществ, проявляющих антиоксидантную активность[2].

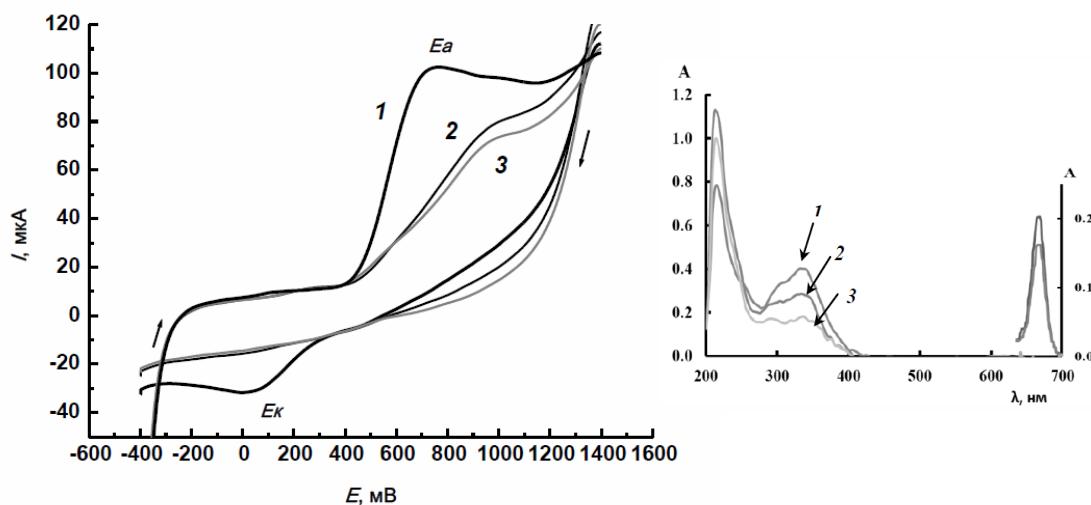


Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы водно-этанольных экстрактов листьев голубики «Блюкроп» фазы бутонизации (1), фазы цветения и плодоношения (2) и после плодоношения (3). Вставка: соответствующие спектры поглощения

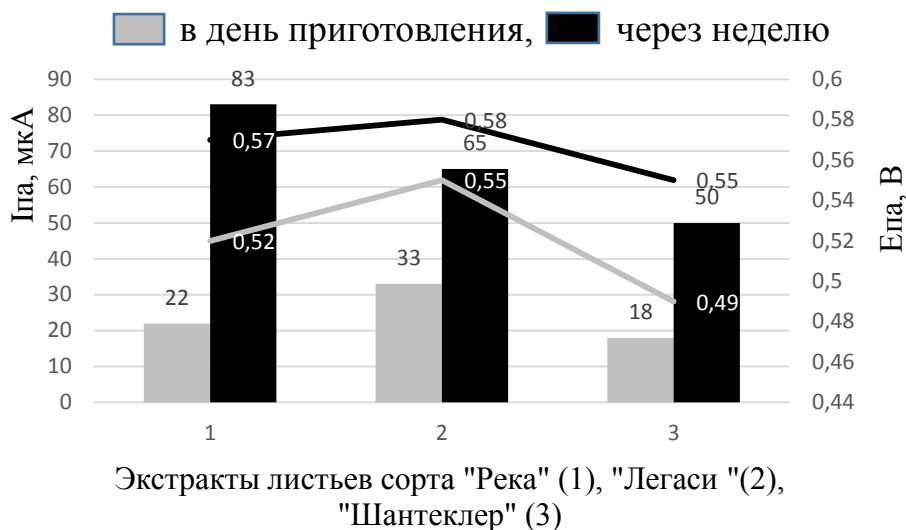


Рисунок 2 – Изменение электрохимических параметров водно-спиртовых экстрактов листьев голубики, свежеприготовленных и выдержаных в течение 7 дней при температуре 4 °C

Для количественной оценки общей антиоксидантной активности (ΣAOA) экстрактов использовали автоматизированный спектрофотометрический метод, основанный на жидкофазной реакции антиоксидантов со стабильным хромофорным триарилгидразильным радикалом – 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ[•], 90 %, Sigma-Aldrich Chem. Comp.). Некоторые полученные данные (значения степени радикального захвата Р и Tr-экв) приведены в табл. Согласно полученным данным, общая антиоксидантная активность экстрактов из листьев разных сортов голубики приблизительно соответствует уровню 0,15 mM водно-этанольного раствора кверцетина.

Таблица – ΣAOA свежеприготовленных водно-этанольных экстрактов листьев голубики и водно-этанольных растворов типичных фенольных антиоксидантов

Образец	ΣAOA	
	P (%)	Tr-экв, мкМ
«Река»	66	$82,4 \pm 0,5$
«Легаси»	66	$81,9 \pm 0,3$
«Шантеклер»	68	$84,3 \pm 0,5$
«Блюкроп» (фаза бутонизации)	69	$85,4 \pm 0,6$
«Блюкроп» (цветение, плодоношение)	65	$81,6 \pm 0,2$
«Блюкроп» (после плодоношения)	63	$78,5 \pm 0,2$
Кверцетин, 0,1 mM	45	$49,2 \pm 0,1$
Кверцетин, 0,15 mM	68	$85,0 \pm 0,4$
Рутина, 0,1 mM	52	$68,2 \pm 0,2$

Таким образом, учитывая мировой опыт использования экстрактов из листьев ягодных кустарников [1], экстракты из листьев голубики, выращенной на территории России, также могут быть рекомендованы к применению в различных продуктах (лекарственного, пищевого и косметического применения), в первую очередь, в качестве источника растительных полифенолов с антиоксидантными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anastasia-Varvara Ferlemi and Fotini N. Lamari. Berry Leaves: An Alternative Source of Bioactive Natural Products of Nutritional and Medicinal Value. / Anastasia-Varvara Ferlemi and Fotini N. Lamari //Antioxidants. –2016. – №5. – С. 17. doi:10.3390/antiox5020017 <http://www.mdpi.com/journal/antioxidants>.

2. Пушкарёва Т. И., Зенкевич И. Г. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов окисления кверцетина кислородом воздуха в водных растворах // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2017. №1. С. 59–79.

УДК 615.453

Н.А. Вальчук¹, асп., О.С. Бровко¹, доц., канд. хим. наук
И.А. Паламарчук¹, канд. хим. наук, Т.А. Бойцова¹, канд. хим. наук
К.Г. Боголицын^{1,2}, проф., д-р хим. наук
А.Д. Ивахнов^{1,2}, канд. хим. наук, Д.Г. Чухчин², канд. техн. наук
Н.И. Богданович², проф., д-р техн. наук
valchuk.natalia@mail.ru

(¹ФИЦКИА РАН, г. Архангельск, ²САФУ, г. Архангельск, Россия)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЭРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА АЛЬГИНАТ-ХИТОЗАН В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦЫ-НОСИТЕЛЯ БАВ

В последние годы во всем мире наблюдается устойчивый рост интереса к продуктам, получаемым из возобновляемого растительного сырья, как альтернативе продукции промышленного органического синтеза. Такой интерес обусловлен рядом причин, основными из которых являются: значительное сокращение запасов ископаемых углеводородов и неуклонный рост цен на них; невозможность синтеза многих сложных по составу природных соединений, содержащихся в биомассе, а также уникальные свойства препаратов, выделяемых из природных матриц, и, в первую очередь, их высокая биологическая активность.

В настоящее время для расширения сырьевой базы одними из наиболее перспективных являются морские биоресурсы. При этом

的独特性在于海藻类植物的提取物，它们在陆地上无法获得。首先，这与海藻酸盐有关，是唯一的一个来源，它们在海藻中起作用。此外，为了获得有价值的产物，可以利用不仅仅是海水本身，而且是加工海洋甲壳类动物（蟹壳、虾壳）的副产品，它们可能被用于获取壳聚糖和壳多糖。

由于具有生物相容性和低毒性，海藻酸盐和壳聚糖在医学、食品工业、环境保护等领域都有广泛的应用。在解决保护环境问题时，海藻酸盐和壳聚糖因其反应活性强、功能团多而具有独特的优势。在海藻酸钠和壳聚糖的分子链中，存在许多能与离子结合的官能团，因此可以利用这些生物聚合物来制备离子型电解质复合物（IPEC）。IPEC 的独特之处在于结合了两种不同类型的电解质，即从头开始合成的个体电解质，以及通过形成复合物而产生的新性质，从而在结果中形成了复合物。

当前的工作致力于创建基于 IPEC 的气凝胶，其主要成分是海藻酸盐-壳聚糖（ALNa-XT），通过在碳化二氧化硅中干燥，以研究其作为药物载体的潜力。

为了获得 IPEC，在工作中使用了壳聚糖（XT，«Биопрогресс»，莫斯科州），从蟹壳中分离出来，用 2% 的醋酸溶液处理，脱乙酰基率为 87%，分子量 (MM) 为 150 kDa，分离出的壳聚糖来自蟹壳。作为阳离子活性成分，选择了海藻酸盐 (ALNa，«Архангельский опытный водорослевый комбинат»)，从白海的褐藻中分离出来，分子量 (MM) 为 70 kDa。

此前，我们已经确定，煮沸时 IPEC 中阳离子成分的比例对材料内部表面的形成有显著影响，特别是对于基于 IPEC 的 ALNa-XT，这在很大程度上取决于它们的比表面积 [2]。因此，气凝胶是在 IPEC 的等摩尔组成的基础上获得的，因为在这种比例下，形成最大数量的离子键并形成凝胶，从而在结构中形成水相的分离，随后用丙酮进行交联。

然后，获得的水凝胶用丙酮处理，以替换水相中的水，之后将水凝胶浸入有机溶剂中。之后，将水凝胶浸入有机溶剂中。

готовленные таким образом образцы комплекса были высушены в токе CO_2 , находящимся в сверхкритических условиях при температуре 40-60 °С и давлении 100-200 атм с использованием аппарата для сушки MV-10ASFE.

Все полученные аэрогели представляют собой высокопористый волокнистый материал белого цвета с сохранением морфологии исходного ИПЭК АЛNa-ХТ (рис. 1). В результате сушки наблюдается незначительная усадка аэрогеля. На рисунке 2 представлен СЭМ снимок аэрогеля на основе ИПЭК АЛNa-ХТ, высушенного в токе сверхкритического CO_2 при 100 атм и 40 °С. Показано, что образец аэрогеля имеет рыхлую сетчатую структуру.



Рисунок 1 – Фотография аэрогеля
на основе ИПЭК АЛNa-ХТ

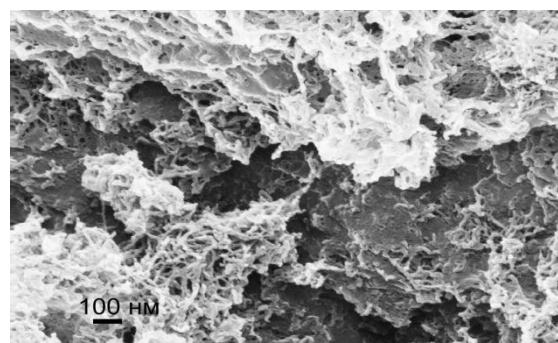


Рисунок 2 – Микрофотография аэро-
геля на основе ИПЭК АЛNa-ХТ

Текстурные характеристики образцов аэрогелей были рассчитаны из изотерм адсорбции–десорбции азота, полученных при 77,4 К с использованием автоматического анализатора удельной поверхности ASAP 2020 MP. Полученные результаты показали, что изменение параметров СК-сушки и температуры, оказывает не значительное влияние на общую пористость полученных материалов. Образцы аэрогелей имеют развитую мезопористую структуру при всех исследуемых режимах СК-сушки. Площадь удельной поверхности образцов, определенная методом BET, составила 212-260 $\text{м}^2/\text{г}$. Максимальная величина площади удельной поверхности 260 $\text{м}^2/\text{г}$ получена для образца, высушенного при 100 атм и 40 °С. Суммарный объем пор данного образца составляет 1,06 $\text{см}^3/\text{г}$, из которого объем мезопор – 1,03 $\text{см}^3/\text{г}$, а средний размер пор – 16,3 нм.

Развитая внутренняя структура аэрогелей позволяет использовать их как матрицы-носители различных активных веществ: лекарственных соединений, биополимеров, клеток и соединений металлов. Особое внимание в этом плане привлекают биологически активные вещества, выделенные из растительного сырья, перспективным источником которого являются лишайники. Лишайниковые кислоты, в

частности, усниновая кислота (УК), не встречаются в других группах организмов, и обладают антимикробными, антиоксидантными, противоопухолевыми и иммуностимулирующими свойствами, благодаря чему издавна применяются в фармакологии, косметике, стоматологии и других областях медицины.

Для исследования возможности использования полученных аэрогелей на основе ИПЭК АЛ-ХТ в качестве носителей лекарственных веществ аэрогель выдерживали в течение 18 ч при 20 °С в спиртовом растворе УК, выделенной из лишайников рода *Cladonia* методом сверхкритической флюидной экстракции [5]. По окончании сорбции растворов УК отделяли от сорбента фильтрованием и проводили эксперимент по десорбции БАВ из полимерного носителя. Определение десорбции БАВ из пленки на основе ИПЭК АЛ-ХТ проводили фотоколориметрическим методом. На рис. 3 показано, что в течение трех часов происходит медленное высвобождение УК из матрицы аэрогеля. Максимальное высвобождение УК составляет 60 %. Такая продолжительность высвобождения позволяет равномерно доставлять лекарство в рану и открывает перспективы для использования полученных аэрогелей для создания раневых повязок.

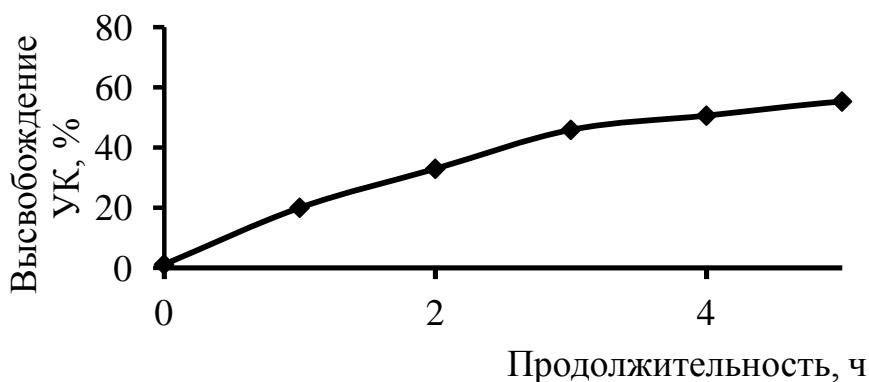


Рисунок – Высвобождение усниновой кислоты из аэрогеля на основе ИПЭК АЛNa-ХТ

Таким образом, на основе интерполиэлектролитного комплекса альгинат – хитозан методом сверхкритической сушки получены аэрогели с развитой развитой мезопористой структурой. Отработаны режимы сверхкритической сушки гелей, позволяющие получать аэрогели с площадью удельной поверхности до 260 м²/г. Показано, что благодаря развитой внутренней структуре полученные аэрогели могут быть использованы в качестве матрицы-носителя для создания на их основе раневых повязок с включением природного антибиотика – усниновой кислоты.

Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА РАН ФНИ 2018-2020 г. «Физико-химические, генетические и морфологические основы адаптации растительных объектов в условиях изменяющегося климата высоких широт» (№ AAAA-A18-118012390231-9) с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" (САФУ) и ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Valchuk N.A., Chukhchin D.G. Macromol. Res. 2015. Vol. 23. No. 11. P. 1059.
2. Brovko O., Palamarchuk I., Valchuk N., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Boitsova T. Russ. J. Phys. Chem. A+.2017. Vol. 91. No. 8. P. 1580.
3. Паламарчук И.А., Бровко О.С., Бойцова Т.А., Вишнякова А.П., Макаревич Н.А. Химия растительного сырья. 2011. № 2. С. 57.
4. Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Вальчук Н.А. Химические волокна, 2015. № 4. С. 45-52.
5. Бровко О.С., Паламарчук И.А., Слобода А.А., Бойцова Т.А., Гагушкина А.А., Вальчук Н.А. Успехи современного естествознания. Химические науки. 2016. № 8. С. 20-24.

УДК 547.458.87+547.992.2

А.Р. Цыганов¹, академик, д-р. с/х наук
А.Э. Томсон², доц., канд. хим. наук
Н.А. Жмакова², канд. техн. наук
Т.Ф. Овчинникова², канд. техн. наук

²altom@ecology.basnet.by

(¹БГТУ, ²Институт природопользования НАН Беларусь, г. Минск, Беларусь)

ОТХОДЫ САХАРНОГО И СОЛОДОВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕКТИНСОДЕРЖАЩЕЙ КОРМОВОЙ ДОБАВКИ

В современном животноводстве большое внимание уделяется не только обеспеченности животных кормами, но и включению в рацион биологически активных добавок. В качестве источника биологически активных веществ могут использоваться отходы переработки растительного сырья, богатые природными химическими соединениями, которые положительно воздействуют на физиологические процессы, протекающие в организме животных. Уровень физиологического действия кормовых добавок с функциональными свойствами, получае-

мых путем химической переработки природного сырья, в первую очередь зависит от тщательного подбора этого сырья как источника биологически активных веществ.

В качестве исходного сырья для получения новой пектинсодержащей биологически активной кормовой добавки выбраны ростки солода – отход пивоваренного производства и свекловичный жом – отход сахарного производства, которые включают в свой химический состав широкий спектр биологически активных веществ: пектинов, витаминов, ферментов, протеинов, аминокислот, фенольных соединений, а ростки солода еще и меланоидины, образующиеся в процессе сушки проросшего ячменя, предусмотренной технологией пивоварения.

Для проведения работ были получены образцы сырья с крупных предприятий республики: ростки солода, образующиеся при производстве светлых сортов пива, – от ОАО «Ивановский солодовенный завод» (г. Иваново, Брестской обл.) и ОАО «Крыница» (г. Минск), свекловичный жом – от ОАО «Скидельский сахарный комбинат» и ОАО «Городейский сахарный комбинат».

С помощью стандартных методов изучены физико-химические свойства ростков солода и свекловичного жома: влага $W_{\text{отн.}}$, зольность A^c , насыпная плотность, кислотность водной вытяжки pH, табл. 1.

Таблица 1 – Сравнительная физико-химическая характеристика исходного растительного сырья различных производителей

Сырье	Внешний вид	$W_{\text{отн.}}$, %	A^c , %	Насыпная плотность, г/см ³	pH
Ростки солода («ОАО Крыница»)	Сыпучий продукт светло-коричневого цвета	9,2	6,0	0,271	6,6
Ростки солода (ОАО «Ивановский солодовенный завод»)	Сыпучий продукт светло-коричневого цвета	8,8	6,0	0,268	6,5
Свекловичный жом (ОАО «Городейский сахарный комбинат»)	Гранулы серо-коричневого цвета	10,1	3,9	0,546	7,3
Свекловичный жом (ОАО «Скидельский сахарный комбинат»)	Гранулы серо-коричневого цвета	12,8	2,2	0,548	7,4

Как ростки солода, так и свекловичный жом имеют коричневую окраску, низкую влажность, характеризуются малой зольностью, т.е. сухое вещество этих продуктов представлено более чем на 90 % органическими соединениями. Сырье имеет малую насыпную плотность,

которая составляет для ростков солода 0,268–0,271 г/см³, а для свекловичного жома – 0,546–0,548 г/см³ и практически нейтральную реакцию среды (рН водной вытяжки жома составляет 7,3–7,4, а ростков солода – 6,5–6,6).

Изучен химический состав свекловичного жома и ростков солода. По методикам, принятым для растительного сырья, в них определено содержание компонентов: водорастворимых веществ (ВР), легко-гидролизуемых гемицеллюлоз (ЛГ), трудногидролизуемых веществ – целлюлозы (ТГ), нерастворимого остатка, образующегося после извлечения углеводных комплексов (НО), табл. 2.

Таблица 2 – Компонентный состав сырья

Сырье	Содержание компонентов, % к ОМ			
	ВР	ЛГ	ТГ	НО
Ростки солода («ОАО Криница»)	29,6	48,4	13,3	8,7
Ростки солода (ОАО «Ивановский солодовенный завод»)	28,6	47,8	13,3	10,3
Свекловичный жом (ОАО «Городской сахарный комбинат»)	5,0	38,7	23,4	32,9
Свекловичный жом (ОАО «Скидельский сахарный комбинат»)	5,0	35,6	24,8	34,6

Из приведенных данных следует, что аналогичное сырье разных производителей близко по компонентному составу. Но при этом жом существенно отличается по составу от солодовенных ростков. Если ростки солода содержат около 30 % водорастворимых веществ, то в сухом жоме этот показатель не превышает 5 %. Углеводные компоненты присутствуют в этих отходах в большей мере в качестве гемицеллюлоз, содержание которых в жоме составляет 35,6–38,7 %, а в ростках солода – 47,8–48,4 %. Целлюлозой представлено 13,3 % в ростках солода и 23,4–24,8 % в жоме. На долю твердых остатков, приходится 8,7–10,3 и 32,9–34,6 % соответственно.

Согласно литературным данным [1], в состав углеводов свекловичного жома входит значительное количество (40–50 %) пектинов. Они состоят из пектозы (протопектина), растворимого пектина и полигалактуроновой кислоты. При этом половина пектиновых веществ представлена нерастворимыми протопектинами, которые переходят в растворимое состояние только в результате химической деструкции. Многие полисахариды пектиновой природы обладают высокой биологической активностью. В литературе имеются сведения об их противоопухолевом, противовирусном, антикоагулянтном действии [2].

Практически важной является водопоглотительная функция пектинов, которые характеризуется способностью связывать до 20 %

воды, с полным растворением при избытке жидкости. Связывание воды пектинами происходит путем превращения в гели. Это обстоятельство, а также выраженное раздражающее действие на mechanорецепторы слизистой оболочки кишечника определяют их ведущую роль в стимуляции перистальтики кишечника и регуляции его моторной функции.

Благодаря наличию в молекулах пектинов большого количества свободных карбоксильных групп, они обладают высокой комплексообразующей способностью. Пектины способствуют ускоренному выведению из организма различных вредных веществ, содержащихся в кормах, включая тяжелые и радиоактивные металлы, холестерин, канцерогены и различные экзо- и эндотоксины, продукты неполного переваривания пищевых веществ, а также уменьшению уровня свободного аммиака, образующегося в процессе гниения или брожения.

Азотсодержащие соединения ростков солода составляют 4,5–4,8 %. Установлено содержание в их составе следующих аминокислот: пролина, аспарагиновой и глутаминовой кислот, аланина, валина, треонина, серина, лейцина, изолейцина, фенилаланина, тирозина, аргинина, глицина, метионина. Общее содержание аминокислот на абсолютно сухую массу ростков достигает 1250,3 ppm (табл. 3).

Таблица 3 – Аминокислотный состав ростков солода

Аминокислота	Содержание аминокислот	
	ppm	% от суммы
1	2	3
Цистеин	81,5	6,52
Лизин	8,8	0,70
Гистидин	6,1	0,49
Аргинин	116,0	9,28
Аспарагиновая кислота	304,0	24,29
Серин	66,3	5,30
Глицин	140,6	11,25
Глутаминовая кислота	23,7	1,89
Треонин	19,4	1,56
Аланин	116,7	9,33
Пролин	87,0	6,96
Тирозин	48,0	3,84
Метионин	50,0	4,00
Валин	50,9	4,08
Фенилаланин	58,7	4,69
Лейцины	47,1	3,77
Триптофан	25,5	2,04
Сумма	1250,3	100,0

В наибольшем количестве в ростках солода содержатся аспарагиновая кислота (24,29 % от суммы аминокислот), глицин (11,25 %), аргинин (9,28 %), аланин (9,33 %). Азотистые вещества в жоме составляют 1,8–2,5 % и представлены в основном труднорастворимыми формами белка (до 80 % от общего количества азота) [3]. Эти соединения при гидролизе переходят в водорастворимое состояние в виде аминокислот.

Значительный интерес представляет витаминный состав выбранного растительного сырья. В ростках светлого солода обнаружены витамины группы В: тиамин (B_1), рибофлавин (B_2), пиридоксин (B_6), а также никотиновая (РР) и аскорбиновая (С) кислоты [3]. Ростки солода богаты витаминами группы В. Например, содержание тиамина в них составляет 6,7 ppm, никотиновой кислоты (витамин РР) – 3,0 ppm. В сухом жоме найдены следующие витамины: B_1 – 0,55, B_2 – 0,20; B_6 – 0,18; С – 5,0; пантотеновая кислота – 0,21 и биотин – 0,001 ppm [3]. Важно подчеркнуть, что отдельные витамины группы В, РР и каротин устойчивы при нагревании, поэтому могут переходить в продукты химической переработки этого растительного сырья, пополняя комплекс его биологически активных соединений.

Данные по характеристике витаминного состава ростков солода приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Характеристика витаминного состава ростков солода

Витамин	Содержание в ростках солода	
	ppm на СВ	% на ОМ
B_1 – тиамин	6,7	0,71
B_2 – рибофлавин	6,6	0,70
B_3 – пантотеновая кислота	18,8	2,00
B_6 – пиридоксин	5,6	0,60
B_{12} – цианкобаланин	5,1	0,54
РР – никотиновая кислота	3,0	0,32
Е – токоферол	13,4	1,43
С – аскорбиновая кислота	62,4	6,64

Таким образом, химическая характеристика исходного сырья, выбранного для получения новой пектинсодержащей кормовой добавки, показала, что оно является гемицеллюлозсодержащим сырьем, в его составе присутствуют витамины, аминокислоты, а для жома характерно высокое содержание пектинов, основная часть которых не растворяется в воде, что свидетельствует о необходимости химической деструкции этих материалов для более полного обогащения биологически активными соединениями, доступными для усвоения организмом животных. При разработке способа и технологии производст-

ва новой кормовой добавки необходимо создать технологические условия, которые обеспечат переход в растворимое состояние этих ценных биологически активных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев, В.Н. Пектин: химия, технология, применение / В.Н. Голубев. М.: Изд-во АТН, 1995.
2. Лысенко, Т.А Биологическая активность комплекса водорасстворимых полисахаридов из растительного сырья / Т.А. Лысенко [и др.] // Межд. журн. эксп. обр. – 2012. – №12. – С. 103–110.
3. Пономаренко, Ю.А., Безопасность кормов, кормовых добавок и продуктов питания / Ю.А. Пономаренко, В. И. Фисинин, И. А. Егоров. Минск: Экоперспектива, 2012.

УДК 547.458.87+547.992.2

А.Р. Цыганов¹, академик, д-р с/х наук
Г.В. Наумова², проф., д-р техн. наук
А.Э. Томсон², доц., канд. хим. наук
Н.Л. Макарова², канд. техн. наук
²alton@ecology.basnet.by

(¹БГТУ, г. Минск, ²Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь)

ПЕРСПЕКТИВНОЕ ТОРФО-РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ

Исследованиями последних лет выявлена перспективность получения комплексных гуматсодержащих препаратов ростстимулирующего действия на основе торфа и отдельных видов отходов промышленной переработки растительного сырья, что позволяет обогащать целевые продукты активизированными гуминовыми кислотами торфа, а также аминокислотами, карбоновыми кислотами, биогенными аминами, и другими биологически активными соединениями растительного сырья [1].

Торф является перспективным сырьем для получения биологически активных препаратов, обладающих ростстимулирующим действием. Это источник биологически активных соединений растительного происхождения, а также гуминовых веществ, образующихся в торфяной залежи. Препараты, получаемые на основе торфа, проявляют многоплановое действие на живую клетку, ускоряя энергетические и обменные процессы, стимулируя поступление питательных веществ, рост и деление клеток.

Рапс – одна из масличных культур, посевы которого ежегодно расширяются как в нашей республике, так и в других странах. В последние годы посевы рапса в Беларуси занимают около 400 тыс. га, что позволяет получать порядка 650 тыс. т семян. Эти семена включают от 40 до 50 % масла, от 23 до 28 % белка. После извлечения масла образуется рапсовый шрот, который содержит до 38 % протеинов и широкий набор витаминов [2].

Рапсовый шрот используется в составе кормовых рационов сельскохозяйственных животных и птицы, однако его применение в этих целях строго регламентировано и ограничивается небольшими дозами из-за присутствия в нем глюкозиналатов и эруковой кислоты, отрицательно влияющих на сердечно-сосудистую систему, репродуктивные функции, метаболизм йода и других микроэлементов в организме животных. Намечаемые направления использования шрота как сырья для получения биологически активного препарата ростстимулирующего действия путем его термохимической переработки совместно с торфом, позволит избавиться от указанных вредных веществ, разрушающихся под действием повышенных температур, и обогатить новый гуматсодержащий препарат азотистыми биологически активными соединениями.

Для проведения аналитических и экспериментальных работ использовали рапсовый шрот Витебского маслоэкстракционного завода, который в настоящее время является в республике основным наиболее крупным производителем рапсового масла и шрота. На это предприятие ежегодно поступает для переработки до 100 тыс. т семян рапса, а после извлечения масла методом экстракции остается в качестве побочного продукта около 52 тыс. т. шрота. Рапсовый шрот образуется после экстрагирования измельченных семян рапса диэтиловым эфиром.

Торф – второй компонент исходного сырья для получения нового комплексного препарата, был отобран из штабеля на одном из полей его добычи на торфопредприятии «Усяж» (Смолевичский район, Минская область). Геоботаническая характеристика отобранного торфа представлена в табл. 1.

Таблица 1 – Геоботаническая характеристика образца торфа торфопредприятия «Усяж»

Тип торфа	Вид торфа	Степень разложения	Ботанический состав остатков растений, %
Низинный	Тростниковый	30–35	тростник – 85 осоки – 10 древесные – до 5 моховые – единично

Выбранный торф является типичным представителем травяной группы, низинного типа. В его ботаническом составе преобладают остатки растений тростника, присутствуют в небольшом количестве осоки и кора древесины, что позволяет отнести его к тростниковому виду. Степень его разложения – 30–35 %. Такой торф является полноценным сырьем для получения биологически активных гуминовых препаратов.

Определение органолептических свойств отобранного образца рапсового шрота показало, что он имеет зеленовато-коричневый цвет и специфический запах. Выполнена физико-химическая характеристика образцов тростникового торфа и рапсового шрота, табл. 2.

Таблица 2 – Физико-химические свойства торфа и рапсового шрота

Вид сырья	Массовая доля				Насыпная плотность, г/см ³	рН
	влаги, %	золы, % на СВ	сухих веществ, %	органических веществ, % на СВ		
Торф тростниковый	45,1	8,9	54,9	46,0	0,330	5,8
Шрот рапсовый	9,8	5,3	91,2	85,9	0,570	5,6

Выбранный торф имеет невысокую зольность, а массовая доля влаги в нем характерна для фрезерного торфа. Влажность рапсового шрота почти в пять раз, а зольность в два раза ниже, чем у торфа. Насыпная плотность шрота, напротив, значительно больше, чем торфа, а значение pH водной вытяжки близко к торфяному.

Разработка нового регулятора роста растений требует углубленного исследования химического состава исходного сырья, в связи с чем в нем определены элементный состав и содержание основных компонентов органической природы.

Элементный состав горючей массы определяли на CHN-анализаторе, а компонентный состав исследовали по методике [3], извлекая битумы, водорастворимые вещества (ВР), легкогидролизуемые (ЛГ), трудногидролизуемые вещества (ТГ), щелочерастворимые (ЩР), которые в торфе представлены гуминовыми веществами, и негидролизуемый остаток (НГО). При определении веществ, растворимых в органическом растворителе (бензине ВР 2) экстракт торфа именовали битумом, а шрота – маслом.

Проведенные эксперименты показали, что торф существенно отличается от шрота по элементному составу, таблица 3.

Таблица 3 – Элементный состав торфа и рапсового шрота

Вид сырья	Элементный состав, % на горючую массу			
	C	H	N	O
Торф тростниковый	58,0	5,8	2,6	33,6
Шрот рапсовый	48,6	6,2	5,9	39,3

Торф является более «обуглероженным» продуктом, где углерод составляет около 60 % горючей массы, а в шроте этот показатель находится на уровне 48,6 %. Шрот содержит больше кислорода, чем торф и азота, который в 2,3 раза выше, чем у торфа. Эти различия можно объяснить присутствием в этом сырье различных групп органических соединений, что подтверждается их компонентным составом и приведенным в табл. 4.

Таблица 4 – Компонентный состав торфа и рапсового шрота

Вид сырья	Компонентный состав, % на ОМ					
	Битум (масла)	ВР	ЛГ	ТГ	ЩР	НГО
Торф тростнико- вый	3,6	3,4	23,8	12,6	47,1	9,5
Шрот рапсовый	1,2	19,2	54,3	14,5	4,9	6,0

Тростниковый торф содержит практически втрое больше экстрактивных веществ (битумов), чем рапсовый шрот, что обусловлено предварительной обработкой семян рапса органическим растворителем при извлечении из него рапсового масла.

Рапсовый шрот богат водорастворимыми веществами, содержание которых в нем более чем в пять раз выше, чем в тростниковом торфе. Это связано с тем, что в химическом составе растительных материалов, к которым относится и рапсовый шрот, в значительной мере преобладают гемицеллюлозы, уроновые кислоты,mono- и олигосахарины, которые переходят в раствор при обработке горячей водой и разбавленными кислотами, вместе с тем, с ростом степени разложения торфа содержание водорастворимых и легкогидролизуемых веществ в нем значительно уменьшается, при этом возрастает количество гуминовых веществ. Тростниковый торф содержит более 47 % гуминовых веществ, извлекаемых щелочными растворами, в рапсовом шроте гуминовые вещества отсутствуют, а содержание щелочерастворимые соединений составляет около 5 %.

По содержанию трудногидролизуемых веществ исследуемое сырье отличается в меньшей мере. Количество негидролизуемого остатка в торфе на 3,5 % выше, чем рапсовом шроте.

Изучен аминокислотный состав кислотных гидролизатов тростникового торфа с использованием аминокислотного анализатора. Полученные результаты представлены в табл. 5. В этой же таблице приведен аминокислотный состав рапсового шрота [4]

Общее содержание аминокислот в рапсовом шроте превышает 10 % от его органической массы, среди которых аргинин (20,5), лизин (18,6), валин (17,5 %), треанин и цистин (до 15 %), метионин (8,8 %) и триптофан (4,4 % от суммы аминокислот).

Следовательно, при деструкции рапсового шрота в гидролизаты будет переходить целый набор аминокислот, среди которых такие важные, как лизин, треанин и аргинин.

Таблица 5 – Аминокислотный состав торфа и рапсового шрота

Наименование аминокислоты	Содержание аминокислот, % на ОМ сырья	
	Рапсовый шрот	Тростниковый торф
Лейцин	-	0,12
Серин	-	0,04
Лизин	2,03	0,1
Глицин		0,1
Аминономасляная		0,02
Метионин	0,96	0,1
Тирозин	-	0,05
Цистин	1,66	отс.
Глутаминовая		0,11
Треонин	1,64	0,13
Пролин	-	0,06
Триптофан	0,48	отс.
Аланин	-	0,11
Аргинин	2,23	отс.
Аспаргиновая	-	0,3
Валин	1,90	отс.
Фенилаланин	-	0,06
Всего	10,9	1,3

Гидролизаты тростникового торфа содержат более широкий набор аминокислот, однако общее содержание аминокислот в нем на порядок ниже, чем в рапсовом шроте.

Анализ полученных данных по исследованию химического состава рапсового шрота и высокогумифицированного тростникового торфа свидетельствует о целесообразности их совместной переработки, в процессе которой целевой продукт будет обогащаться биологически активными соединениями – гуминовыми веществами из торфа и аминокислотами из рапсового шрота, что обеспечит высокую биологическую активность целевого продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хрипович, А.А. Аминогумат – эффективный регулятор роста на основе торфа / А.А.Хрипович, Н.Л Макарова, И.В Кляуззе // Химия твердого топлива.– 2003.– № 5. – С. 3–9.
2. Пилюк, Я.Э. Рапс в Беларуси / Я.Э. Пилюк. Минск: Бизнесоффсет, 2007.
3. Лиштван, И.И. Основные свойства торфа и методы их определения / И.И. Лиштван, Н.Т. Король. – Минск: Наука и техника, 1975.

УДК 635.5:579.62

А.Р. Цыганов¹, академик, д-р с.- х. наук
А. Э. Томсон², доц., канд. хим. наук
Т. В. Соколова², доц., канд. техн. наук
Ю.Ю. Навоша², канд. физ.-мат. наук
Н.Е. Сосновская², канд. техн. наук, В.С. Пехтерева²
А.А. Мартыненко³, канд. с.- х. наук
²altom@ecology.basnet.by
(¹БГТУ, ²Институт природопользования НАН Беларусь
³ООО «ЭкоГранТорф», г. Минск, Беларусь)

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТОРФА В СОСТАВЕ ПОДСТИЛОЧНОГО МАТЕРИАЛА ПРИ НАПОЛЬНОМ ВЫРАЩИВАНИИ ЦЫПЛЯТ-БРОЙЛЕРОВ

Весьма серьезной экологической проблемой является задача обезвреживания промышленных газовых выбросов от токсичных и дурнопахнущих веществ. Одним из мощных источников поступления в атмосферу загрязняющих газообразных веществ является агропромышленный комплекс.

Использование торфа для обезвреживания газовых выбросов предприятий сельскохозяйственного профиля от основных токсичных загрязнителей аммиака и сероводорода базируется на его ионообменных свойствах. В таблице приведены данные поглотительной способности сорбционных материалов на основе торфа различного типового и видового состава по отношению к аммиаку и сероводороду.

Как следует из представленных данных, образцы верхового торфа поглощают газообразный аммиак несколько лучше образцов низинного. Отмечается также корреляционная зависимость динамической сорбционной емкости от степени разложения. С ростом степени разложения растет поглотительная способность образцов, как на ос-

нове верхового, так и на основе низинного торфа, что предполагает основное участие гуминового комплекса в сорбционных процессах.

Таблица – Поглощение аммиака и сероводорода сорбентами на основе торфа

Тип торфа	Вид торфа	Степень разложения, %	Поглощение аммиака, % на навеску	Поглощение сероводорода, % на навеску
Верховой	Фускум	15–20	14,2	7,4
	Магелланикум	20–25	15,6	–
	Пушицевый со сфагновыми мхами	30–35	16,9	4,6
	Пушицевый	35–40	18,7	6,8
	Сосново-пушицевый	40–45	20,1	–
Низинный	Осоковый	15–20	13,1	5,8
	Осоковый с тростником	25–30	14,5	6,2
	Тростниково-осоковый	40–45	16,1	2,0

При поглощении из газовоздушных смесей сероводорода адсорбционными материалами на основе торфа столь прямой корреляционной зависимости от степени гумификации исходного материала не наблюдается, что свидетельствует о более сложном механизме взаимодействия сероводорода с органоминеральным комплексом торфа.

Для изучения механизма взаимодействия аммиака и сероводорода с торфом использовались методы ИК- и ЭПР-спектроскопии, применение которых позволило сделать вывод о существовании трех основных механизмов поглощения газообразного аммиака торфом: 1 – ионообменный; 2 – растворение в капиллярной влаге и 3 – формирование молекулами аммиака водородных и донорно-акцепторных связей с фрагментами полимерной матрицы торфа, а поглощение сероводорода возможно связано как с окислительно-восстановительными процессами, протекающими в системе сорбент-сорбат, так и с внедрением сульфид-иона в алифатические структуры органического вещества торфа [1].

Основными требованиями к качеству подстилочного материала при напольном выращивании бройлеров являются оптимальная влагопоглащающая способность, сухость, рыхłość, низкая теплопроводность при использовании в птичниках с необогреваемыми полами, отсутствие бактерий и микроскопических грибов. В качестве подстилки в основном используют дефицитные и дорогие древесные опилки и стружку. В связи с этим поиск эффективных материалов для исполь-

зования в качестве подстилки, либо одного из ее компонентов, становится актуальным.

Одним из важных свойств материалов, применяемых в качестве подстилки, является их способность поглощать и удерживать влагу, в соответствии с параметром, который характеризует их влагоемкость или водопоглощение. Для различных материалов, в зависимости от природы, строения и физико-химических свойств, этот параметр может колебаться в довольно широких пределах. Так, влагоемкость традиционно используемых в качестве подстилочного материала древесных опилок составляет: для сосновых опилок – 370, еловых – 490, березовых – 520 %. Для ржаной и пшеничной соломы влагоемкость равна 450 %. Величина влагоемкости или водопоглощения для разных видов торфа может существенно отличаться друг от друга. Для торфа различного типового и видового состава этот показатель колеблется в широких пределах. Наивысшей влагоемкостью обладает верховой торф моховой группы с небольшой степенью разложения. Водопоглощение его в расчете на абсолютно сухое вещество достигает 1000–1800 %, в низинном торфе она равна 300–500 %.

Установлено, что наибольшей сорбционной способностью по отношению к воде обладают малоразложившиеся представители моховой группы с губчатой структурой, содержащие большое количество не распавшихся растительных клеток. Величина водопоглощения для этих видов торфа изменяется от 1300 до 2400 %.

Изучение влияния дисперсности материала на водопоглощение проводилось на узких фракциях образцов торфа различного видового состава с размером частиц < 0,5; 0,5–1,0; 1,0–2,0 и 2,0–3,0 мм. Установлено, что с увеличением размеров частиц растет величина поглощения воды.

Для получения высокоэффективной подстилки необходимо выбирать в качестве исходного материала торф верхового типа, низкой или средней степени разложения, с размерами частиц более 3 мм. Одним из основных способов добычи торфа промышленным методом в настоящее время является получение торфяной крошки путём фрезерования верхнего слоя торфяной залежи. Анализ дисперсного состава фрезерного торфа некоторых торфопредприятий Беларуси показал, что добытый таким способом торф содержит более 50 % пылевидной фракции $\leq 0,5$ мм. С учетом повышенных требований к содержанию пыли в воздушной среде птичников, использование торфа, добытого фрезерным способом, в качестве компонента глубокой подстилки нецелесообразно. Обосновано использование торфа в гранулированном виде.

Существенным фактором, влияющим на степень поглощения аммиака торфяными сорбентами, является влажность исходного материала. Исследования влияния на величину поглотительной емкости влажности торфа говорят о значительной роли сорбированной воды в молекулярном взаимодействии с функциональными группами сорбента. Результаты исследования поглощения аммиака образцами пушицевого торфа ($R=40-45\%$) демонстрируют закономерный рост сорбционной емкости с увеличением влагосодержания материала. У торфа, находящегося в глубокой подстилке птичника, т.е. в среде постоянного естественного увлажнения, по мере впитывания влаги наблюдается улучшение сорбционных свойств по отношению к дурнопахнущим веществам птичника. Необходимо отметить, что исследование поглощения аммиака целлюлозосодержащими материалами, такими как солома, древесные опилки и рядом других, проведенное нами методом ИК-спектрофотометрии на модельных системах, в области концентраций соответствующих содержанию аммиака в воздушной среде птичников, показало, что эти материалы не способны поглощать и связывать аммиак за счет протекания хемосорбционных процессов в силу особенностей своего строения.

В результате исследований, проведенных в Институте природопользования, установлена высокая биологическая активность торфа, обусловленная в значительной степени наличием в химическом составе фенольных соединений [2–3]. Проведенное тестирование биоцидной (антисептической) активности образцов пушицево-сфагнового торфа ($R=20-25\%$) и некоторых препаратов на его основе по отношению *Streptococcus sp.* зафиксировало очень высокую биоцидную активность testируемых образцов по подавлению деятельности бактерий рода *Streptococcus sp.* Скорость размножения бактерий *Streptococcus sp.* на исследуемых образцах торфа снизилась более чем в 150 раз.

Таким образом, проведенная оценка физико-химических свойств (степень разложения, размер частиц, насыпная плотность, водопоглощение) некоторых видов торфа с точки зрения возможности применения в качестве активного компонента в подстилку при клеточном содержании цыплят-бройлеров, показала, что наибольшей сорбционной способностью по отношению к воде обладают малоразложившиеся представители торфа моховой группы с губчатой структурой, величина водопоглощения которых изменяется в пределах от 1300 до 2400 %. Изучены сорбционные свойства образцов верхового и низинного торфа по отношению к аммиаку и сероводороду.

Производственные испытания торфяных сорбционных материалов проводились в двух птичниках ОАО «1-ая Минская птицефабри-

ка» (г. Минск, Беларусь) при одинаковой системе кормления, поения и ветобслуживания (вакцинация, витаминные добавки, лечение) в контрольном и опытном птичниках. В опытном птичнике поверх древесных опилок равномерно рассыпался специально подготовленный торфяной сорбент, который потом заделывался в опилки. На 30 тыс. голов цыплят бройлеров в традиционную опилочную подстилку вводили от 5 до 10 % торфяного сорбента. На 40-ой день начался убой птицы. Сравнивая основные производственные показатели контрольного и опытного птичников, можно сделать вывод о высокой эффективности использования сорбента в качестве добавки в подстилку.

По сравнению с контрольным в опытном птичнике снизился падеж птицы на 75 %, увеличился средний вес птицы на 8,7 %, снизились потери птицы на санитарном убое на 30 %, причем в конце откорма, когда минимальны потери качественной продукции.

Экономический эффект от комбинированной подстилки в одном птичнике за счет дополнительно полученной продукции составил 6300 долл. США за один период откорма при экономии средств на посадочном материале до 1500 долл. США. При этом конверсия корма составила 1,9 кг корма на 1 кг полученной продукции без учета затрат на транспортные расходы. В течение года на одном птичнике при использовании сорбента в подстилке экономический эффект составил около 36150 долл. США.

Таким образом, обобщая полученные материалы научных исследований и производственных испытаний, можно сделать вывод, что, благодаря повышенной поглотительной способности торфа по отношению к влаге и аммиаку в сочетании с его выраженными антисептическими свойствами делает торф весьма перспективным материалом для использования в качестве компонента в глубокой подстилке на птицефабриках с напольным содержанием птицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsyganov, A. R. Mechanism of ammonia immobilization by peat and obtaining of peat-based sorbent / A. R Tsyganov, A.E. Tomson, V.P. Strigutskiy [et al.] // Chemistry and Technology of Plant Substances. – Canada. 2017. – P.133–137.
2. Tomson, A.E. On free phenol compounds content in peat / A.E. Tomson, N.A. Zhmakova, G.V. Naumova [et al.] // Physical, chemical and biological processes in soils. Edited by L.W. Szajdak and A.K. Karabanov. Institute for Agricultural and Forest Environment, Polish Academy of Sciences. The Committee on Land Reclamation and Agricultural Environment Engineering, Polish Academy of Sciences. – P. 509–514.

3. Tomson, A.E. Biologically active preparations on peat basis as effective plants growth regulators / A.E. Tomson, G.V. Naumova, T.F. Ovchinnikova [et al.] // Physical, chemical and biological processes in soils. Edited by L.W. Szajdak and A.K. Karabanov. Institute for Agricultural and Forest Environment, Polish Academy of Sciences. The Committee on Land Reclamation and Agricultural Environment Engineering, Polish Academy of Sciences. – P. 515–523.

УДК 619:615.1+577.15/17

Е.В. Карпинская, доцент, к с-х. наук

А.Р. Цыганов, академик, проф., д-р с-х. наук

Xelena.alena6565434@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Антропогенное загрязнение окружающей среды приводит к тому, что химические элементы попадают в пищевую цепь организма человека, представляя, таким образом, потенциальную опасность для его здоровья и жизнедеятельности. При этом растения являются важным передаточным звеном, через которое химические элементы попадают из почвы, воды и воздуха в организм человека. Поэтому актуальной проблемой является оценка уровня содержания тяжелых металлов, радионуклидов и других химических веществ в лекарственном растительном сырье и разработка их предельно допустимых уровней. Опасность использования лекарственных растений, содержащих высокие концентрации металлотоксикантов, состоит во взаимодействии катионов металлов с широким классом молекул (белки, нуклеиновые кислоты), а также замещение жизненно важных элементов из биомакромолекул, нарушения соотношения микроэлементов. И, как следствие этого, изменение структуры комплексов, приводящие к угнетению активности энзимов, а также нарушению их биологических и транспортных свойств. Таким образом, при использовании экологически загрязненного лекарственного сырья вместо ожидаемого положительного эффекта можно нанести человеческому организму непоправимый вред.

Особая актуальность проблемы заключается в получении экологически чистого лекарственного растительного сырья.

Особое место в ряду природных источников лекарственного сырья занимают пряно-ароматические и лекарственные растения, обладающие способностью к активному накоплению сахаров, аскорбиновой кислоты и нашедшие широкое применение в народной и офици-

альной медицине. В первую очередь к ним следует отнести календулу лекарственную и базилик благородный.

Качество лекарственного растительного сырья зависит от содержания не только биологически активных веществ, но и химических элементов. Исследовано содержание микроэлементов биофилов (Mn, Zn, Cu), тяжелых металлов (Pb, Cd, Sb, Hg, Cr, Ni) в лекарственных растениях. Установлено, что концентрация некоторых тяжелых металлов в лекарственных растениях превышает допустимые уровни. Элементный химический состав растений исследованной территории можно рассматривать как отражение биогеохимической ситуации регионов с нарушенными естественными биогеохимическими циклами элементов.

Среди комплекса факторов, определяющих элементный состав растений, важнейшая роль принадлежит двум из них – генетическому контролю, стремящемуся сохранить свойственный генотипу химический состав, и экологическому фактору, препятствующему этому [1]. Индивидуальная специфика метаболизма, закрепленная в видовой генетической программе, требует для его реализации строго определенных количеств химических элементов, выполняющих как общие фундаментальные функции, так и участвующих в каталитических реакциях ферментативных систем. При этом на фоне жесткого генетического контроля действие элементов питания определяется возрастом, fazой развития и видовыми особенностями растений. Это обуславливает лабильность их химического состава, не выходящую за рамки видовых наследственных программ, но в значительной мере зависящую от внешних воздействий. В этой связи научный интерес представляет знание свойственных растениям особенностей формирования элементного состава и определение степени его зависимости от доз, вносимых удобрений.

При изучении растительного сырья наибольшее содержание сухих веществ, сахаров и витамина С в базилике благородном получено на варианте без удобрений и при внесении азотно фосфорно-калийных удобрений. При увеличении доз NPK содержание этих веществ несколько снижается.

В среднем за годы исследований в наземной фито массе базилика благородного в фазу цветения содержалось от 14,9 до 22,4% сухого вещества. При этом минимальное содержание сухого вещества отмечено в варианте с внесением удобрений в дозе N₄₅ P₆₀ K₉₀. Качественные показатели выращиваемого базилика благородного существенно изменялись от метеорологических условий по годам. Так, базилик, выращенный в засушливый год, отличался более высоким содер-

жанием сухого вещества (16,1 – 24,9%) по сравнению с влажным годом (11,2 – 14,9%). Содержание сахаров в листьях и стеблях базилика мало изменялось по годам и было максимальным в варианте без удобрений. При внесении минеральных удобрений отмечено незначительное уменьшение сахаров на рис.1.

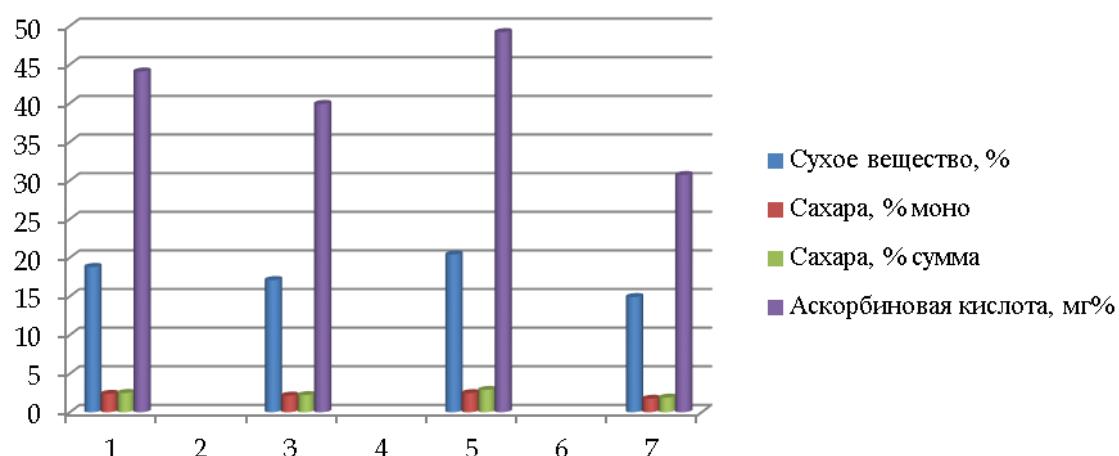


Рисунок 1 – Содержание сахаров, аскорбиновой кислоты и сухих веществ в растительном сырье базилика

В базилике благородном сорта Белицкий к моменту товарной зрелости в среднем за годы исследований содержалось от 30 до 49 мг% аскорбиновой кислоты. При этом наибольшее содержание было отмечено в надземной фито массы базилика при дозе удобрений N₄₅ P₆₀ K₉₀. При увеличении доз удобрений оно снижалось. Следует отметить, что этот показатель значительно варьировал в зависимости от погодных условий вегетационного периода. Так, в годы с большей влажностью содержание аскорбиновой кислоты было максимальным – от 45 – 72 мг%. Резкое уменьшение содержания аскорбиновой кислоты (11 – 27 мг%) было отмечено при недостатке влаги в засушливые годы. Растения базилика быстро грубели и теряли товарные качества.

Таким образом, установлено, что при внесении N₄₅ P₆₀ K₉₀ в растениях базилика накапливалось оптимальное содержание сухих веществ, сахаров и аскорбиновой кислоты, эфирных масел.

Содержание нежелательных соединений (нитратов) в ней не должно превышать установленные нормы.

При проведении опытов и лабораторных анализов установлено, что вносимые азотные удобрения оказывали влияние на содержание нитратов в растениях базилика благородного. Содержание нитратов обнаруживалось только в начальной фазе бутонизации базилика. Ежегодно при внесении увеличивающихся доз азота (60 – 120 кг/га) на фоне фосфорно-калийных удобрений на дерново-подзолистой почве

происходило повышение содержание нитратов в продукции базилика благородного.

Базилик благородный относится к культурам, накапливающим значительное количества нитратов. Определенное количество нитратов (до 695 мг/кг) содержалось в листьях и стеблях базилика даже при длительном отсутствии удобрений, что обусловлено азотом, освобождающимся за вегетационный период при минерализации гумуса почвы.

Содержание нитратов в базилике изменялось в широких пределах под влиянием различных факторов, среди которых основным был уровень азотного питания. С увеличением дозы азотных удобрений содержание нитратов в среднем за годы исследований увеличивалось в 1,1 – 2,3 раза по сравнению с контролем. Однако следует отметить, что при внесении дозы удобрений N₄₅ P₆₀ K₉₀ содержание нитратов в базилике не превышало предельно допустимых концентраций (1800 мл/кг). Наибольшие изменения в содержании нитратов в пряно-ароматической продукции происходило по годам в зависимости от метеорологических условий. Повышение температуры воздуха и увлажнения почвы способствовало образованию нитратов и повышенному поступлению их в растения.

Изучение биохимических показателей календулы показало, что она богата аскорбиновой кислотой, каротином и сахарами. В среднем за годы исследований листья, стебли и соцветия в период массового цветения содержали от 13,7 до 30,4 % сухого вещества, при этом минимальное содержание сухого вещества отмечено в контроле. В большой степени этот показатель изменялся в зависимости от метеорологических условий. Так, календула, выращенная в более сухой период, отличалась более высоким содержанием сухого вещества (от 6,2 до 33,5%), по сравнению с влажным годом (от 10,1 – 13,9%) отмечено на рис.2.

Содержание сахаров в листьях, стеблях, соцветиях календулы мало изменялось, по годам и было максимальным в контроле. При внесении минеральных удобрений отмечено незначительное уменьшение процента сахара.

В среднем за годы исследований аскорбиновой кислоты содержалось от 18,6 до 40,0 мг%. При этом наибольшее содержание было отмечено в варианте с надземной фито массой, с оптимальной дозой удобрений.

Таким образом, при дозе удобрений N₆₀ P₉₀ K₁₂₀ было отмечено наибольшее содержание сахаров, сухих веществ, каротина и аскорбиновой кислоты в надземной фито массе.

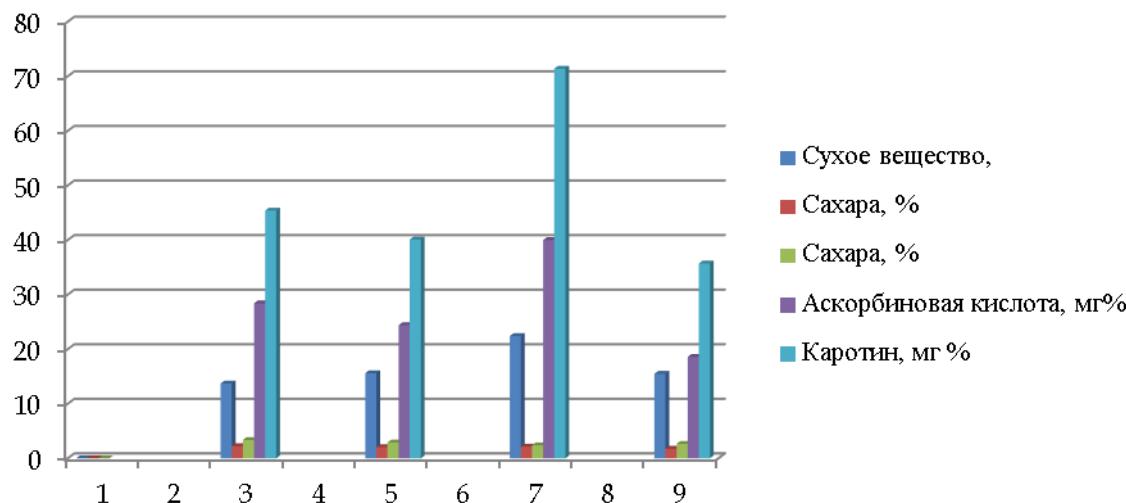


Рисунок 2 – Содержание сахаров, аскорбиновой кислоты, каротина и сухих веществ в растительном сырье календулы лекарственной

Из этого следует, что на получение экологически чистого сырья влияет много факторов которые, формируются в результате разработки технологий для промышленного производства выращивания растительного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпинская, Е.В. Альтернативные системы земледелия и их экологическое значение / Е.В. Карпинская. Матер. 12-й МНТК «Наука – образованию, производству, экономике», Мин., БНТУ, 2014, - Т.4, С. 459.
2. Карпинская, Е.В. Оптимизация сохранения биологического разнообразия лекарственных растений / Матер.15-й МНТК «Наука – образованию, производству, экономике», Мин., БНТУ, 2017, т.4, с.456.
3. Бабаева Е.Ю. Использование комплексного удобрения с микроэлементами при выращивании *Calendula officinalis* / Е.Ю. Бабаева. Москва: МГАВМиБ, 2001. – 16 с.

СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Лекарственное растительное сырье служит источником получения свыше трети всех лекарственных средств. Расширение арсенала лекарственных средств из растительного сырья, повышение требований к качеству используемых в настоящее время препаратов и глобализация современного мирового сообщества диктуют необходимость выработки единых подходов к проблемам рационального использования лекарственного растительного сырья, стандартизации и контролю качества лекарственного сырья.

Использование человеком растений, в том числе пряно-ароматических и лекарственных, началось давно и в течение тысячелетий накоплен огромный опыт.

Особое место в ряду природных источников лекарственного сырья занимают пряно-ароматические и лекарственные растения, обладающие способностью к активному накоплению эфирных масел и нашедшие широкое применение в народной и официальной медицине. В первую очередь к ним следует отнести календулу лекарственную и базилик благородный. Вместе с тем, производство сырья этих растений в промышленных масштабах сдерживается отсутствием современных интенсивных технологий их возделывания с использованием наиболее рациональных подходов при разработке их основных элементов.

В рамках существующей в настоящее время тенденции к стратегии развития промышленности лекарственного сырья «Стратегия ...» служит основой для принятия решений на государственном уровне по разработке и реализации целевых программ и проектов развития фармацевтической промышленности [1].

Одним из направлений развития фармацевтической отрасли является увеличение ассортимента лекарственных средств, к числу которых относится лекарственное растительное сырье и препараты на его основе. Решение данной задачи возможно за счет внедрения в медицинскую практику растений народной медицины; использования видов, систематически близких к официальным, имеющих достаточ-

ную сырьевую базу; комплексного использования лекарственного растительного сырья.

Изучая содержание эфирного масла в растениях базилика благородного можно отметить, что выход масла на сухую массу составлял для белоцветковой разновидности 0,7 %, для сиренево цветковой – 0,2%. Масло отличалось приятным сильным ароматом. В дальнейшем исследовали белоцветковую разновидность базилика, как более перспективную для промышленного использования.

Исследованное масло базилика содержит 44,11% линалоола, 14,01 % метилхавикола (эстрагола), 3,45 % эвгенол В ИК-спектре эфирного масла базилика благородного полоса 3360 – 3450 см⁻¹, соответствующая ОН колебаниям гидроксильных соединений очень интенсивна. Колебания СН групп, характерные для алифатических соединений (2800 – 2960 см⁻¹), хорошо выражены, а также наблюдается плечо (2980 – 3090 см⁻¹), отнесенное к метиленовым группам. Благодаря метилхавиколу, колебания, соответствующие ароматическим соединениям, проявляются группой полос при 1500 – 1600 см⁻¹. Полосы поглощения между 1000 и 1300 см⁻¹ (область СО групп) указывает на наличие в масле базилика определенных количеств спиртовых, фенольных и эфирных соединений. Все вышесказанное позволяет охарактеризовать изучаемый объект как базилик европейского хемо типа, однако, с несколько пониженным содержанием метилхавикола.

Содержание общих фенольных соединений и флавоноидов в образцах сухого базилика (надземная масса, собранная в период цветения) приведено в таблице 1. Из данных таблицы видно, что образец № 4 отличался пониженным содержанием фенольных соединений, тогда как в остальных трех образцах оно было приблизительно одинаковым.

Таблица 1 – Содержание общих фенольных соединений и флавоноидов в образцах базилика благородного

Образец	Общие фенольные соединения*, мг%	Флавоноиды**, мг%
№ 1	2,41	0,40
№ 2	2,36	0,30
№ 3	2,39	0,10
№ 4	1,82	0,36

Примечание: * - в пересчете на галловую кислоту, ** - в пересчете на кверцетин

Компонентный состав фенольных соединений образцов №2 и №3 мало отличались друг от друга по содержанию флавонолов, суммы катехинов и лейкоантоцианов, и гидроксикоричных кислот. Образец №4 отличался несколько пониженным содержанием флавонолов. В образце № 1 отмечено повышенное содержание катехинов и лейкоантоцианов, гидроксикоричных кислот, тогда как содержание флаво-

нолов было практически на уровне образца № 4.на рис 1. Следует отметить, что в целом исследованные образцы отличались относительно большим содержанием катехинов и лейкоантоцианов, а также гидроксикоричных кислот.

Базилик благородный охарактеризовался европейским хемотипом с несколько пониженным содержанием метилхавикола.

Исследования количественных показателей накопления эфирных масел и их компонентного состава проводили у растений календулы лекарственной. Было установлено, что наиболее выраженной способностью к биосинтезу данных соединений обладает календула лекарственная, в надземной сфере которого их содержание составляет 1,4-2,2 %. Особое значение при этом имеет уровень увлажнения оказывала заметное стимулирующее действие на биосинтез эфирных масел, тогда как интенсивное выпадение осадков при пониженных температурах воздуха, напротив, ингибирировало этот процесс.

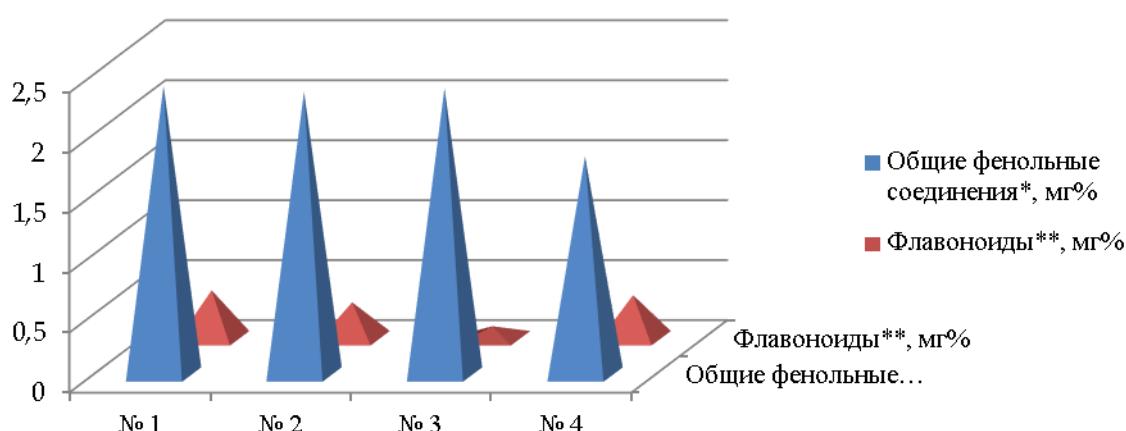


Рисунок 1 – Содержание общих фенольных соединений и флавоноидов в образцах базилика благородного

При изучении влияния минерального фона на выход эфирного масла было установлено, что ни в один год наблюдений наименьшая доза удобрений не оказала какого-либо заметного влияния на его содержание в сырье календулы лекарственной. Это подтверждается соизмеримостью результатов его количественного определения в данном варианте опыта и в контроле. Применение же более высоких доз удобрений стимулировало (на 8-12%) накопление эфирного масла в типичном по погодным засушливом вегетационном периоде, но в равной степени (на 23%) ингибирировало этот процесс в чрезмерно увлажненный год. На наш взгляд, это обусловлено как неблагоприятным для биосинтеза эфирного масла температурного режима данного веге-

тационного периода, так и значительным вымыванием с ливневыми осадками наиболее подвижных мигрантов (N и K) из удобрений за пределы корнеобитаемой зоны, что заметно снижало эффективность их применения. В исследованиях американских ученых, изучавших влияние разных доз азотных и калийных удобрений на выход эфирного масла в сырье календулы лекарственной, также не было установлено заметного влияния на него минерального питание на рис. 2.

Таким образом, существующая на сегодняшний день практика переработки сырья зачастую не отражает степень его изученности и возможности использования богатого химического состава растений, и конечно их фармакологических свойств. Исправление данной ситуации, возможно на наш взгляд, путем внедрения ресурсосберегающих технологий комплексной переработки лекарственного растительного сырья.

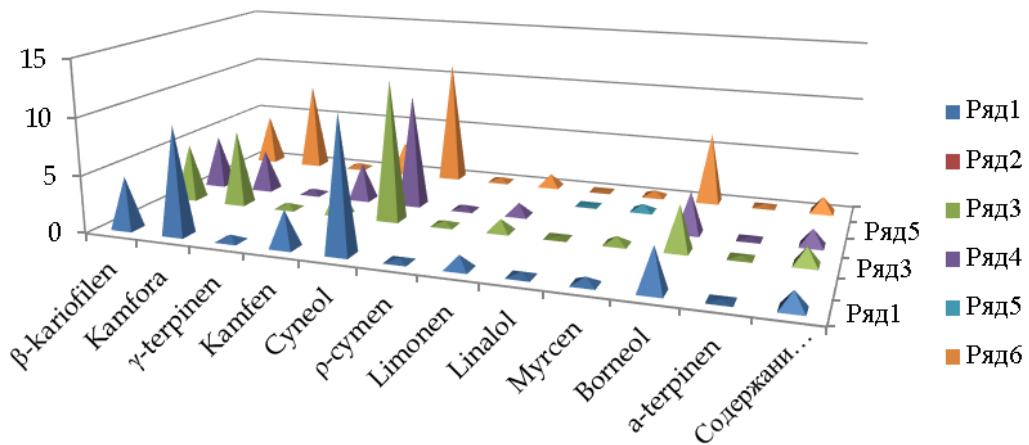


Рисунок 2 – Характеристика эфирного масла календулы лекарственной при разном уровне минерального питания, в %

Одним из примеров, иллюстрирующих сложившуюся в промышленности практику нерационального использования сырья, являются растения, содержащие эфирное масло. Рассмотрение химического состава этих растений и применяемой технологии их переработки наглядно подтверждают указанную выше проблему. Технологические процессы, применяемые при этом, связаны с потерей летучих компонентов эфирного масла или с полным удалением липофильных веществ в процессе обезжикивания сырья. Невостребованными в данном случае остаются жирные масла и большой спектр малополярных веществ, обладающих высокой биодоступностью и выраженной разносторонней фармакологической активностью. Вышеуказанные проблемы делают обоснованными и актуальными исследования по

созданию новых лекарственных препаратов на основе липофильного комплекса эфирномасличного сырья.

Таким образом, возрастающий спрос на лекарственное растительное сырье, как источника новых лекарственных средств, диктует необходимость разработки новых подходов к рациональному использованию и внедрению новых технологий комплексной переработки сырья; глубокого химического исследования состава и физико-химических свойств биологически активных веществ сырья, а также совершенствования методов оценки его качества, что является актуальной проблемой развития лекарственной отрасли.

ЛИТЕРАТУРА

1. British Pharmacopoeia 2009. ВНМА, Bournemouth. – Crown Publishers, 2008.
2. Базилик, эфирные масла, ООО «Арома Новый Век». – Минск: Уроджай, 1994. – С. 31-33.
3. Байкова Е.В. Химия растительного сырья / Е.В. Байкова, Е.А. Королюк// Защита растений. – 2002.– №1. – С.37-42.
4. Карпинская, Е.В. Альтернативные системы земледелия и их экологическое значение / Е.В. Карпинская. Матер. 12-й МНТК «Наука – образованию, производству, экономике», Мн., БНТУ, 2014, т.4, с.45

УДК 661.1

К.Г. Боголицын, А.С. Дружинина, П.А. Каплицин
Д.В. Овчинников, А.Э. Паршина, Е.В. Шульгина
tph@agtu.ru
(Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия)

ВЗАИМОСВЯЗЬ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ И ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИФЕНОЛОВ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

Бурые водоросли накапливают большое количество полифенольных соединений, главным образом, полимеров флороглюцина – флоротаннинов. Фармакологическая значимость растительных полифенолов связана с их структурой и, в особенности, со степенью полимеризации. Однако стоит заметить, что связь между молекулярной массой и антиоксидантной активностью флоротаннинов бурых водорослей до сих пор плохо изучена [1].

Исходя из этого, целью данной работы является разработка методов идентификации состава, характеристики полимолекулярных

свойств и оценки эффективности полифенольного комплекса арктических бурых водорослей как антиоксиданта фармакологического назначения.

Последовательное использование системы растворителей с возрастающей полярностью позволило осуществить селективное разделение мономерных, олигомерных и полимерных фенолов по фракциям. По результатам анализов выявлены фракции с относительно высоким выходом и чистотой (таблица 1).

Анализ компонентного состава и полимолекулярных свойств полученных фракций (таблица 1) показал наличие ряда полифенольных соединений в диапазоне масс от 374 а.е.м. (тримеры) до 994 а.е.м. (октамеры), различающихся на 124 а.е.м. массы, что соответствует молекуле флороглюцина.

Таблица 1 – Характеристика полимолекулярных свойств Sephadex-подфракций при использовании системы элюентов состава этанол : вода и этанол : ацетон

Подфракция	Элюент	Выход ПФ ¹ , % масс	Содержание ПФ, г ФГЕ/100г экстракта	Mw, Да ²	Полидисперсность	АОА, мг аскорб.к-ты/ г экстракта
LH-1	э/в (1:1,5)	35,2	53,4	20830	5,4	330
LH-2	э/в (1:1,3)	5,3	78,3	2500	1,6	541
LH-3	э/в (1:1)	3,2	91,5	3300	1,5	612
LH-4	э/в (1,5:1)	3,0	96,2	3870	1,5	765
LH-5	э/в (2:1)	1,8	95,9	4140	1,7	773
LH-6	э/в (2,5:1)	1,5	98,0	4540	1,7	879
LH-7	э/в (3:1)	1,3	96,8	4730	1,7	917
LH-8	э/в (3,5:1)	0,7	99,1	4620	1,7	949
LH-9	э/в (4:1)	0,5	98,2	5500	1,9	919
LH-10	э/в (5:1)	0,6	94,9	5520	2,1	876
LH-11	э/в (7:1)	0,5	93,5	5840	1,8	816
LH-12	э	0,3	93,8	5240	1,9	734
LH-13	э	18,2	72,4	9950	4,1	441
LH-14	э/а (7:1)	5,9	88,1	5880	2,7	696
LH-15	э/а (5:1)	1,5	99,5	5450	1,9	753
LH-16	э/а (4:1)	2,4	97,4	6440	2,1	740
LH-17	э/а (3,5:1)	2,7	97,9	7290	2,2	687
LH-18	э/а (3:1)	3,0	96,3	7580	2,2	703
LH-19	э/а (2,5:1)	3,2	94,9	8230	2,4	636
LH-20	э/а (2:1)	3,4	97,3	8340	2,5	665
LH-21	э/а (1,5:1)	5,9	95,9	7660	2,5	649
LH-22	э/а (1:1)	12,5	96,2	8520	2,8	607

¹выход рассчитан в процентах от содержания полифенолов в органической фракции II, взятой для фракционирования; ²среднечисловая молекулярная масса фракций; э – этанол; в – вода; а – ацетон.

ФГЕ – флороглюцин эквивалент.

Для более удобного сопоставления результатов обнаруженные компоненты условно разделили на 2 группы, в соответствии с их молекулярными массами – менее полимеризованные (тримеры, тетрамеры, пентамеры) и более полимеризованные (гексамеры, гептамеры, октамеры), их распределение в образцах представлено на рисунке 1.

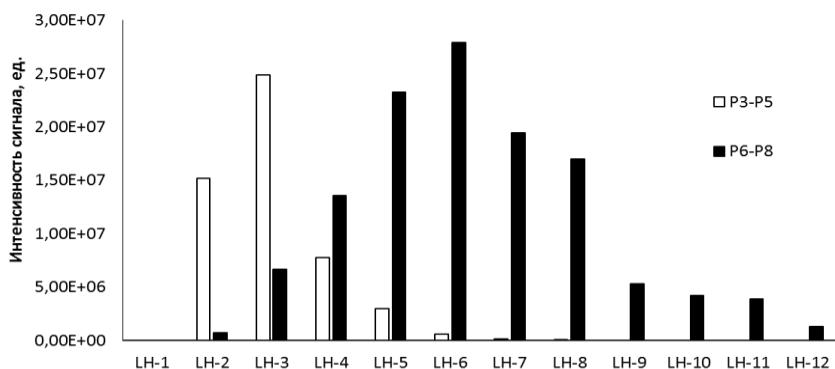


Рисунок 1 - Изменение компонентного состава Сефадекс-подфракций.
P3-P5 – тримеры, тетрамеры, пентамеры;
P6-P8 – гексамеры, гептамеры, октамеры

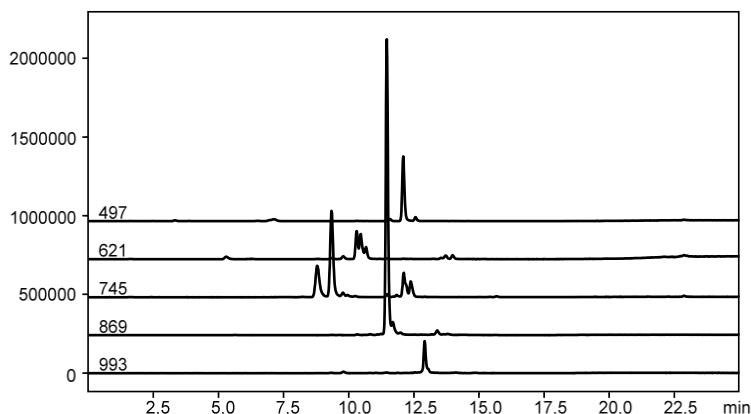


Рисунок 2 - Хроматограмма Сефадекс-подфракции LH-5, записанная в режиме мониторинга выбранных ионов

В соответствии с представленными данными, наблюдается тенденция к увеличению молекулярной массы флоротаннинов при увеличении элюирующей силы используемого растворителя. В то же время, во фракциях, полученных с использованием смесей ацетона и этанола, содержание низкомолекулярных компонентов незначительно, вероятно, компонентный состав данных фракций представлен более высокомолекулярными соединениями, идентификация и определение которых методами масс-спектроскопии затруднительно.

С целью выявления взаимосвязи биологической активности и полимолекулярных свойств компонентов полифенольных Sephadex-подфракций была определена антиоксидантная активность препаратов (таблица 1, рисунок 3).

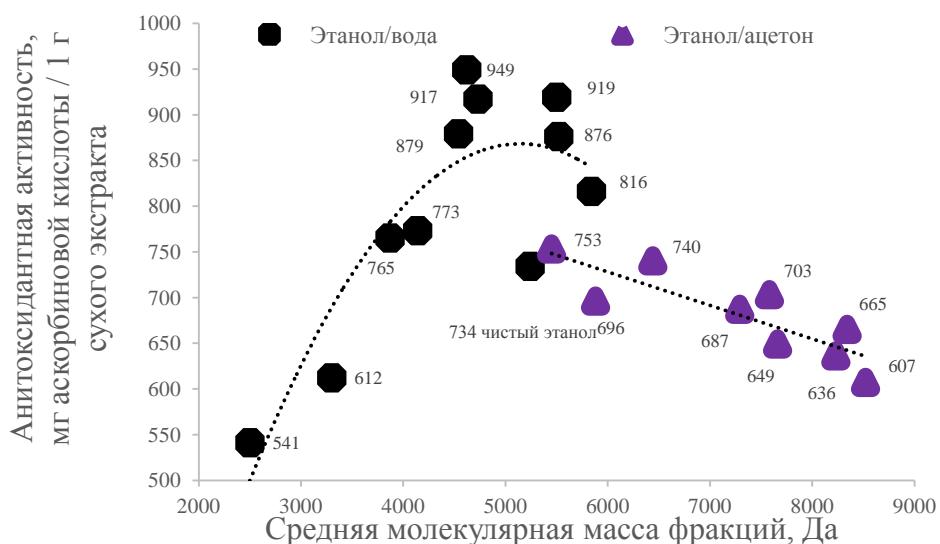


Рисунок 3 – Зависимость антиоксидантной активности от молекулярной массы флоротанинов для системы из двенадцати элюентов состава этанол : ацетон и системы из двенадцати элюентов состава этанол : вода

В соответствии с полученными данными с увеличением молекулярной массы наблюдается рост антиоксидантной активности, что наиболее ярко выражено для образцов LH-2...LH-5 (рисунок 3). Для более высокомолекулярных компонентов, полученных элюированием с ацетоном, наблюдается противоположная картина. Для данных образцов, во-первых, антиоксидантная активность меньше по сравнению с низкомолекулярными флоротанинами, а, во-вторых, наблюдается явная тенденция к уменьшению антиоксидантной активности с ростом молекулярной массы, по всей видимости, связанная с образованием внутри и межмолекулярных водородных связей, обуславливающих конформацию молекул флоротанинов и, следовательно, взаимным экранированием и уменьшением доступности активных центров.

Заключение

Установлена взаимосвязь антиоксидантной активности и молекулярной массы водорослевых полифенольных компонентов. Наибольшая активность проявляется для фракций, характеризующихся молекулярными массами в диапазоне 2,5-4,0 кДа, дальнейшее увеличение данного показателя приводит к тенденции снижения активности образцов связанный, вероятно, с взаимным экранированием восстанавливающих центров флоротанинов за счет конформационных из-

менений макромолекул, вызванных образованием внутри и межмолекулярных водородных связей. В соответствии с данными хромато-масс-спектрометрии, наиболее активные фракции обогащены полифенолами с шестью, семью и восемью единицами флороглюцина.

Экспериментальная часть

В качестве материала для проведения эксперимента были использованы воздушно-сухие образцы бурых водорослей вида *Fucus vesiculosus*, отобранные в ходе комплексной научно-исследовательской экспедиций "Арктический Плавучий университет" в 2017 году в акватории острова Большой Соловецкий Белого моря.

Для извлечения полифенольной фракции перемолотые макрофиты обезжиривали хлороформом. Далее водоросли экстрагировали водой, осаждали маннит и полисахариды из раствора добавлением этанола. Из раствора удаляли этанол на роторном испарителе и подкисляли. Извлечение полифенолов проводили методом жидкость-жидкостной экстракции смесью этилацетата и бутанола в соотношении 4:1.

Исследование фракционного состава полифенольного комплекса выполняли методом препаративной хроматографии на колонке, заполненной сорбентом Sephadex LH-20. Для разделения использовали систему из 22 элюентов на основе этанола с добавлением воды и ацетона, для увеличения полярности смеси.

Суммарное содержание полифенольной фракции определяли колориметрическим методом с применением реактива Folin-Ciocalteu по методике [2]. В качестве стандарта использовали флороглюцин.

Определение антиоксидантной активности экстрактов проводили спектрофотометрическим методом, оценивая степень обесцвечивания раствора ДФПГ).

Образцы анализировали методом эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии на ВЭЖХ системе LC-20 Prominence. Разделение проводили на колонке для анализа водорасстворимых полимеров MCX 300x8,0 мм с размером пор 1000 Å (PSS, Германия). Градуировку системы проводили по стандартным образцам поли(стиролсульфоната) натрия (PSS, Германия).

Для исследования компонентного состава использовался жидкостной хроматограф LC-30 "Nexera" (Shimadzu, Япония), оснащенный тройным квадрупольным масс-спектрометром LCMS-8030 (Shimadzu, Япония).

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ в сфере научной деятельности № 4.3273.2017/ПЧ. Работа выполнена с использованием обо-

рудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В.Ломоносова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang T., Jónsdóttir R., Liu H., Gu L., Kristinsson H.G., Raghavan S., Olafsdóttir G. Antioxidant capacities of phlorotannins extracted from the brown algae *Fucus vesiculosus* // Agricultural and food chemistry. - 2012. – № 60. – Р. 5874–5883.
2. ГОСТ ИСО 14502-1-2010. Чай. Метод определения общего содержания полифенолов. – Москва. – 2010. – 14 с.

УДК 676.017.72

Т.В. Соловьева¹ проф., д-р техн. наук
О.А. Новосельская¹ канд. техн. наук, И. Г. Громыко¹ канд. техн. наук
А.А. Пенкин¹ доц., канд. техн. наук, В.А. Свистунова¹ аспирант
А.О. Новиков² нач. бум. производства
(¹БГТУ, г. Минск; ²УП «Бумажная фабрика» Гознака, г. Борисов, Беларусь)

ПЕЧАТНЫЕ СВОЙСТВА БУМАГИ СОДЕРЖАЩЕЙ ХЛОПКОВУЮ ЦЕЛЛЮЛОЗУ

В Республике Беларусь более 90% газетной и книжно-журнальной продукции запечатывается офсетным способом печати [1]. В офсетной печати требуется меньшее давление, офсетная бумага не требует отделки на суперкаландре, меньше расходуется краски и меньше затруднений от статического электричества. Однако бумага для офсетной печати должна иметь повышенную прочность поверхности, быть клееной и отличаться повышенной стабильностью размешивания при увлажнении и последующем высыхании, для чего среди прочих условий требуется тщательное кондиционирование бумаги перед печатью [2].

Известно, что большое значение для придания высоких печатных свойств бумажной продукции имеет оптимальный фракционный состав бумажной массы, поэтому перед нами стояла задача по оценке печатных характеристик различных марок бумаги с отличным содержанием волокнистых композиций.

Определение печатных свойств бумаги проводили согласно ГОСТ 24356-80 и ISO 3783. Согласно указанным ТНПА основными параметрами качества печати являются стойкость поверхности к выщипыванию, величина растиривания, значения оптической плотно-

сти, контраста печати, которые могут существенно изменяться с изменением структуры и вида бумаги.

Определение стойкости поверхности к выщипыванию осуществляли в лаборатории по структурным, электрохимическим и физико-механическим испытаниям целлюлозы, бумаги и картона УО БГТУ на пробопечатном устройстве IGT, с предварительной подготовкой препарата в раскатном устройстве IGT High Speed Inking Unit 4. Оценка расстояния, на котором происходил отрыв волокон от поверхности бумаги, проводилась на просмотром устройстве IGT Testing Systems. По таблице, приведенной в ISO 3783, для заданных параметров печати определяли величину стойкости поверхности к выщипыванию.

Результаты испытаний печатных свойств образцов бумаги для изготовления потребительских товаров и офсетной с использованием в их композиции макулатуры представлены в таблицах 1, 2 соответственно.

Таблица 1 – Печатные свойства образцов бумаги для изготовления потребительских товаров

Содержание в композиции, %		Стойкость поверхности к выщипыванию	Оптическая плотность	
хвойная / лиственновая целлюлоза	макулатура		$D_{\text{нач}}$	$D_{\text{кон}}$
100 / 0	0	4,86	1,86	1,78
80 / 10	10	4,34	1,72	1,66
60 / 20	20	4,08	1,58	1,37
40 / 30	30	3,20	1,31	0,99
20 / 40	40	3,09	1,11	0,88

Таблица 2 – Печатные свойства образцов бумаги офсетной

Содержание в композиции, %			Стойкость поверхности к выщипыванию, м/с	Оптическая плотность	
хвойной целлюлозы	лиственновой целлюлозы	макулатура		$D_{\text{нач}}$	$D_{\text{кон}}$
1	2	3	4	5	6
60	40	–	4,76	1,60	1,51
	20	20	4,10	1,54	1,34
	–	40	3,41	1,36	1,18
50	50	–	4,60	1,58	1,44
	30	20	4,04	1,42	1,25
	–	50	3,21	1,24	1,06
40	60	–	4,58	1,61	1,51
	40	20	3,92	1,38	1,23
	–	60	3,30	1,09	0,87

Данные таблицы показывают, что офсетная бумага характеризуется большей сомкнутостью поверхности листа. Это приводит к уменьшению разницы в начальной и конечной оптической плотности оттиска и, как следствие увеличением усредненных показателей. В целом изменение состава по волокну за счет варировавания содержания лиственной и хвойной целлюлозы к существенному изменению результатов испытания печатных свойств бумаги не приводит. Однако увеличение содержания лиственной целлюлозы приводит к снижению максимальной оптической плотности ($D_{\text{нач}}$), но уменьшает разницу между значениями начальной и конечной плотности. Основное влияние на показатели оказывает содержание макулатуры, которая увеличивает пористость бумаги, неоднородность структуры поверхности, и в целом снижает показатели печатных свойств.

Определение печатных свойств бумаги с использованием только одного показателя не может полностью охарактеризовать ее свойства. Растущие требования к качеству бумаги способствуют повышению красочности продукции. Поэтому для оценки печатных свойств бумаги необходимым условием является анализ взаимодействия краски с бумагой, который осуществлялся по показателю оптической плотности красочного слоя. Учитывая лабораторные условия проведения испытаний, для определения печатных свойств бумаги применяли струйный принтер EPSON Stylus Photo 1410, который позволяет осуществлять запечатывание способом, приближенным к реальному технологическому процессу. Контрольная тестовая шкала [3] позволила расширить перечень анализируемых показателей и оценить печатные свойства бумаги по реальным параметрам печатного изображения: проценту растиривания растровой точки в процессе печати, воспроизводимости шрифтов и разрешающей способности поверхности бумаги (таблица 3).

При попадании на бумагу происходит взаимодействие краски с бумагой, которое выражается в значительном изменении показателей качества печати. Согласно данным таблицы 3 бумага офсетная воспроизводит меньшую величину растиривания, более высокую разрешающую и выделяющую способность. Это объясняется лучшей структурой поверхности по сравнению с бумагой для изготовления потребительских товаров. Введение в композицию лиственной целлюлозы изменяет однородность поверхности и вызывает некоторое снижение показателей растиривания (для офсетной бумаги 50% растровая точка изменяется с 60,1 до 63,8%, в бумаге для изготовления потребительских товаров – с 61,4 до 66%). Величина растиривания при этом для офсетной бумаги является в пределах нормы и составляет

ет 13,8%, в бумаге для изготовления потребительских товаров выходит за пределы нормы начиная с содержания в композиции лиственной целлюлозы 60%, поскольку предельно допустимая норма составляет 15%.

Таблица 3 – Печатные свойства бумаги для изготовления потребительских товаров и офсетной печати

Наименование показателя	Содержание в композиции целлюлозы хвойной / лиственной				
	100 / 0	80 / 20	60 / 40	40 / 60	20 / 80
Бумага для изготовления потребительских товаров					
1. Процент растиривания растровых элементов, %	– 100	100	100	100	100
	– 95	100	100	100	100
	– 80	88,8	89,1	89,6	92,4
	– 50	61,4	62,1	64,5	65,8
	– 20	34,1	36,7	37,4	37,8
	– 5	10,4	11,2	12,8	14,3
2. Разрешающая способность, мкм					
3. Воспроизведение шрифтов, п.					
Arial	3	3	3	3	4
	Times	4	4	4	5
	Scrypt	5	5	6	6
Бумага для офсетной печати					
1. Процент растиривания растровых элементов, %	– 100	100	100	100	100
	– 95	99,4	100	100	100
	– 80	96,8	98,9	99,1	99,4
	– 50	60,1	61,2	61,7	63,8
	– 20	28,7	31,4	34,5	35,1
	– 5	9,8	11,4	11,8	12,3
2. Разрешающая способность, мкм					
3. Воспроизведение шрифтов, п.					
Arial	3	3	3	3	–
	Times	3	4	4	–
	Scrypt	4	5	5	–

Разрешающая способность практически не изменяется. Воспроизведение шрифтов с увеличением содержания лиственной целлюлозы значительно ухудшается (на 2 п., что соответствует изменению выделяющей способности на ~1 мм). Таким образом, можно сделать вывод, что бумага, содержащая в своей композиции различные виды целлюлозы, может существенно влиять на печатные свойства бумаги и требует корректировки режимов ее дозирования в технологическом процессе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терентьев, И. Вся рулонная рать: развитие и тенденции рынка офсетной печати / И. терентьев // Publish. – 2008. – № 8. – С. 30–45.
2. Oittinen, P. Papermaking Science and Technology. Printing. / P. Oittinen, H. Saarelma. – Helsinki: Jyvaskyla, 2000. – 111 p.
3. Novoselskaya O. A. Scale Control and Quality Management of Printed Image Parameters / O. A. Novoselskaya, V. L. Kolesnikov, T. V. Solov'eva, I. V. Nagornova, E. B. Babluyk, O. V. Trapeznikova // Journal of Physics: Conference Series. – Vol. 858. – 2017. – 012022 (9 p.).

УДК 676

Н.В. Виноградов, Э.Л.Аким, проф., д-р техн. наук
(Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия)

КОМПРЕССИОННЫЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ И ИХ РОЛЬ ПРИ ПРОМЫВКЕ ЛИСТВЕННИЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Лесные запасы России состоят на 58% из сосны и лиственницы (сибирской и даурской). Лиственница – это ценная хвойная порода, которая широко используется в строительстве, в мебельной и целлюлозно-бумажной промышленности, а также в фармакологии.

В связи с наличием в древесине лиственницы большого количества водорастворимых веществ, оказывающих значительное влияние на традиционный процесс варки, до недавнего времени использование древесины лиственницы в производстве целлюлозы было затруднено. Данная проблема была успешно разрешена в рамках проекта «Лиственница». Как известно, древесина лиственницы имеет существенные морфологические отличия от традиционных хвойных пород – ели и сосны, что также оказывает влияние на процессы получения целлюлозы из древесины лиственницы.

В связи с переходом на наилучшие доступные технологии российские целлюлозно-бумажные предприятия будут ставить в дополнение к традиционным системам отбелки целлюлозы ступень кислородной делигнификации. Соответственно, возникает задача усовершенствования и промывки целлюлозы, которая является важнейшим элементом линии производства беленой целлюлозы. Качество промывки целлюлозы напрямую влияет как на эффективность работы выпарной станции, так и на эффективность работы и количество потребляемых химикатов на различных ступенях отбелки [1].

Существует три принципиальных способа промывки целлюлозы: разбавление-обезвоживание, вытеснение и прессование-разбавление [2]. Для обезвоживания и прессования важную роль в процессе промывки играют компрессионные свойства целлюлозы. Для промывки вытеснением хотя компрессионные свойства не влияют напрямую на качество промывки, однако, в связи с тем, что водопотребление промывки вытеснением зависит от концентрации, при которой производится промывка (для идеальной промывки вытеснением, чем выше концентрация, при которой происходит промывка, тем меньше потребление промывной воды), компрессионные свойства также играют роль [2, 3]. Например, при промывке в диффузорах или на вакуум-фильтрах происходит промывка вытеснением, а в промывных прессах перед зоной промывки вытеснением происходит предварительный отжим папки массы для повышения концентрации и увеличения эффективности промывки.

Проведенные электронно-микроскопического исследования древесины лиственницы и сосны выявили особенности морфологического строения, которые влияют на компрессионные свойства древесины данных пород.

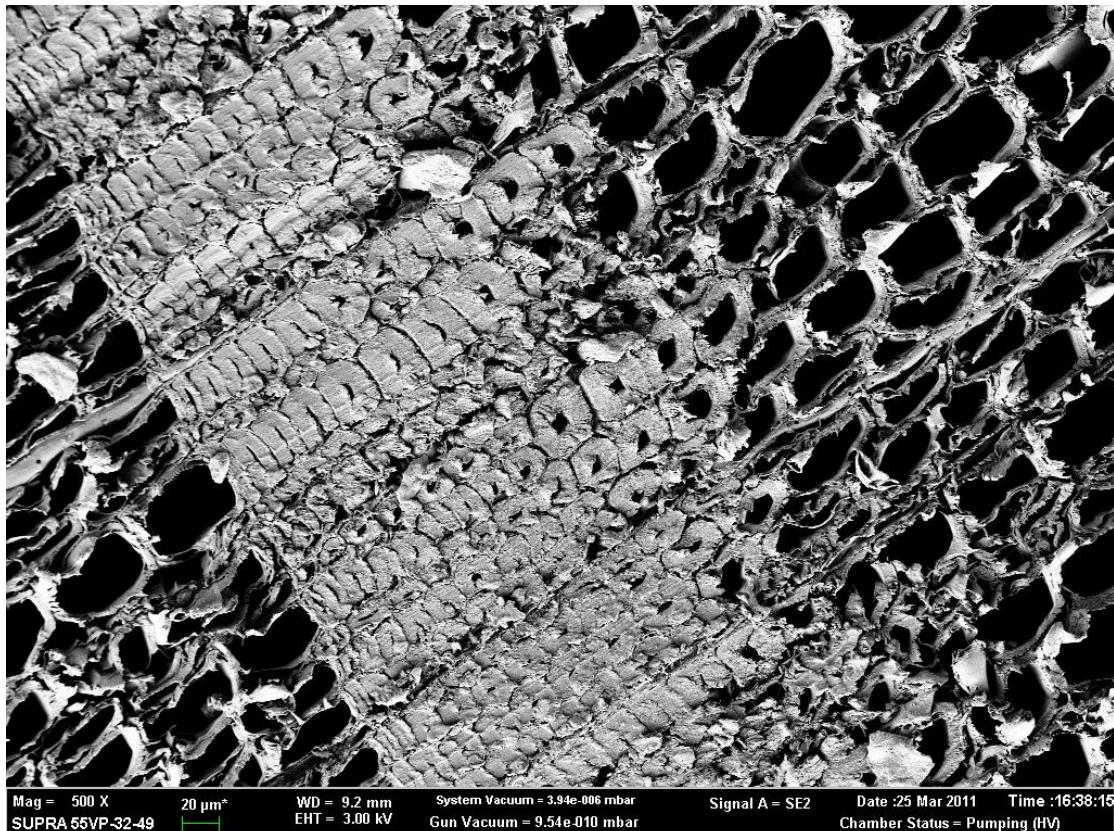
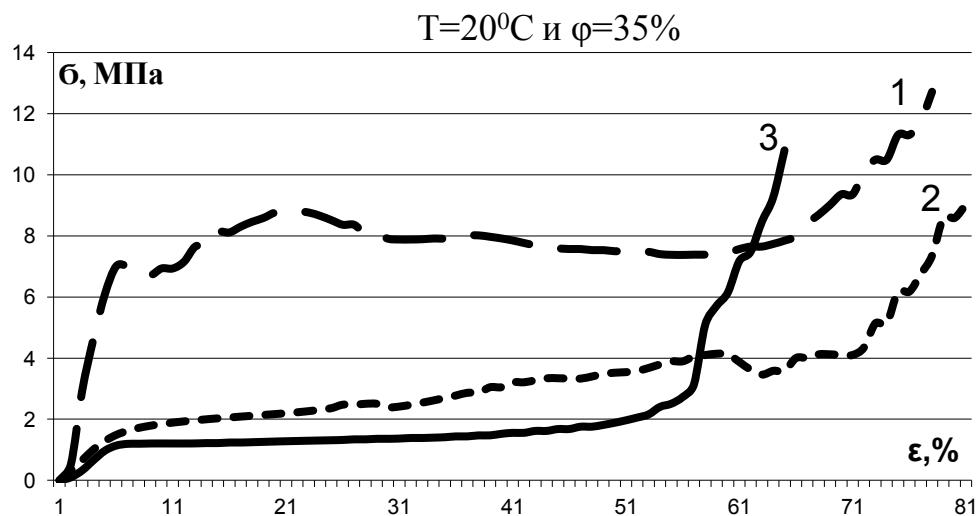


Рисунок 1 – Электронная микрофотография ранних и поздних трахеид лиственницы

Если рассматривать микрофотографию срезов волокон, то в первую очередь бросается в глаза, что годичные слои в древесине лиственницы выражены более отчетливо, чем в сосновой. При этом в немолодой древесине лиственницы переход от ранних трахеид к поздним ярко выражен. Ярко выраженные отличия между древесиной лиственницы и древесиной сосны можно наблюдать на примере поздней древесины. Полости поздних трахеид лиственницы овальные или щелевидные. Особенно они узкие на смежной границе с ранними трахеидами следующего годичного слоя. Стенки трахеид при этом очень толстые. Высокая толщина стенок вкупе с малым просветом придает волокнам большую жесткость [4].

Для исследования компрессионных свойств древесины лиственницы производилось сжатие модельных кубиков древесины лиственницы в трех направлениях: торцевом (вдоль волокон), радиальном и тангенциальном.

На рисунке 2 ниже представлены кривые сжатия образцов древесины лиственницы сердцевинной зоны в различных направлениях - вдоль волокон, в тангенциальном направлении и в радиальном направлении [5]. Деформирования при $T=20^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха $\phi=35\%$.



1 – торцевое направление; 2 – тангенциальное направление;
3 – радиальное направление

Рисунок 2 – Кривые сжатия образцов древесины лиственницы

Из графика видно, что кривая сжатия образцов древесины лиственницы вдоль волокон значительно отличается от кривых сжатия образцов в радиальном и тангенциальном направлении, что объясняется

анатомическим строением древесины. А именно: при сжатии вдоль волокон дерево выдерживает значительно большие нагрузки, чем при сжатии поперек волокон.

Однако, наиболее интересный с точки зрения промывки результат представляет собой кривая сжатия в радиальном направлении. Сжатие происходит сначала при меньшей нагрузке, чем в тангенциальном направлении, однако вскоре происходит значительный рост нагрузки. Это хорошо согласуется с морфологическим строением древесины лиственницы: сначала происходит деформация поздних трахеид с большими полостями и тонкими стенками. После сжатия поздних трахеид происходит деформация ранних трахеид с толстыми стенками, требующая больших усилий. Однако с точки зрения промывки, т.к. ранние трахеиды имеют значительно меньшие полости, и, соответственно, объем находящейся в них жидкости мал, сжатие ранних трахеид нерационально.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мандре Ю.Г., Коваленко М.В., Виноградов Н.В., Аким Э.Л. Резервы водо-сбережения при реконструкции сульфатцеллюлозных заводов. (Часть 2). / Целлюлоза, бумага, картон, 2010 – №3. – С. 30–34.
2. Рагнар М. Повышение экономичности производства за счет увеличения эффективности промывки. / Целлюлоза, бумага, картон, 2008 – №8. – С. 52–55.
3. Виноградов Н.В. Инновационные технологии для российской ЦБП / Целлюлоза, бумага, картон, 2009 – №2. – С. 89–91.
4. Аким Э. Л., Молотков Л. К., Сапрыкина Н. Н., Коваленко М. В, Мандре Ю. Г., Махотина Л. Г., Сергеев А. Д., Виноградов Н. В. Ю.Н.Заяц. «Проект лиственница». Электронно-микроскопические исследования арабиногалактана в древесине лиственницы. / Целлюлоза, бумага, картон, 2011 – №10. – С. 26–32.
5. Виноградов Н.В., Ерохина О.А., Батина К.А., Аким Э.Л. Исследование компрессионных свойств древесины лиственницы в ядовитой и заболонной зонах. / Биотехнологии в химико-лесном комплексе: материалы международной научной конференции (Архангельск, 11-12 сентября 2014 года). – Архангельск: САФУ, 2014, – С. 113–117.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Матусевич Л. Г., Алексеев А. Д., Селиверстова Т. С., Кушнер М. А.</i> Всеволод Михайлович Резников – Ученый и Педагог	5
<i>Безбородов В.С., Михалёнок С. Г., Селиверстова Т.С., Кушнер М.А., Кузьменок Н.М., Шевчук М.О.</i> Современные направления развития химической переработки растительного сырья и получение новых материалов	10
<i>Савицкая Т.А., Цыганкова Н.Г., Макаревич С.Е., Гринишан Д.Д.</i> «Зеленая» химия в новых технологиях переработки целлюлозы и лигнина	15
<i>Юрьев Ю.Л., Панова Т.М.</i> Основные направления производства и переработки древесного угля	20
<i>Болтовский В. С.</i> Повышение эффективности гидролитической переработки растительного сырья с использованием СВЧ-энергии	23
<i>Ведерников Д.Н., Попляк Е.О., Баканов В.В., Золотарев В.В.</i> Влияние акустического воздействия на гетерогенные процессы химической переработки древесины	28
<i>L. Shamaauri, J. Aneli</i> Polymeric composites containing waste products of medicinal plant Yucca	30
<i>Кушнер М. А., Селиверстова Т. С., Каток Я. М.</i> Биологически активные соединения фенольной природы экстрактов коры ольхи	33
<i>Литвяк В.В., Батян А.Н., Кравченко В.А.</i> Облучение крахмала высокоэнергетическими электронами с целью его модификации	36
<i>Иванова В.Н., Махотина Л.Г.</i> Использование глубокой переработки древесных волокнистых полуфабрикатов высокого выхода для получения порошковых материалов	41
<i>Бондаренко Ж.В., Коханская М.В.</i> Использование экстракта розмарина в составе косметических эмульсий	44
<i>Коваленко Н.А., Ахрамович Т.И., Сутиченко Г.Н., Леонтьев В.Н., Шутова А.Г.</i> Антимикробная активность эфирного масла псевдотсуги Мензиса	48
<i>Юрьев Ю.Л., Гиндулин И.К., Халимов Е.В.</i> Состояние и проблемы торговли древесным углем	52
<i>Липницкий П.А., Боркина Я.В.</i> Анализ рынка продуктов на основе канифоли	55

<i>Жильцов Д.В., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г.</i> К вопросу комплексной переработки таллома лишайника рода <i>Cladonia</i>	59
<i>Сосновская А.А., Боркина Я.В., Флейшер В.Л.</i> Исследование процесса жидкофазного окисления альфа-пинена	63
<i>Боголицын К.Г., Гусакова М.А., Хвиюзов С.С.</i> Исследование функци- ональной природы лигнинов методом ИК-Фурье-спектроскопии	66
<i>Боголицын К.Г., Гусакова М.А., Красикова А.А., Самсонова Н.А.</i> Компонентный состав и антибактериальная активность эфирного масла древесной зелени <i>Juniperus Communis L.</i> , произрастающего на территории европейского севера России	70
<i>Флюрик Е.А., Валовень Н.В.</i> Отличия в составе биологически активных веществ различных сортов голубики	74
<i>Вурако А.В., Минакова А.Р., Симонова Е.И., Шаповалова И.О., Гулемина Н.Н.</i> Получение целлюлозосодержащих гибридных материалов из недревесного растительного сырья окислительно- органосольвентным способом	78
<i>Ефанов М.В., Ананьина И.В., Коньшин В.В., Сартаков М.П.</i> Химическое модифицирование торфа методами о-алкилирования и этерификации	82
<i>Миронова Г.Ф., Скиба Е.А.</i> Повышение эффективности процесса получения биоэтанола из шелухи овса	87
<i>Аким Э.Л., Смолин А.С.</i> Роль релаксационного состояния полимерных компонентов древесины при получении компо- зиционных материалов упаковочного назначения (гофрокартона)	91
<i>Казаков Я.В., Лебедев И.В.</i> Компьютерное моделирование структур и деформационных свойств бумажного листа	97
<i>Колесников В.Л.</i> Взаимодействия разнородных, разновеликих, разнопотенциальных и разноименно заряженных микрообъектов бумажной массы на далеком и близком расстояниях	102
<i>Дубовый В.К., Криницын Н.А., Суслов Г.А.</i> Упрочнение композиционных материалов на основе минеральных волокон	106
<i>Черная Н. В., Флейшер В.Л., Мисюров О.А.</i> Особенности кол- лоидно-химических взаимодействий между частицами дисперсной фазы высокосмоляных и нейтральных гидродисперсий моди- фицированной канифоли и гидроксосоединениями алюминия Al(OH)_6^{3+} , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	111

<i>Гаркотин А.Ю., Севастьянова Ю.В.</i> Исследование хвойной целлюлозы высокого выхода с высокими значениями числа Каппа	121
<i>Михалева М.Г., Втюрина Д.Н., Никольский С.Н., Стобун С.В., Жолнерович Н.В., Герман Н.А., Николайчик И.В.</i> Атомно-силовая микроскопия – современный метод определения шероховатости целлюлозно-бумажной продукции	126
<i>Махотина Л.Г.</i> Использование современных методов исследования для направленного регулирования печатных свойств мелованных видов бумаги и картона	131
<i>Хомутинников Н.В., Куркова Е.В., Иванов Г.Е., Говязин И.О., Мартынова О.С.</i> Бумага, устойчивая к загрязнению и износу	134
<i>Семина Н.Е., Лапухова А.В., Кузнецов А.Г.</i> Переработка методики размола волокнистых полуфабрикатов, беленая лиственная целлюлоза	141
<i>Шишаков Е.П., Коваль В.В., Черная Н.В., Флейшер В.Л.</i> Получение и применение катионированных полимеров в технологии бумаги	146
<i>Кхоя Х.М., Масленникова А.А., Окулова Е.О., Казаков Я.В.</i> Получение и свойства целлюлозы из бамбука	151
<i>Соловьева Т.В., Шпак С.И. Дубоделова Е.В., Свистунова В.А.</i> Исследование свойств термомеханической массы на основе древесины сосны	155
<i>Черная Н.В., Флейшер В.Л., Шишаков Е.П., Андрюхова М.В., Мисюров О.А.</i> Изучение стабильности гидрофобности и прочности опытно-промышленных партий бумаги и картона	160
<i>Плахин В.А., Севастьянова Ю.В.</i> Влияние породного состава на свойства лиственновой полуцеллюлозы для производства флютинга	167
<i>Литвяк В.В.</i> Технология получения катионных крахмалов	172
<i>Шишаков Е.П., Коваль В.В., Шпак С.И., Флейшер В.Л.</i> Получение и применение фурановых олигомеров в машино-строительной и деревообрабатывающей промышленности	177
<i>Воробьев А.Д., Черная Н.В.</i> Влияние дополнительного использования катионного крахмала на эксплуатационные свойства фильтровального картона	182

<i>Гордейко С.А., Черная Н.В., Шишаков Е.П.</i> Повышение прочности тароупаковочной бумаги с использованием стирол-акрилатной дисперсии	185
<i>Карпова С.В., Черная Н.В.</i> Изучение свойств мелованной бумаги при замене природного связующего на новое синтетическое	187
<i>Щербак Н.В.</i> Использование хвойной беленой целлюлозы в композиции фильтровальной бумаги	191
<i>Романова А.Н., Казаков Я.В., Малков А.В.</i> Сравнение неоднородности деформирования топ-лайнера из первичного и вторичного волокна	197
<i>Дряхлицын А.А., Королева Т.А., Миловидова Л.А., Иконникова М.А.</i> Исследование возможности получения сульфатной осиновой целлюлозы в жёстких условиях варки	202
<i>Холмова М.А., Казаков Я.В., Тихановская Т.А., Михайлова О.С., Канарский А.В.</i> Модификация режима подготовки состава для поверхностной крахмальной проклейки картона	207
<i>Соловьева Т.В., Пенкин А.А., Новиков А.О., Хмызов И.А., Свистунова В.А.</i> Особенности композиционного состава и технологии производства бумаги для паспортов	212
<i>Макеенко А.А., Наумова Г.В., Хмызов И.А.</i> Твердые остатки производства гуминовых препаратов в составе формованного топлива на основе древесины	214
<i>Лиштван И.И., Томсон А.Э., Кунцевич В.Б., Царюк Т.Я.</i> Перспективы производства в Республике Беларусь активированных углей на основе кускового торфа	217
<i>Балдынова Ф.П., Бызгаева А.В.</i> Исследование и разработка косметической маски на основе ферментированных цветков ромашки аптечной	222
<i>Лазарев А.С., Кляузова А.В., Ручкина А.Г., Кобрakov К.И., Андрюхина Е.Ю., Шпигун Л.К.</i> Антиоксидантная активность экстрактов листьев садовой голубики	225
<i>Вальчук Н.А., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Боголицyn К.Г., Ивахнов А.Д., Чухчин Д.Г., Богданович Н.И.</i> Использование аэрогеля на основе интерполимерного комплекса альгинат-хитозан в качестве матрицы-носителя БАВ	229

<i>Цыганов А.Р., Томсон А.Э., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф.</i> Отходы сахарного и солодовенного производств, как сырье для получения пектинсодержащей кормовой добавки	233
<i>Цыганов А.Р., Наумова Г.В., Томсон А.Э., Макарова Н.Л.</i> Перспективное торфо-растительное сырье для получения регуляторов роста растений	238
<i>Цыганов А.Р., Томсон А. Э., Соколова Т. В., Навоша Ю.Ю., Сосновская Н.Е., Пехтерева В.С., Мартыненко А.А.</i> Сорбцион- ные материалы на основе торфав составе подстилочного материала при напольном выращивании цыплят-бройлеров	243
<i>Карпинская Е.В., Цыганов А.Р.</i> Экологическое обоснование получения лекарственного сырья в Республике Беларусь	248
<i>Карпинская Е.В., Цыганов А.Р.</i> Стратегия развития рационального использования лекарственного растительного сырья в Республике Беларусь	253
<i>Боголицын К.Г., Дружинина А.С., Каплицин П.А., Овчинников Д.В., Паршина А.Э., Шульгина Е.В.</i> Взаимосвязь антиоксидантной активности и полимолекулярных свойств полифенолов арктических бурых водорослей	257
<i>Соловьева Т.В. , Новосельская О.А., Громыко И. Г., Пенкин А.А., Свищунова В.А., Новиков А.О.</i> Печатные свойства бумаги содержащей хлопковую целлюлозу	262
<i>Виноградов Н.В., Аким Э.Л.</i> Ромпрессионные свойства древесины лиственницы и их роль при промывке лиственничной целлюлозы	266

Научное издание

**МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ,
ПОСВЯЩЕННАЯ 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
ПРОФЕССОРА В. М. РЕЗНИКОВА**

**ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *Е.О. Черник*
Компьютерная верстка *Н.В. Жолнерович*

Подписано в печать 08.10.2018. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 16,0. Уч.-изд. л. 16,5.
Тираж 80 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.