

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ А. Н. КОСЫГИНА
(ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)

КАФЕДРА ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ И БЕЗОПАСНОСТИ

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Научный журнал

Издается с 2021 года

**ТОМ 2
ВЫПУСК 5(7)
Декабрь 2022**

**По материалам Всероссийской конференции
«XVI Роговинские чтения»**

*Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору
в сфере связи и массовых коммуникаций
Свидетельство о регистрации ПИИ № ФС77-79039 от 08 сентября 2020 г.
ISSN 2713-0789*

E-mail: info@iptjournal.org
Сайт: www.iptjournal.org

**Москва
2022**

Промышленные процессы и технологии. М.: РГУ им. А. Н. Косыгина. — 2022. — Т. 2. — № 5(7). — 80 с.: ил. — ISSN 2713-0789.

Главный редактор

Константин Иванович Кобраков (РГУ имени А. Н. Косыгина, Москва, Россия)

Заместители главного редактора:

Наталья Рустемовна Кильдеева (РГУ имени А. Н. Косыгина, Москва, Россия)

Олег Иванович Седяров (РГУ имени А. Н. Косыгина, Москва, Россия)

Ответственный ученый секретарь

Мария Константиновна Кошелева (РГУ имени А. Н. Косыгина, Москва, Россия)

Заведующий редакцией

Елена Сергеевна Бородина (РГУ имени А. Н. Косыгина, Москва, Россия)

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

А. В. Акулич (Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, Могилев, Беларусь), В. С. Белгородский (РГУ имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия), С. П. Друкаренко (РосСНИО, Москва, Россия), Н. Н. Кулов (РХО им. Д.И. Менделеева, ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия), В. С. Лесовик (Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова, Белгород, Россия), Инь Бинь (Председатель правления Центра Русско-Китайского гуманитарного сотрудничества и развития, академический советник Президента РИА, Китай)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. Ш. Абиев (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия), Odilio Alves-Filho (Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway), В. А. Акатьев (МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия), Anthony I. Okoh (University of Fort Hare, Alice, South Africa), В. Н. Блиничев (ИГХТУ, Иваново, Россия), В. Н. Грунский (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия), Dang Vu Minh (Vietnamunion of science and technology associations, Hanoi, Vietnam), О. Р. Дорняк (Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия), А. Д. Дудолин (Научно исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия), Д. А. Макаренков (НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, Москва, Россия), В. Е. Мизонов (ИГЭУ имени В.И. Ленина, Иваново, Россия), А. В. Клинов (Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия), О. Е. Кондратьева (Научно исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия), А. Е. Костанян (Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия), С. П. Левицкий (Shamoon College of Engineering, Beer Sheva, State of Israel), Л. Н. Ольшанская (Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия), Martyn Poliakoff (School of Chemistry University of Nottingham, Nottingham, United Kingdom), Л. В. Равичев (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия), Е. В. Свиридов (Научно исследовательский университет «МЭИ», Институт высоких температур РАН, Москва, Россия), К. Р. Таранцева (Пензенский государственный технологический университет, Пенза, Россия), М. П. Тюрин (РГУ имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия), А. Б. Филимонов (Российский технологический университет (МИРЭА), Москва, Россия), Н. Б. Филимонов (МГУ имени М.В. Ломоносова, МГТУ имени Н.Э. Баумана, Москва, Россия)

Адрес редакции: 119071, г. Москва, Малая Калужская ул., д. 1

Телефон: +7 (495) 811-01-01

E-mail: info@iptjournal.org

Сайт: www.iptjournal.org

СОДЕРЖАНИЕ

КОЛОНКА РЕДАКЦИИ

Итоги Всероссийской Конференции «XVI Роговинские чтения»	4
А. В. Силаков, В. В. Иванов, С. Ш. Ташпулатов К анализу рынка вторичных ПЭТФ-волокон производства Узбекистан	6
В. М. Чикунская, Л. А. Щербина, И. А. Будкуте, К. Ю. Устинов, В. А. Бондаренко Получение волокнообразующего терсополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты в диметилформамиде и диметилсульфоксиде..	15
А. Ю. Кузнецов, С. С. Янченко, А. А. Лысенко Сорбция радионуклидов стронция и цезия из водных сред полимерными сорбентами	23
И. С. Городнякова, Н. В. Пчелова, И. А. Будкуте, Л. А. Щербина, А. М. Бритов Влияние кислотного сомомера в структуре поли[акрилонитрил–со–метилакрилат–со–итакановая кислота] на морфологические особенности полиакрилонитрильных волокон	32
О. И. Гладунова, О. В. Асташкина, А. А. Лысенко Модификация полиоксадиазольных (ПОД) волокон микро- и нанодобавками с целью придания им повышенной термостабильности	44
И. Н. Пугачева, С. С. Никулин, Л. В. Молоканова Перспективы использования отходов нефтехимии в качестве модификаторов волокнистых добавок для синтетических каучуков	54
В. А. Захарова, Ю. С. Фидоровская, Т. С. Хлыстова, Н. Р. Кильдеева Производные альгиновой кислоты: особенности строения, свойства и перспективы использования в медицине	64

КОЛОНКА РЕДАКЦИИ

Итоги Всероссийской Конференции «XVI Роговинские чтения»

Уважаемые коллеги!

Девятнадцатого и двадцатого октября 2022 года в РГУ им. А. Н. Косыгина состоялась Всероссийская научная конференция с международным участием «XVI Роговинские чтения», посвященная выдающемуся учёному, трижды лауреату Государственной премии СССР, заслуженному деятелю науки и техники РСФСР, профессору, доктору технических наук, почётному члену Международной академии древесины, почётному доктору Дрезденского технического университета, награждённому орденами и медалями СССР, КНР и большой серебряной медалью Международного объединения производителей химических волокон Захару Александровичу Роговину.

Программный комитет конференции возглавил ректор РГУ им. А. Н. Косыгина профессор В. С. Белгородский. В подготовке и проведении конференции приняли участие члены Комитета РосСНИО по проблемам ЭХТ.

В работе конференции приняли участие более 50 специалистов из различных организаций в области технологии получения химических волокон и текстильных материалов, научно-исследовательских институтов, высших учебных заведений. Конференция проходила в смешанном формате, благодаря чему в ней смогли принять участие преподаватели, исследователи, аспиранты и студенты из разных городов России и ближнего зарубежья. Модератором выступила заведующая кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокмпозитов, доктор химических наук, профессор Кильдеева Наталия Рустемовна. Открыл конференцию проректор РГУ им. А. Н. Косыгина

по науке и инновациям Алексей Викторович Силаков. С приветственным словом выступил проф. Н. Н. Кулов, вице-президент РХО имени Д. И. Менделеева и А.В.Акулич, проректор Белорусского государственного университета пищевых и химических технологий. Профессор Н. Р. Кильдеева рассказала об основных этапах жизни и деятельности З. А. Роговина в качестве педагога, ученого и организатора промышленности химических волокон и презентовала участникам конференции альбом, в котором собраны памятные фотографии З. А. Роговина, а также отзывы и воспоминания о нем видных ученых и коллег по работе.

Было заслушано 15 докладов известных ученых и представителей промышленности, деятельность которых связана с технологией химических волокон. Среди них доклады доктора химических наук, члена-корреспондента РАН, зав. лабораторией Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, В. Г. Куличихина на тему: «Настоящее и будущее целлюлозных волокон», доктора химических наук, профессора, заместителя генерального директора по науке ЗАО «ФПП Энергоконтракт» Н. С. Зубковой на тему: «Перспективы использования огнезащитных и термостойких материалов для изготовления спецодежды», кандидата химических наук, С. И. Шкуренко, АО «Научно-исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом», на тему: «Проблемы и перспективы создания отечественного производства высоко- и сверхвысокопрочных армирующих материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена», профессора, зав. кафедрой наноструктурных, волокнистых

и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна (СПбГУПТД) А. А. Лысенко об основных направлениях научной деятельности кафедры, доктора технических наук, проф. Э. Л. Акима, зав. кафедрой технологии целлюлозы и композиционных материалов СПбГУПТД «З. А. Роговин и роль химико-лесного комплекса в энергетическом переходе и переходе к углеродной нейтральности — от лозунгов к технологическим решениям и дизайну». Профессор кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов Е. С. Боква представила результаты разработки «Нановолокнистые нетканые материалы и их роль в защите от техногенных и биологических воздействий в интересах безопасности государства», получившей Премию Правительства РФ в 2022 г. Директор по развитию проектов ООО «Термопол», завода нетканых материалов Холлофайбер® В. В. Иванов выступил с докладом «К анализу рынка вторичных ПЭТФ-волокон производства Узбекистана». Большой интерес вызвали доклады д-ра техн. наук Н. П. Пророковой (ИХР им. Г.А. Крестова РАН), вице-президента

Нанотехнологического общества России д-ра техн. наук Г. Е. Кричевского, д-ра хим. наук Т. А. Акоповой (ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН), д-ра техн. наук Л. В. Рединой (РГУ им. А. Н. Косыгина), доцента Н. Г. Зубовой (БИТИ-филиал МИФИ), ст. препод. Н. С. Лукичевой (СПбГУПТД), асс. В. М. Чикунской (БГУТ) и соискателя О. И. Гладуновой (СПбГУПТД).

По итогам конференции принята резолюция с рекомендациями продолжить регулярное проведение Роговинских чтений в рамках Международной конференции с привлечением ученых из других стран; проводить в рамках конференции конкурсы молодых ученых в области технологии химических волокон, методов их модифицирования и волокнистых композиционных материалов; организовать выпуск брошюры о жизненном и профессиональном пути З. А. Роговина на основе материалов памятного альбома, представленного на конференции. По рекомендации ООО «Термопол» предложено «рассмотреть возможность представления бизнес-ориентированных проектов на акселерационных программах (например, Season Tech), поддерживаемых ООО «Термопол».

Редакция журнала «Промышленные процессы и технологии»

К анализу рынка вторичных ПЭТФ-волокон производства Узбекистан

А. В. Силаков^{*}, В. В. Иванов^{**,1}, С. Ш. Ташпулатов^{***}

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

*^{**} ООО "Термопол", Москва, Россия*

*^{***} Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Ташкент, Узбекистан*

Аннотация

В статье изложены данные, собранные в 2022 году к анализу развития рынка вторичного полиэфирного волокнистого сырья (ПЭТФ) в Узбекистане. Резкий рост цен, проблемы с поставками полиэфирного сырья из Европы и Китая в 2020 году и особенно в первом полугодии 2022 года актуализировали спрос на данный вид вторичных волокон со стороны российских компаний, производящих различные виды нетканых материалов. В статье ставится задача экспериментальной оценки лабораторных показателей применения вторичного сырья без ущерба качества нетканых материалов, проведения дальнейших совместных исследований и внедрения в промышленную продукцию обеих стран. В статье особо отмечается важность совместного научно-промышленного сотрудничества отраслевых специалистов и организаций, выгоды расширения коммуникации науки, бизнеса, производства. Представлены новые материалы (Холлофайбер Экософт) с применением вторичного и переработанного ПЭТФ-сырья, обозначена актуальность сырьевых компонентов узбекского производства для рынка РФ, а также перспективы полирециклинга.

Ключевые слова

Вторичные ПЭТФ-волокна, нетканые материалы, полиэфирное волокно, полирециклинг, Термопол, Холлофайбер, сырьё производства Узбекистана.

Введение

Одним из ключевых направлений сотрудничества между Россией и Узбекистаном является сфера переработки углеводородов, применения компонентов нефтехимии в продукцию широкого спектра, в том числе технический

текстиль, нетканые материалы, далее — в изделия для всех отраслей промышленности.

Данное направление развития является эволюционным и для текстильной и лёгкой промышленности Узбекистана, исторически ориентированной не на

¹ Для переписки

Email: i-vlad@inbox.ru

переработку углеводородов, а на хлопкопереработку. Одним из наиболее значимых и, несомненно, успешных шагов, отражающих мировые ESG-тенденции, стала реализация проектов по сбору и высокотехнологичной переработке ПЭТФ-отходов (преимущественно, бутылочной тары, «баклажек»). Мероприятия реализуются в рамках Постановления Кабинета Министров Республики Узбекистан «Об утверждении нормативно-правовых актов в области обращения с отходами» во исполнение Указа Президента Республики Узбекистан от 22 ноября 2018 года № УП-5580 «О мерах по кардинальному совершенствованию системы оплаты платежей за сбор и вывоз твёрдых бытовых отходов» [1, 2].

В республике установлены поточные линии по выпуску вторичных полиэфирных волокон (в основном, для нетканых материалов) из отходов мощностью до 110 тонн в сутки с поступлением ПЭТФ-компонентов с мусороперерабатывающих и сортировочных пунктов, которые организованы практически во всех крупных городах в придомовых и дворовых территориях.

Материалы и методики

Вторичные волокна ПЭТФ, получаемые на комбинатах в Узбекистане, обеспечивают не только потребности соответствующих производств (линолеумы, ковровые, геотекстиль, утеплители, наполнители и пр.), но и экспортируются, в частности, на производства в РФ, которые, в свою очередь, в силу успешно развивающихся проектов импортозамещения и технологического суверенитета, декларируют рост объёмов переработки первичного и вторичного ПЭТФ-сырья. Например, ООО «Термопол-Москва» в 2022 году сообщило об увеличении в связи с загрузкой 2-й новой линии в Московской области объёмов переработки в 2.5 раза.

А среднегодовой рост в целом по сегменту в РФ оценивается не менее чем в 10% [3].

Российские компании всё активнее выходят на рынок Узбекистана. Так, в рамках участия в международной выставке «Иннопром. Центральная Азия», состоявшейся в Ташкенте в апреле 2022 года, и посещения производств республики «Термопол» (заводы нетканых материалов, г. Москва и Московская область) было заявлено об увеличении числа проектов, реализуемых с узбекскими партнёрами:

«Главными задачами нового этапа взаимодействия с Узбекистаном является решение вопросов сырьевого обеспечения вторичными полиэфирными волокнами необходимого нам ассортимента и качества. Не менее важным стал вопрос ознакомления с активно внедряющимися на территории республики новыми технологиями переработки вторичного ПЭТФ-сырья, и обозначили точки роста по нашей ESG-линейке продуктов Холлофайбер Экософт из вторичного и переработанного сырья с такими крупными и динамично развивающимися компаниями сектора, как SanFa, TexInno, SNgroup и другими» [4].

Результаты

Российские компании активно продвигают идеологию сотрудничества, выходят с конкретными инициативами по поставкам сырья в РФ из Узбекистана с демонстрацией широкого спектра внедрений. Так, презентацию «Технический текстиль: аспекты межгосударственного и межотраслевого сотрудничества — инновации, внедрения, высокие технологии» увидели сотни узбекских отраслевых специалистов.

Важен вопрос исследовательской, научной и проектной (включая цифровые методики, математическое моделирование создания и анализ волокнистых структур и самих волокон [5]), интеллектуальной коммуникации сторон и внедрений новых

видов изделий с применением нетканых материалов. Весной 2022 года Ташкентский институт текстильной и лёгкой промышленности, компания «Русские сезоны» (акселератор Seasons Tech) и московский завод нетканых материалов «Термопол» подписали меморандум о сотрудничестве. Соглашение базируется на Договоре о стратегическом партнёрстве между Российской Федерацией и Республикой Узбекистан и предполагает реализацию сторонами-подписантами ряда задач, в числе которых: начало совместных бизнес-проектов, стартапов в рамках акселератора инновационных проектов в области лёгкой промышленности, проведение совместных исследований материалов на волокнистой основе, анализ мировых инноваций, обмен результатами научно-исследовательской деятельности, популяризация технического текстиля и нетканых материалов, стажировки, совместная работа с производителями волокон и нетканых материалов. Соглашение определено одной из стратегических договорённостей салона инноваций «Иннопром» 2022 года.

Стимулируя развитие интереса узбекских учёных и исследователей, «Термопол» передал в научный фонд Национальной библиотеки Узбекистана имени Алишера Навои издания на русском языке, посвящённые техническому текстилю и нетканым материалам, композитам на волокнистой основе, а также научные публикации, выпущенные при поддержке компании [6].

В Ташкентском институте текстильной и лёгкой промышленности состоялся практикум, приуроченный к реализации соглашения между вузом и производством «Термопол», а также набора уже в этом году студентов на обучение по направлению «Производство изделий из нетканых материалов» с предметом «Безотходная

технология производства текстильных материалов».

Республика Узбекистан в сотрудничестве с РФ активно развивает тему технического текстиля, полирециклинга, готовит специалистов, интенсивно формирует научные и исследовательские программы, привлекает зарубежных экспертов от индустрии. В библиотеку вуза также были переданы книги на русском языке, посвящённые результатам исследований и внедрений нетканых материалов на волокнистой основе из первичного и вторичного сырья.

Обсуждение полученных результатов

В Ташкенте был проведён первичный анализ архивной документации советского периода по теме химизации и синтетических волокон, в т. ч., в архивах Национальной библиотеки, в хранилище в Туроне, в вузовских фондах, национальном книжном каталоге, в фонде кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений ТИТЛП, основанной проф. Б. Э. Геллером. Обнаружены данные не только советского периода, но и актуальные зарубежные источники, бережно хранимые уже более 100 лет, системно аккумулируемые тематическими новинками из США, Германии, Китая, Кореи, Японии и других стран.

Передовой опыт создания высокотехнологичных нетканых материалов из ПЭТФ-волокон особо важен сегодня для узбекских производителей, расширяющих поставки готовой продукции в Российскую Федерацию, на внутренний рынок и рынки соседних государств. Особый интерес представили разработки компании «Термопол» для ТЭК, термоизоляционные материалы «Арктика/Сирия», композиты на волокнистой основе, пласти высоких плотностей (свыше 2000 г/кв.м), высокотехнологичные полотна с огнестойкими и

дугостойкими свойствами [7], smart-textile, внедрения для адаптационной одежды (изделия для инвалидов [8]).

Экономические санкции за минувшие месяцы существенно активизировали взаимную активность партнёрства завода «Термопол» и компаний из Узбекистана. Причём активизация отмечается как со стороны поставщиков (например, ПЭ-волокон, компонентов, оборудования), так и со стороны потребителей. Особый интерес традиционно вызывают огнестойкие и дугостойкие материалы «Холлофайбер», арктические серии, коллекции повышенной плотности 2500–2650 г/кв.м. и т. д. («Карбо», «Софт НГ», «Термо», «Хард», «Профи» и другие в диапазоне плотностей от 70 до 300 г/кв.м. [9]).

Следует учесть, что в РФ также развивается полирециклинг и активизируется применение вторичного и переработанного полиэфирного сырья в высокотехнологичную продукцию. Так, компании «Нафта-Хим» (г. Клин), «Весь мир» (г. Подольск), С2 ГРУПП (г. Новосибирск), «Втор-Ком» (г. Челябинск) и другие активно применяют не только узбекскую продукцию, но и внедряют собственные полные циклы, либо волокна российских компаний. Например, изменение конъюнктуры повлияло на практически полную загрузку проекта — «Воскресенск-Химволокно». Компания выпускает высококачественные вторичные ПЭ-волокна, но пока в небольших объёмах. Однако возрастающий спрос на продукцию и повышение компетенций в области технологии ПЭТФ заставляют рассматривать варианты увеличения мощностей для внутреннего рынка. И в данном случае мощности и опыт российских компаний выступают триггером для данной партнёрской организации, предопределяя и стимулируя увеличение мощностей, совершенствование качества.

Заключение

В ходе исследования выявлены следующие проблемные вопросы (некоторые из них поднимаются в научной среде впервые), комплексное решение которых простимулирует развитие экономики обеих стран, расширит научно-технологическое партнёрство:

- активно развивающаяся отрасль нуждается в многоаспектной оценке качественных характеристик вторичных ПЭТФ-волокон, лабораторных исследованиях, тестах, апробации в конечной продукции, модификации свойств, качеств, эксплуатационных характеристик;

- эффективный сбор ПЭТФ-отходов и практически 100%-я их переработка внутри республики, связанная с ростом потребления на внутреннем и внешнем рынках, провоцирует дефицит вторичного сырья, его импортирование из соседних и близлежащих стран (Киргизии, Казахстана, Ирана, Туркмении и др.), даже флейков (flakes for fiber) из США;

- рост внедрения ПЭТФ-компонентов из вторичного и переработанного сырья в широкий спектр продукции бытового и специального назначения делает необходимым межгосударственную стандартизацию и сертификацию процессов производства и волокон различного назначения, в т. ч. smart-fibers, smart-textiles;

- процессы многократной переработки, полирециклинга, могут стать предпосылкой увеличения объёма попадания в окружающую среду компонентов так называемого «микропластика», размеры которого, впрочем, в настоящее время не определены, не стандартизованы (прим.: единственным в РФ параметром текстильного микроволокна по ГОСТ служит 0.11 текс [10], что, однако не может быть отнесено к категории «микро» в соответствии с метрической системой СИ,

либо медицинскими и/или биологическими категориями размерного анализа в микронах и ангстремах);

– развитие промышленности данного направления обнажает «кадровый вопрос», профессиональную подготовку, научно-исследовательскую работу в обеих странах;

– многообразие рынка нетканых материалов и способов из производства выявляет необходимость планирования и прогнозирования спроса как на первичное ПЭТФ-сырьё (в т. ч. модифицированное, легкоплавкое, с добавленными свойствами, композиционное и пр.), так и вторичное и переработанное сырьё [11] производителей России и Узбекистана;

– растущая конкуренция (в первую очередь, со стороны Китая, Турции, Ирана, Вьетнама, Индии, Беларуси) заставляет оптимизировать все процессы сотрудничества по ПЭТФ-сырью между дружественными на протяжении тысячелетий странами: Россией и Узбекистаном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Указ Президента Республики Узбекистан от 22 ноября 2018 года № УП-5580 «О мерах по кардинальному совершенствованию системы оплаты платежей за сбор и вывоз твёрдых бытовых отходов».

URL: <https://lex.uz/docs/4072863?ONDAT E=17.03.2021>.

[2]. Постановления Кабинета Министров Республики Узбекистан от 6 февраля 2019 года № ПКМ-96 «Об утверждении нормативно-правовых актов в области обращения с отходами».

URL: <https://lex.uz/docs/4191469?ONDAT E=23.11.2021>

[3]. Керницкий В. И., Жир Н. А. Переработка отходов полиэтилентерефталата.

Твёрдые бытовые отходы, 2015, № 5(107), с. 17–23. EDN TTLXEX.

[4]. «РИА Moda» — отраслевое информационное агентство [Электронный ресурс]. – Электронн. текстовые данн. деловой информации в сфере лёгкой промышленности — 05.05.2022.

URL: <https://riamoda.ru/news/50070.html>

[5]. Грибова Е. В., Иванов В. В., Новиков А. Н., Шустов Ю. С. Математические аспекты обработки инфракрасных изображений нетканых материалов. *Актуальные проблемы экспертизы, технического регулирования и подтверждения соответствия продукции текстильной и лёгкой промышленности: Сборник научных трудов по материалам 2-го Круглого стола с международным участием*. Москва: РГУ им. А. Н. Косыгина, 2022, с. 20–25. EDN YINQIW.

[6]. «РИА Moda» — отраслевое информационное агентство [Электронный ресурс]. – Электронн. текстовые данн. деловой информации в сфере лёгкой промышленности. — «Термопол» передал научные издания в дар Национальной библиотеке Узбекистана. – 23.05.2022. URL: <https://riamoda.ru/news/50222.html>

[7]. Мезенцева Е. В., Махов С. А., Назарцев А. А., Гонтарь В. А., Иванов В. В.: Нетканый теплоизоляционный огнестойкий дугостойкий материал. Патент № 2702642. Заявка № 2019110895 от 11.04.19; опубл. 09.10.2019.

[8]. Зимина М. В., Чагина Л. Л. К вопросу создания одежды для людей с ограниченными возможностями здоровья. *Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности" (ИННОВАЦИИ-2020) часть 2: сб. статей Междунар. науч.-техн. конф.* Москва, РГУ, 2020, с. 116–119.

[9]. Мезенцева Е. В., Иванов В. В., Мишаков В. Ю. Перспективные подходы

к повышению термоизоляционных свойств одежды: «следующие шаги», технологии, инновации. *Тез. докл. XXI международного научно-практического форума «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоёмкие технологии и материалы (SMARTEX-2018)»: матер.форума*, 26-28 сентября 2018 года, Иваново: ИВГПУ, 2018, ч. 2, с. 82–87.

[10]. Мезенцева Е. В., Иванов В. В., Мишаков В. Ю. Исследование структуры и свойств нетканых объёмных материалов в зависимости от содержания полиэфирных микроволокон. *Известия высших*

учебных заведений. Технология текстильной промышленности, 2019, № 5(383), с. 54–60. EDN ZSCIYJ.

[11]. Иванов В. Полирециклинг представляет для нас большой интерес. [Электронный ресурс]. – Электронн. текстовые данн. о поддержке лёгкой промышленности. – 18.06.2021.

URL: <https://www.ruslegprom.ru/novosti/intervyu/vladislav-ivanov-polireczikling-predstavlyaet-dlya-nas-bolshoj-interes/?ysclid=l8psvd9jog877922533>

Силаков Алексей Викторович — д-р экон. наук, проректор по науке и инновациям Российского государственного университета имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Иванов Владислав Викторович — директор по развитию проектов ООО «Термопол», завод нетканых материалов, Холлофайбер®), hollowfiber.ru (Российская Федерация, 121471, Москва, ул. Рябиновая, д. 43б., к.1, оф.101).

Ташпулатов Салих Шукурович — д-р техн. наук, профессор, проректор по международному сотрудничеству Ташкентского института текстильной и лёгкой промышленности (Республика Узбекистан, 100100, Ташкент, Яккасарайский район, ул. Шохжахон, 5).

To the analysis of the market of secondary PET fibers produced in Uzbekistan

A. V. Silakov^{*}, V. V. Ivanov^{**,1}, S. Sh. Tashpulatov^{***}

^{*} *The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia*

^{**} *LLC "Thermopol", Moscow, Russia*

^{***} *Tashkent Institute of Textile and Light Industry, Tashkent, Uzbekistan*

Abstract

The article presents the data collected in 2022 for the analysis of the development of the secondary polyester fiber raw materials (PET) market in Uzbekistan. A sharp rise in prices, problems with the supply of polyester raw materials from Europe and China in 2020 and especially in the first half of 2022 actualized the demand for this type of secondary fibers from Russian companies producing various types of nonwovens. The article sets the task of experimental evaluation of laboratory indicators of the use of secondary raw materials without compromising the quality of nonwovens, conducting further joint research and introduction into industrial products of both countries. The article highlights the importance of joint scientific and industrial cooperation between industry specialists and organizations, the benefits of expanding communication between science, business, and production. New materials (Hollowfiber Ecosoft) with the use of secondary raw materials and recycled PET raw materials are presented, the relevance of raw materials of Uzbek production for the Russian market is indicated, as well as the prospects of polyrecycling.

Keywords

Recycled PET, secondary PET fibers, nonwoven materials, polyester fiber, floor and recycling, Thermopol, Hollowfiber, raw materials made in Uzbekistan.

REFERENCES

- [1]. Decree of the President of the Republic of Uzbekistan dated November 22, 2018 No. UP-5580 «On measures to radically improve the system of payment of fees for the collection and removal of solid domestic waste» (In Russ.)
URL: <https://lex.uz/docs/4072863?ONDATE=03/17/2021>.
- [2]. Resolution of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan dated February 6, 2019 No. PKM-96 «On approval of regulatory legal acts in the field of waste management». (In Russ.)
URL: <https://lex.uz/docs/4191469?ONDATE=11/23/2021>
- [3]. Kernitsky V. I., Zhir N. A. Pere-rabotka otkhodov polietilentereftalata.

¹ *Corresponding author:*
Email: i-vlad@inbox.ru

[Recycling of polyethylene terephthalate waste]. *Tvordyye bytovyye otkhody* [Solid household waste], 2015, No. 5(107), pp. 17–23. EDN TTLXEX. (In Russ.)

[4]. RIA Moda is an industry news agency [Electronic resource]. – Electronic. text data. business information in the field of light industry — 05.05.2022. (In Russ.)

URL: <https://riamoda.ru/news/50070.html>

[5]. Gribova E. V., Ivanov V. V., Novikov A. N., Shustov Yu. S. Matematicheskiye aspekty obrabotki infrakrasnykh izobrazheniy netkanykh materialov [Mathematical aspects of processing infrared images of nonwoven materials]. Aktual'nyye problemy ekspertizy, tekhnicheskogo regulirovaniya i podtverzhdeniya sootvetstviya produktsii tekstil'noy i legkoy promyshlennosti [Actual problems of examination, technical regulation and conformity assessment of textile and light industry products]: Collection of scientific papers based on the materials of the 2nd Round table with international participation. Moscow: RGU im. A. N. Kosygina, 2022, pp. 20-25. EDN YINQIW. (In Russ.)

[6]. RIA Moda is an industry news agency [Electronic resource]. – Electronic. text data. business information in the field of light industry. — Termopol donated scientific publications to the National Library of Uzbekistan — 05/23/2022. (In Russ.) URL: <https://riamoda.ru/news/50222.html>

[7]. Mezentsseva E. V., Makhov S. A., Nazartsev A. A., Gontar V. A., Ivanov V. V. Netkanny teploizolyatsionnyy ognestoykiy dugostoykiy material [Non-woven heat-insulating fire-resistant arc-resistant material]. Patent RF No. 2702642. Application No. 2019110895 dated 04/11/19; publ. 09.10.2019. (In Russ.)

[8]. Zimina M. V., Chagina L. L. K voprosu sozdaniya odezhdy dlya lyudey s ograniченными возможностями zdorov'ya [On the issue of creating clothes for people

with disabilities]. *Dizayn, tekhnologii i innovatsii v tekstil'noy i legkoy promyshlennosti* (INNOVATSII-2020) [Design, technology and innovation in the textile and light industry (INNOVATION-2020)], part 2: collection of articles of the International Scientific and Technical Conf. Moscow, RGU im. A. N. Kosygina, 2020, pp. 116–119. (In Russ.)

[9]. Mezentsseva E. V., Ivanov V. V., Mishakov V. Yu. Perspektivnyye podkhody k povysheniyu termoizolyatsionnykh svoystv odezhdy: «sleduyushchiye shagi», tekhnologii, innovatsii [Promising approaches to improving the thermal insulation properties of clothing: «next steps», technologies, innovations]. Abstracts XXI International Scientific and Practical Forum «Physics of fibrous materials: structure, properties, high technologies and materials (SMARTEX-2018)»: forum materials, September 26-28, 2018, Ivanovo: IVGPU, 2018, part 2, p. 82–87. (In Russ.)

[10]. Mezentsseva E. V., Ivanov V. V., Mishakov V. Yu. Issledovaniye struktury i svoystv netkanykh ob'yomnykh materialov v zavisimosti ot soderzhaniya poliefirnykh mikrovolokon [Study of the structure and properties of non-woven bulk materials depending on the content of polyester microfibers]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti* [Textile Industry Technology. Series: Proceedings of Higher Educational Institutions], 2019, No. 5(383), p. 54–60. EDN ZSCIYJ. (In Russ.)

[11]. Ivanov V. Polyrecycling is of great interest to us. [Electronic resource]. – Electronic. text data. Support for light industry. – 06/18/2021.

URL: <https://www.ruslegprom.ru/novosti/intervyu/vladislav-ivanov-polireczikling-predstavlyaet-dlya-nas-bolshoj-interes/?ysclid=l8psvd9jog877922533>

Silakov V. V. — Dr. Sc. (Econ.), Vice-Rector for Science and Innovation, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st. 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Ivanov V. V. — Project Development Director, Thermopol LLC, Nonwoven Fabrics Plant, Hollofiber®[®], hollowfiber.ru (Ryabinovaya st., 43b, bldg. 1, office 101, Moscow, 121471, Russian Federation).

Tashpulatov S. Sh. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Vice-Rector for International Cooperation, Tashkent institute of textile and light industry (Yakkasaray district, Shokhzhakhon st., 5, Tashkent, 100100, Uzbekistan).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

К анализу рынка вторичных ПЭТФ-волокон производства Узбекистан / А. В. Силаков, В. В. Иванов, С. Ш. Ташпулатов // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 5(7). С. 6–14.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-6-14

Please cite this article as:

Silakov A. V., Ivanov V. V., Tashpulatov S. S. To the analysis of the market of secondary PET fibers produced in Uzbekistan. Industrial processes ang Technologies, 2022, vol. 2, no. 5(7), pp. 6–14.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-6-14

Получение волокнообразующего терсополимера акрилонитрила,
метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты
в диметилформамиде и диметилсульфоксиде

В. М. Чикунская^{*,1}, Л. А. Щербина^{*}, И. А. Будкуте^{*}, К. Ю. Устинов^{**},
В. А. Бондаренко^{**}

^{*} Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий,
Могилев, Республика Беларусь

^{**} Завод «Полимир» ОАО «Нафтан», Новополоцк, Республика Беларусь

Аннотация

С целью выбора путей оптимизации технологического процесса получения волокнообразующего терсополимера (ВТП) акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты в условиях варьирования содержания инициатора в реакционной смеси, проведен сравнительный анализ гомофазного свободно-радикального синтеза ВТП при температуре 75 °С в технологически приемлемых апротонных растворителях (диметилформамиде и диметилсульфоксиде). Показано влияние природы растворителя на динамику синтеза ВТП. Определены необходимые для практической реализации макрокинетические параметры рассматриваемых процессов.

Ключевые слова

Акрилонитрил, метилакрилат, 2-акриламид-2-метилпропансульфокислота, терсополимер, синтез, диметилформамид, диметилсульфоксид.

Введение

Волокнообразующие сополимеры на основе акрилонитрила (АН) и получаемые из них волокнистые материалы текстильного и технического назначения по объемам производства не занимают лидирующих позиций, но их уникальные свойства и превосходная пригодность к различным модификациям [1] позволяют им сохранять за собой стабильную потребительскую нишу среди других видов волокнистых материалов. Для проведения

промышленного процесса гомофазного синтеза волокнообразующих терсополимеров (ВТП) потенциально могут быть использованы как гидротропные (растворы солей, неорганические кислоты), так и апротонные (диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилацетамид (ДМАА), этиленкарбонат и некоторые другие) растворители. У каждого из растворителей есть как преимущества, так и недостатки [2-4]. Выбор растворителя для проведения технологического

¹ Для переписки:

Email: chikunskaja_v_m@mail.ru

процесса зачастую определен не технико-экономическими показателями, а вопросами лицензирования технологического процесса и сложившейся практикой.

Так, в производственном процессе получения полиакрилонитрильных (ПАН) волокон, реализованном в Республике Беларусь, в настоящий момент в качестве растворителя используется ДМФА. Имеющийся опыт говорит о том, что применение данного растворителя сопровождается такими недостатками как низкая скорость и, соответственно, большая продолжительность процесса синтеза. Это связано с высокой склонностью ДМФА к участию в реакциях передачи кинетической цепи, что не позволяет увеличивать скорость процесса путем повышения температуры проведения синтеза без существенного уменьшения молекулярной массы ВТП. В связи с этим целью данной работы явилось рассмотрение и анализ возможности замены ДМФА на ДМСО в технологическом процессе получения ВТП на основе АН, метилакрилата (МА) и 2-акриламид-2-метилпропансульфонокислоты (АМПС).

Материалы и методы решения задач, принятые допущения

За основу условий при проведении моделирования процесса синтеза ВТП были взяты основные параметры существующего производственного процесса. В ходе работы, в сопоставлении, анализировали динамику синтеза ВТП на основе АН, МА и АМПС в ДМФА и ДМСО при 75 °С и оценивали эффективные интегральные значения макрокинетических параметров данного процесса. При этом исходная реакционная смесь (РС) содержала (на 100 г смеси): сомономеров — всего 35 г (из них АН — 3.850 г; МА — 2.625 г; АМПС — 0.525 г); динитрила азодиизомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора — от 0.065 до 0.510 г; ДМФА или ДМСО в качестве растворителя — до общей массы

РС 100 г. Таким образом, содержание АН в мономерной смеси составляло 91 %, МА — 8 % и АМПС — 1 % (масс.). Синтез поли[АН-со-МА-со-АМПС] осуществляли с использованием лабораторной установки, являющейся физической моделью промышленного реактора [5]. Максимальная продолжительность синтеза была ограничена возрастанием вязкости РС в результате накопления в ней сополимера.

Результаты

Результаты изучения динамики синтеза ВТП АН, МА и АМПС в ДМФА и ДМСО при температуре 75 °С и содержании в РС в качестве инициатора ДАК в количестве 0.065; 0.112; 0.263 и 0.510 % (от массы исходной РС) представлены на рисунках 1 и 2.

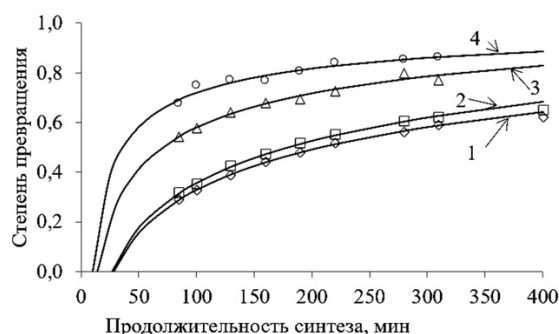


Рисунок 1 — Динамика синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)] в ДМФА при 75 °С и содержании ДАК 0.065 (1), 0.112 (2), 0.263 (3), 0.510 (4), % (от массы РС)

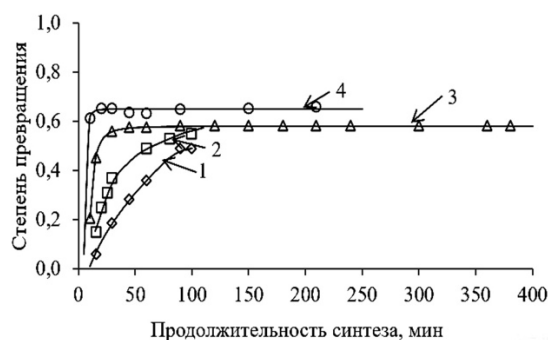


Рисунок 2 — Динамика синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)] в ДМСО при 75 °С и содержании ДАК 0.065 (1), 0.112 (2), 0.263 (3), 0.510 (4), % (от массы РС)

Данные, проиллюстрированные на рисунках 1 и 2, свидетельствуют о существенном различии в протекании процессов синтеза ВТП АН, МА и АМПС в ДМФА и в ДМСО. В частности, процесс синтеза поли[АН-со-МА-со-АМПС] в ДМФА на начальных стадиях протекает менее активно, чем в ДМСО. При этом синтез в ДМСО характеризуется высокой активностью, начиная с первых этапов данного процесса.

Также обращает на себя внимание и то, что синтез в ДМСО ограничен некоторой «предельной» степенью превращения (рисунок 2). Это выражается в том, что увеличение длительности синтеза свыше определенного значения практически не приводит к дальнейшему росту конверсии мономеров. Значение «предельной» степени превращения лишь незначительно возрастает с увеличением содержания инициатора в РС (рисунок 2). Несмотря на то, что синтез в ДМФА протекает менее активно, в отличие от синтеза в ДМСО он характеризуется непрерывным ростом степени превращения на протяжении всего процесса.

Обсуждение полученных результатов

С целью анализа и обсуждения полученных результатов данные по динамике синтеза ВТП в апробированных растворителях были аппроксимированы следующей зависимостью:

$$x = b_0 + b_1 \cdot \tau^\alpha \quad (1)$$

где x — брутто степень превращения мономеров в сополимер; b_0 , b_1 и α — коэффициенты эмпирической зависимости (аппроксимационной модели); τ — продолжительность процесса, мин.

Это позволило оценить индукционный период процесса синтеза, степень превращения мономеров на определенный момент времени и макрокинетические

параметры процесса синтеза (скорость, константа скорости и порядок реакции).

Можно отметить, что индукционный период процесса синтеза ВТП, в целом, в ДМСО короче, чем в ДМФА, особенно при малых содержаниях инициатора в РС (рисунок 3). Как и следовало ожидать, увеличение содержания ДАК в РС приводит к некоторому сокращению индукционного периода процесса синтеза поли[АН-со-МА-со-АМПС] в апротонных растворителях.

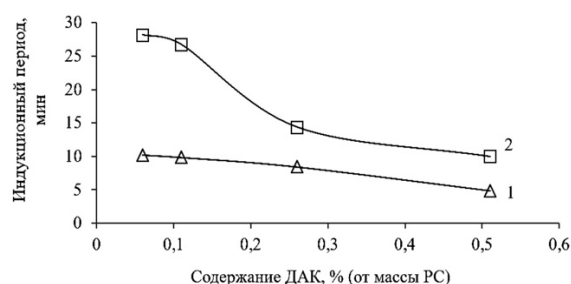


Рисунок 3 — Зависимость индукционного периода от содержания ДАК в РС при синтезе поли[АН-со-МА-со-АМПС] при 75 °С в ДМСО (1) и ДМФА (2)

Одновременно с сокращением индукционного периода наблюдается постепенное увеличение степени превращения мономеров (рисунок 4). При этом в рассматриваемых условиях синтеза, в ДМСО, степень превращения мономеров варьируется от 0.50 до 0.65. Эти значения заметно меньше получаемых при проведении синтеза в ДМФА. С данных позиций проведение промышленного процесса синтеза ВТП в ДМФА оказывается более выгодным, так как достигаются более высокие значения конверсии мономеров, несмотря на большую продолжительность процесса. Тем не менее, в производственной практике при проведении гомофазного синтеза ВТП АН приемлемыми считают степени превращения мономеров в диапазоне от 0.50 до 0.65. Попытка достижения более высоких значений степеней превращения мономеров ведет к повышению

вероятности протекания реакций передачи цепи на полимер. Это приводит к образованию разветвленных полимерных молекул, что негативно сказывается на протекании процесса нитеобразования, ориентационного вытягивания и в целом ухудшает потребительские показатели готовой продукции. Поэтому естественное ограничение конверсии мономеров до 60 %, видимо, может представлять интерес для поддержания стабильности производственного процесса.

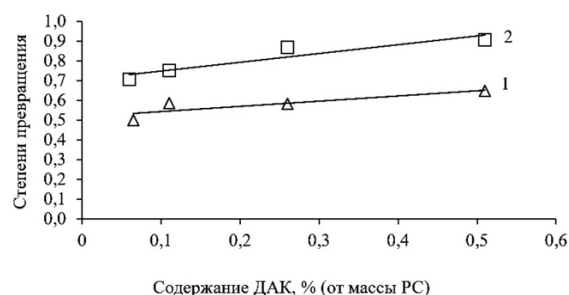


Рисунок 4 — Влияние содержания ДАК в исходной РС при синтезе поли[АН(91)–со–МА(8)–со–АМПС(1)] при 75 °С на значения степени превращения: предельно достигаемое в ДМСО (1) и достигнутое за 400 минут в ДМФА

Данные, представленные на рисунке 5, подтверждают утверждение о том, что продолжительность достижения степени превращения мономеров 0,50, 0,55 в ДМСО значительно меньше, чем в ДМФА. Это обстоятельство может сделать процесс получения ВТП в ДМСО экономически

более выгодным за счет увеличения производительности процесса. Более детальное прогнозирование протекания процесса синтеза в каскаде реакторов, составляющих технологическую цепочку, может быть проведено на основе модели, как, например, это сделано в работе [5].

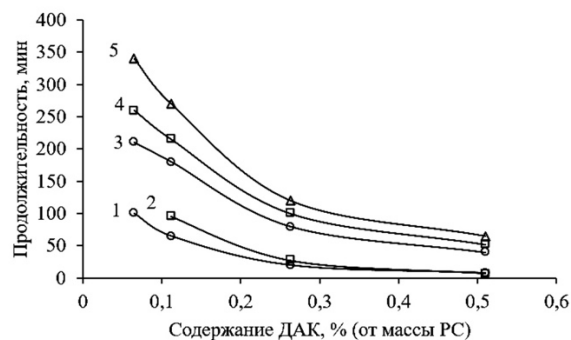


Рисунок 5 — Зависимость продолжительности достижения степени превращения 0,50 (1, 3), 0,55 (2, 4) и 0,60 (5) в ДМФА (3, 4, 5) и ДМСО (1, 2) от содержания ДАК в РС в процессе синтеза поли[АН–со–МА–со–АМПС]

Для этого необходимы значения макрокинетических параметров процесса синтеза ВТП: брутто скорости реакции, кажущейся константы скорости брутто процесса синтеза и кажущегося порядка реакции. Значения указанных макрокинетических параметров синтеза ВТП в ДМФА и ДМСО также были определены на основании зависимости (1) и представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Параметры эмпирических зависимостей вида $x = b_0 + b_1 \cdot \tau^\alpha$, моделирующих динамику синтеза сополимеров на основе АН, МА и АМПС в ДМСО и ДМФА при 75 °С с содержанием мономеров 30 % (от массы РС)

Параметры	Содержание ДАК, % (от массы РС)							
	0.065	0.112	0.263	0.510	0.065	0.112	0.263	0.510
Растворитель	ДМСО				ДМФА			
b_0	-0.236	2.8424	0.621	0.614	1.449	-1.833	1.821	0.928
b_1	0.105	-3.5691	-15100	-4.89	-3.00	1.38	-3.21	-37.2
α	0.4	-0.1	-4	-4	-0.2	0.1	-0.2	-1.1
R	0.9777	-0.9894	-0.9141	0.0740	-0.9988	0.9918	-0.9603	-0.9994
S_{ad}	0.027	0.026	0.033	0.017	-0.005	0.013	0.032	0.026

Это позволило отметить, что брутто скорость реакции синтеза ВТП в апротонных растворителях возрастает по степенной зависимости с увеличением содержания инициатора в РС (рисунок 6).

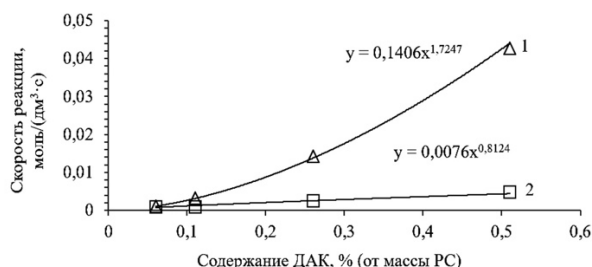


Рисунок 6 — Зависимость брутто скорости синтеза поли[АН-со-МА-со-АМПС] при 75 °С в ДМСО (1) и ДМФА (2) от содержания ДАК в РС

Аналогично изменяется и кажущаяся константа скорости данного процесса. При этом значения этих параметров при синтезе в ДМСО тем больше, по сравнению с синтезом в ДМФА, чем выше содержание инициатора в РС (рисунок 7).

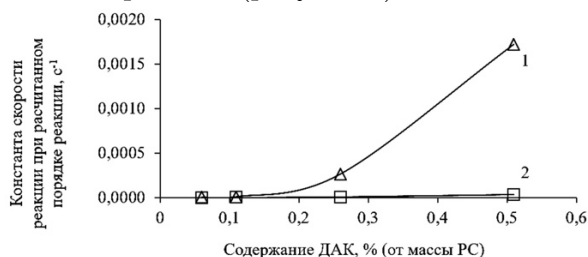


Рисунок 7 — Зависимость кажущейся константы скорости брутто процесса синтеза поли[АН-со-МА-со-АМПС] при 75 °С в ДМСО (1) и ДМФА (2) от содержания ДАК в РС

Что касается кажущегося порядка реакции брутто процесса образования ВТП, то значения данного параметра находятся в диапазоне от 2 до 4, что характерно для аналогичных процессов. При этом существенные различия в значениях данного показателя отмечают лишь при содержании инициатора в РС 0,263–0,510 % (от массы РС). Наименьшее значение кажущегося порядка реакции в данном

диапазоне содержания ДАК в РС отмечается при синтезе в ДМСО.

По всей видимости, причинами различий в протекании процессов синтеза поли[АН-со-МА-со-АМПС] в ДМФА и в ДМСО могут являться:

- высокая вероятность участия ДМФА в реакциях передачи кинетической цепи, что проявляется в более высоких значениях кажущегося порядка реакции брутто процесса синтеза ВТП и более низких значениях молекулярной массы ВТП, синтезируемых в ДМФА;

- более высокая вязкость эквипонцентрированных растворов поли[АН-со-МА-со-АМПС] в ДМСО [6], по сравнению с его растворами в ДМФА, что приводит к диффузионным затруднениям и ограничению конверсии мономеров;

- также возможное участие ДМСО в побочных реакциях взаимодействия с инициатором или продуктами его распада, за счет чего может происходить дополнительное «изымание» инициатора из процесса иницирования свободно-радикального синтеза, что косвенно подтверждается более высокими значениями молекулярной массы ВТП, синтезируемых в ДМСО. Аналогичное явление было отмечено при синтезе ВТП в 51,5%-ом водном растворе роданида натрия, также иницируемым с помощью ДАК [5].

Заключение

В результате выполнения работы получены сведения, необходимые для прогнозирования протекания процесса гомофазного свободно-радикального синтеза ВТП на основе АН, МА и АМПС в ДМСО и ДМФА, иницируемого ДАК, в производственных условиях реализации данного процесса.

Для этого определены основные макрокинетические параметры брутто процесса синтеза данного ВТП в ДМСО и

ДМФА при 75 °С в условиях варьирования содержания ДАК в РС в диапазоне 0.065 до 0.510 % (от массы РС).

Показано, что синтез ВТП в ДМСО характеризуется более высокой, чем в ДМФА, активностью на начальных стадиях данного процесса. Так, продолжительность достижения конверсии мономеров в сополимер 50 % при синтезе в ДМСО составляет не более 100, 65, 20 и 8 минут, в то время как при синтезе в ДМФА — 210, 180, 80 и 40 минут при содержании ДАК в РС 0.065, 0.112, 0.263 и 0.510 % (от массы РС), соответственно.

Это позволяет рассчитывать на возможное повышение производительности существующего производственного оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Геллер Б.Э. Полиакрилонитрильные волокна. Перспективы развития производства. Обзор. *Химические волокна*, 2002, № 3, с. 3–11.

[2]. Щербина Л.А., Чвиров П.В., Будкуте И.А. и др. О мировых тенденциях

и перспективе развития в Республике Беларусь волокнистых материалов на основе сополимеров акрилонитрила. *Материалы конференции «Волокна и волокнистые материалы специального назначения. Исследования и разработки»*. Минск, 2015, с. 30–34.

[3]. Щербина Л.А. Разработка и внедрение синтеза волокнообразующего терсополимера акрилонитрила в гидро-тропном растворителе: дис. канд. тех. наук: 05.17.06. Минск, 2002, 161 с.

[4]. Iovleva M.M., Smirnova V.N., Budnitskii G.A. The solubility of polyacrylonitrile. *Fiber chemistry*, 2001, vol. 33, № 4, pp. 262–264. DOI: 10.1023/A:1012934313303

[5]. Щербина Л.А. Синтез и свойства сополимеров на основе акрилонитрила и 2-акриламид-2-метилпропансульфо-кислоты. *Химические волокна*, 2020, № 1, с. 3–40.

[6]. Malkin A., Ilyin S., Roumyantseva T., et. al. Rheological Evidence of Gel Formation in Dilute Poly(acrylonitrile) Solutions. *Macromolecules*, 2013, № 46, pp. 257–266. DOI: 10.1021/ma301423u

Чикунская Вера Михайловна — аспирант, Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий (Республика Беларусь, 212027, г. Могилёв, проспект Шмидта, 3).

Щербина Леонид Александрович — канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений, Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий (Республика Беларусь, 212027, г. Могилёв, проспект Шмидта, 3).

Будкуте Ирина Александровна — канд. техн. наук, доцент, кафедра химической технологии высокомолекулярных соединений, Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий (Республика Беларусь, 212027, г. Могилёв, проспект Шмидта, 3).

Устинов Константин Юрьевич — заместитель начальника технического отдела, завод «Полимир» ОАО «Нафтан» (Республика Беларусь, 211441, Витебская область, г. Новополоцк).

Бондаренко Владимир Александрович — начальник производства синтетического волокна, завод «Полимир» ОАО «Нафтан» (Республика Беларусь, 211441, Витебская область, г. Новополоцк).

Preparation of a fiber-forming tercopolymer of acrylonitrile, methyl acrylate and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid in dimethylformamide and dimethyl sulfoxide

V. M. Chykunskaya^{*,1}, L. A. Shcherbina^{*}, I. A. Budkute^{*}, K. Yu. Ustsinau^{**},
V. A. Bondarenko^{**}

^{*} Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Mogilev, Belarus

^{**} Plant «Polymir» OJSC «Naftan», Novopolotsk, Belarus

Abstract

In order to choose ways to optimize the technological process of obtaining a fiber-forming tercopolymer (FTP) based on acrylonitrile, methyl acrylate and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acids, under conditions of varying the content of the initiator in the reaction mixture, a comparative analysis of homophase free radical synthesis of FTP at a temperature of 75 °C in technologically acceptable aprotic solvents (dimethylformamide and dimethyl sulfoxide) was carried out. The influence of the solvent nature on the dynamics of the synthesis of FTP is shown. The macrokinetic parameters of the considered processes necessary for practical implementation are determined.

Keywords

Acrylonitrile, methyl acrylate, 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid, tercopolymer, synthesis, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide.

REFERENCES

- [1]. Geller B. Je. Poliakrilonitril'nye volokna. Perspektivy razvitija proizvodstva. Obzor. [Polyacrylonitrile fibers. Prospects for the development of production. Review] *Khimicheskie volokna [Fiber chemistry]*, 2002, no. 3, pp. 3–11. (In Russ.)
- [2]. Shcherbina L. A., Chvirov P. V., Budkute I. A. et al. O mirovyh tendencijah i perspektive razvitija v Respublike Belarus voloknistyh materialov na osnove sopolimerov akrilonitrila [About the world trends and prospects for the development of fibrous materials based on acrylonitrile copolymers in the Republic of Belarus] *Materialy konferencii «Volokna i voloknistye materialy special'nogo naznachenija. Issledovanija i razrabotki» [Materials of the conference «Fibers and fibrous materials of special purpose. Research and development»]*, Minsk, 2015, pp. 30–34. (In Russ.)
- [3]. Shcherbina L. A. Razrabotka i vnedrenie sinteza voloknoobrazujushhego tercopolimera akrilonitrila v gidrotropnom rastvorite [Development and implementation of

¹ Corresponding author

Email: chikunskaja_v_m@mail.ru

synthesis of fiber-forming tercopolymer acrylonitrile in a hydrotropic solvent]: dis. kand. teh. nauk: 05.17.06. Minsk, 2002. 161 p. (In Russ.)

[4]. Iovleva M. M., Smirnova V. N., Budnitskii G. A. The solubility of polyacrylonitrile. *Fiber chemistry*, 2001, vol. 33, no. 4, pp. 262–264. DOI: 10.1023/A:1012934313303

[5]. Shcherbina L. A. Sintez i svojstva sopolimerov na osnove akrilonitrila i 2-

akrilamid-2-metilpropansul'fokisloty. *Himicheskie volokna* [Chemical fibers], 2020, no. 1, pp. 3–40. – ISSN 0023-1118

[6]. Malkin A., Ilyin S., Roumyantseva T., et. al. Rheological Evidence of Gel Formation in Dilute Poly(acrylonitrile) Solutions. *Macromolecules*, 2013, no. 46, pp. 257–266. DOI:org/10.1021/ma301423u

Chykunskaya V. M. — Postgraduate student, Belarusian State University of Food and Chemical Technologies (Schmidt Ave., 3, Mogilev, 212027, Republic of Belarus).

Shcherbina L. A. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Head of the Department of Chemical Technology of High-molecular Compounds, Belarusian State University of Food and Chemical Technologies (Schmidt Ave., 3, Mogilev, 212027, Republic of Belarus).

Budkute I. A. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Chemical Technology of High-molecular Compounds, Belarusian State University of Food and Chemical Technologies (Schmidt Ave., 3, Mogilev, 212027, Republic of Belarus).

Ustinau K. Yu. — Deputy Head of the Technical Department, Plant «Polymir» OJSC «Naftan» (Novopolotsk, Vitebsk region, 211445, Republic of Belarus).

Bondarenko V. A. — Head of Synthetic Fiber Production, Plant «Polymir» OJSC «Naftan» (Novopolotsk, Vitebsk region, 211445, Republic of Belarus).

Просьба ссылацца на эту статью следующим образом:

Получение волокнообразующего терсополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты в диметилформамиде и диметилсульфоксиде / В. М. Чикунская, Л. А. Щербина, И. А. Будкуте, К. Ю. Устинов, В. А. Бондаренко // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 5(7). С. 15 – 22.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-15-22

Please cite this article as:

Chykunskaya V. M., Shcherbina L. A., Budkute I. A., Ustinau K. Y., Bondarenko V. A. Preparation of a fiber-forming tercopolymer of acrylonitrile, methyl acrylate and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid in dimethylformamide and dimethyl sulfoxide. *Industrial processes and Technologies*, 2022, vol. 2, no. 5(7), pp. 15 – 22.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-15-22

Сорбция радионуклидов стронция и цезия из водных сред полимерными сорбентами

А. Ю. Кузнецов^{*,1}, С. С. Янченко^{**}, А. А. Лысенко^{*}

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

*** «Центр по ядерной и радиационной безопасности» МЧС Республики Беларусь,
Минск, Республика Беларусь*

Аннотация

Изучена кинетика сорбции радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs из водных сред пористыми пленочными полимерными сорбентами на основе сверхвысокомолекулярного полимера, наполненного дисперсными сорбентами — ферритом стронция, ферроцианидом никеля и цеолитом Na-A, а также сорбентом сравнения катионитом КУ-2-8. Показано увеличение эффективности сорбции радионуклидов сорбентами, содержащими феррит стронция и цеолит Na-A, на порядок и сорбентами, содержащими ферроцианид никеля, на 3 порядка, по сравнению с катионитом КУ-2-8.

Ключевые слова

Пористые полимерные сорбенты, радионуклиды, стронций-90, цезий-137, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, ферроцианид никеля, феррит стронция, цеолит Na-A.

Введение

Техногенные радионуклиды в наибольшей степени определяют потенциальную опасность жидкостей, содержащих радиоактивные отходы (ЖСРО), образующихся и накапливающихся на предприятиях ядерного топливного цикла, к числу которых относятся атомные электростанции и радиохимические производства по переработке (регенерации) отработавшего ядерного топлива.

Переработка ЖСРО с использованием осадительных технологий или методом цементирования является весьма дорогостоящим и трудоемким процессом. Одним из путей решения рассматриваемой проблемы может быть очистка радиоактивно

загрязненных водных сред с использованием селективных сорбентов. Целесообразным является внесение сорбирующего материала непосредственно в очищаемую среду, например внесение плавающего сорбента в емкости с ЖСРО или в водоемы, в которых находится радиоактивно загрязненная вода. Последняя ситуация может возникнуть, например, в случае радиационной аварии и при несанкционированном поступлении радионуклидов в водоем [1].

Использование сорбентов, селективных к долгоживущим радионуклидам, позволяет в значительной мере решить многие вопросы обращения с ЖСРО [2, 3, 4]. Для очистки ЖСРО от радионуклидов

¹ Для переписки:

Email: aky3@yandex.ru

цезия, стронция, кобальта и трансураниевых элементов используются различные типы селективных сорбентов. Это могут быть неорганические сорбенты, фитосорбенты, металлы, оксиды металлов, ионообменные смолы и волокна [1-3, 6-10]. При этом некоторые селективные сорбенты обеспечивают очистку отдельных типов жидкостей эффективней ионообменных смол в десятки и сотни раз [5]. Однако селективность тех или иных сорбентов в значительной степени зависит от химического состава ЖСРО. Присутствие солевых примесей в жидкостях значительно снижает эффективность применения селективных сорбентов, а в некоторых случаях делает очистку практически невозможной. При этом, если удаление радионуклидов цезия из высокосолёных растворов достаточно эффективно можно провести целым набором различных сорбентов [1, 6, 7, 8], то удаление стронция из растворов с высоким содержанием солей жесткости до сих пор остается нерешенной проблемой [9]. Практически те же вопросы возникают и при удалении из ЖСРО радионуклидов цезия и стронция в присутствии ионов натрия [10].

Наиболее часто для сорбции радионуклидов цезия и стронция из водных сред применяют синтетические ионообменные смолы, кроме того, в литературе описаны результаты использования в качестве сорбентов природных или синтетических алюмосиликатов, углей и ферроцианидов [2-10].

К сожалению, многие неорганические сорбенты недостаточно механически устойчивы, их сложно использовать в динамических условиях в сорбционных колонках. Кроме того, происходит разрушение цеолитов при использовании их в качестве гранулированных частиц. Неорганические сорбенты тяжелее воды и их сложно извлекать из очищаемых водных

сред. Также так называемые гибридные сорбенты-композиты, состоящие из органических и неорганических компонентов, радиационно неустойчивы, что и описано в ряде исследований [2, 5, 11]. Учитывая все вышесказанное, целесообразно использовать не «чистый» сорбент, а композиционный материал, где пористая матрица будет с одной стороны удерживать дисперсный сорбент-наполнитель, а с другой обеспечивать доступ сорбата к сорбенту-наполнителю.

Материалы, объекты и методы исследования

Нами получены композиционные материалы для сорбции радионуклидов из водных сред по методу гель-технологии, которая позволяет создавать пористые высоконаполненные пленочные материалы. В работе в качестве матрицы использован СВМПЭ с молекулярной массой $4 \cdot 10^6$ г/моль, в качестве растворителя парафин твердый с количеством атомов углерода от 24 до 40. В качестве наполнителей использовались цеолит Na-A (Ц), феррит стронция (ФС) и ферроцианид никеля (ФЦН). Получение композиционного материала можно условно разделить на несколько стадий. Первая стадия — набухание полимера в растворителе при 80°C , затем растворение при температуре от 140°C до 160°C . Далее наполнитель загружали порциями в гомогенный раствор СВМПЭ при температуре 160°C . Частицы предварительно не прогревали. После этого производили формование пленки. В процессе охлаждения полученного раствора наступает разделение на фазы и образуется гель. Третьей, заключительной стадией гель-технологии, в результате которой образуется ксерогель, является удаление растворителя из исходного геля путем экстракции гептаном при $70-75^\circ\text{C}$. Затем экстрагированные пленки сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Эффективность очистки воды от радионуклидов стронция-90 оценивали по извлечению этого радионуклида разработанными сорбентами с разной степенью наполнения ферритом стронция и сорбентом сравнения. Рабочий раствор содержал 1 моль/л хлорида натрия с удельной активностью радионуклидов ^{90}Sr на уровне $(5-7) \cdot 10^5$ Бк/л. В качестве сорбента сравнения использовали широко применяемый в практике водоочистки катионит КУ-2-8 в натриевой форме.

В герметично закрывающиеся стеклянные бюксы вносили по 50 см³ указанных растворов и по 50 мг сорбентов. Сорбцию осуществляли при периодическом перемешивании (один раз в 12–14 часов). По истечении 1, 3, 7, 14 и 30 суток отбирали пробы раствора для радиометрического определения активности раствора — содержания радионуклидов в растворе.

Изменение активности проводили с применением гамма-спектрометрической установки с Ge(Li)-детектором объемом 100 см³ путем измерения интенсивности гамма-линии 661 кэВ, характерной для распада данного радионуклида.

По найденным значениям активности исходного ($I_{\text{исх}}$) и равновесного ($I_{\text{кон}}$) растворов рассчитывали коэффициент распределения радионуклидов (K_d , см³/г) по формуле:

$$K_d = \frac{(I_{\text{исх}} - I_{\text{кон}}) V}{I_{\text{кон}} m},$$

где $I_{\text{исх}}$ — удельная объемная активность исходного раствора, Бк/л; $I_{\text{кон}}$ — удельная объемная активность раствора в момент взятия пробы, Бк/л; V — объем раствора, см³; m — масса сорбента, контактирующая с раствором, г.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов по сорбции радионуклидов ^{90}Sr представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Изменение радиационной активности растворов, содержащих радионуклиды ^{90}Sr , при его сорбции композиционными сорбентами на основе феррита стронция и смолой КУ-2-8

Сорбент	Коэффициент распределения радионуклидов ^{90}Sr (см ³ /г) при разном времени контакта сорбента с раствором, сут				
	1	3	7	14	30
СВМПЭ — 10% ФС	2.6×10^1	8.9×10^1	2.6×10^2	3.2×10^2	3.5×10^2
СВМПЭ — 50% ФС	5.1×10^1	1.9×10^2	2.9×10^2	4.3×10^2	4.3×10^2
СВМПЭ — 70% ФС	6.1×10^1	3.8×10^2	5.5×10^2	7.7×10^2	7.9×10^2
СВМПЭ — 90% ФС	5.0×10^1	4.5×10^2	7.5×10^2	8.8×10^2	8.9×10^2
Катионит КУ-2-8	2.8×10^1	5.1×10^1	7.1×10^1	8.6×10^1	9.6×10^1

В ходе эксперимента установлено, что пленки, содержащие 70 и 90 % феррита стронция, сорбируют радионуклиды стронция-90 в два раза эффективнее, чем образец сравнения — синтетическая ионообменная смола. Положительным моментом является и то, что эти композиты способны работать, покрывая очищаемые поверхности, тем самым экранируя загрязненные водоемы от окружающей среды и эффективно извлекая радионуклиды, так как содержат открытые и закрытые поры мезо- и макроразмера [12], обеспечивающие положительную плавучесть пленок.

Также известно, что некоторые алюмосиликаты, а также ферроцианиды, имеют высокую сорбционную способность не только к радионуклиду стронция-90, но и к другим радионуклидам [6]. В качестве сорбентов использовали наполненные

пористые пленки СВМПЭ, содержащие ферроцианид никеля и цеолит Na-A с разной степенью наполнения.

Результаты экспериментов по сорбции радионуклидов стронция-90 приведены в таблице 2.

Результаты экспериментов по сорбции радионуклидов цезия-137 приведены в таблице 3.

Таблица 2 — Изменение радиационной активности растворов, содержащих радионуклиды ^{90}Sr , при его сорбции композиционными сорбентами на основе *ферроцианида никеля и цеолита Na-A* и смолой КУ-2-8

Сорбент	Коэффициент распределения радионуклидов ^{90}Sr ($\text{см}^3 / \text{г}$) при разном времени контакта сорбента с раствором, сут				
	1	3	7	14	30
СВМПЭ — 10% ФЦН	7.9×10^2	1.7×10^3	3.6×10^3	8.1×10^3	8.2×10^3
СВМПЭ — 30% ФЦН	8.7×10^2	5.3×10^3	1.3×10^4	2.0×10^4	2.1×10^4
СВМПЭ — 50% ФЦН	9.4×10^2	8.2×10^3	2.3×10^4	2.9×10^4	3.1×10^4
СВМПЭ — 70% ФЦН	1.2×10^3	9.5×10^3	2.6×10^4	3.1×10^4	3.2×10^4
СВМПЭ — 10% Ц	1.9×10^1	2.7×10^1	3.6×10^1	8.1×10^1	8.1×10^1
СВМПЭ — 30% Ц	8.7×10^1	5.3×10^1	1.3×10^2	2.0×10^2	2.2×10^2
СВМПЭ — 50% Ц	9.4×10^1	8.2×10^1	2.3×10^2	4.4×10^2	4.6×10^2
СВМПЭ — 70% Ц	1.2×10^1	9.5×10^1	2.6×10^2	5.0×10^2	5.2×10^2
Катионит КУ-2-8	2.8×10^1	5.1×10^1	7.1×10^1	8.6×10^1	9.6×10^1

Таблица 3 — Изменение радиационной активности растворов, содержащих радионуклиды ^{137}Cs , при его сорбции композиционными сорбентами на основе *ферроцианида никеля и цеолита* и смолой КУ-2-8

Сорбент	Коэффициент распределения радионуклидов ^{137}Cs ($\text{см}^3 / \text{г}$) при времени контакта сорбента с раствором, сут				
	1	3	7	14	30
СВМПЭ — 10% ФЦН	9.2×10^2	2.4×10^3	5.8×10^3	8.1×10^3	1.2×10^4
СВМПЭ — 30% ФЦН	9.7×10^2	9.1×10^3	1.1×10^4	1.9×10^4	2.1×10^4
СВМПЭ — 50% ФЦН	9.2×10^2	7.3×10^3	3.6×10^4	4.3×10^4	4.9×10^4
СВМПЭ — 70% ФЦН	1.6×10^3	9.2×10^3	3.8×10^4	4.8×10^4	5.2×10^4
СВМПЭ — 10% Ц	5.2×10^1	4.3×10^1	5.5×10^1	7.8×10^1	8.1×10^1
СВМПЭ — 30% Ц	6.3×10^1	4.6×10^1	1.1×10^2	1.9×10^2	2.2×10^2
СВМПЭ — 50% Ц	7.5×10^1	9.3×10^1	1.4×10^2	2.5×10^2	2.7×10^2
СВМПЭ — 70% Ц	4.7×10^1	8.6×10^1	1.2×10^2	2.1×10^2	2.6×10^2
Катионит КУ-2-8	3.2×10^1	4.9×10^1	7.0×10^1	8.2×10^1	8.3×10^1

Выводы и рекомендации

1. В результате проведенных исследований показана высокая селективность сорбента, содержащего частицы ферроцианида никеля, к радионуклидам цезия-137 и стронция-90 (таблицы 2 и 3).

2. Полученные пленочные материалы, наполненные цеолитом, сорбируют ^{137}Cs , ^{90}Sr на порядок выше, чем обычно применяемая для этих целей смола КУ-2-8, а композиты, наполненные ферроцианидом никеля, на 4 порядка выше.

Такие сорбенты могут быть рекомендованы как для обработки радиоактивных водных сред в емкостях хранения жидких радиоактивных отходов, так и в процессе эксплуатации энергетических установок для концентрирования радионуклидов из технологических вод реактора. Кроме того, сам сорбент выполнен в виде тонкой высоконаполненной пористой пленки (толщина пленок составляет от 20 до 32 мкм), что увеличивает кинетику сорбции радионуклидов. Выход на равновесное содержание радионуклидов наступает примерно через 14 суток.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Савкин А. Е., Дмитриев С. А., Лифанов Ф. А. и др. Возможность применения сорбционного метода для очистки жидких радиоактивных отходов АЭС. *Радиохимия*, 1999, т. 41, № 2, с. 172–176.
- [2]. Милютин В. В., Некрасова Н. А., Козлитин Е. А. Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии. *Труды Кольского научного центра РАН*, 2015, № 5, с. 418–421.
- [3]. Савкин А. Е. Переработка кубовых остатков АЭС с использованием селективных сорбентов: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук, М., 1999, 24 с.
- [4]. Корчагин Ю. П. Исследование и применение селективных неорганических сорбентов для совершенствования систем переработки жидких радиоактивных отходов АЭС: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. М., 1999. 24 с.
- [5]. Шарыгин Л. М., Моисеев В. Е., Пышкин В. П., Нежков П. Ф., Кузьмина Р. В., Галкин В. М., Брагин В. Б., Цех А. Р. Дезактивация низкоактивных стоков АЭС селективными неорганическими сорбентами. *Атомная энергия*, 1987, т. 62, № 1. с. 31–33.
- [6]. Пан Л. С., Бахирева О. И., Балабенко Е. А., Аншкенис А. И., Вольхин В. В. Синтез биосорбентов на основе морских водорослей для извлечения цезия из водных сред. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология*, 2010, № 11, с. 143–149.
- [7]. Спасюк С. Д., Корнейков Р. И. Сорбционное извлечение катионов металлов из водных сред гидрофосфатами оксититана(IV) различного состава. *Труды Кольского научного центра РАН*, 2017, № 5, с. 191–198.
- [8]. Зеленин П. Г., Тюпина Е. А., Милютин В. В. Синтез и сорбционные свойства мелкодисперсных ферроцианидных сорбентов. *Успехи в химии и химической технологии*, 2017, т. 31, № 10, с. 7–9.
- [9]. Милютин В. В., Гелис В. М., Пензин Р. А. Сорбционно-селективные характеристики неорганических сорбентов и ионообменных смол по отношению к цезию и стронцию. *Радиохимия*, 1993, т. 35, № 3, с. 76–78.
- [10]. Рыженьков А. П., Егоров Ю. В. Сорбция стронция-90 из пресных вод в процессе сульфатного модифицирования манганита бария. *Радиохимия*, 1995, т. 37, вып. 6, с. 549–553.

[11]. Мясоедова Г. В., Никашина В. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред. *Российский химический журнал*, 2006, № 5, с. 55–63

[12]. Кузнецов А. Ю. Получение и исследование свойств дисперснонаполненных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук, С-Пб., 2022, 16 с.

Кузнецов Андрей Юрьевич — канд. техн. наук, доцент, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

Янченко Святослав Степанович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник государственного научного технического учреждения «Центр по ядерной и радиационной безопасности» МЧС Республики Беларусь (Республика Беларусь, 220067, Минск, ул. Шпилевского, д. 59-7Н).

Лысенко Александр Александрович — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

Sorption of strontium and cesium radionuclides from aqueous solutions with polymer sorbents

A. Yu. Kuznetsov^{*,1}, S. S. Yanchenko^{**}, A. A. Lysenko^{*}

^{*} Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
Saint Petersburg, Russia

^{**} «Center for Nuclear and Radiation Safety» of the Ministry of Emergencies of the
Republic of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Abstract

The kinetics of ^{90}Sr and ^{137}Cs radionuclide sorption from aqueous media by porous film polymeric sorbents based on ultra-high molecular weight polyethylene filled with disperse sorbents — strontium ferrite, nickel ferricyanide and Na-A zeolite and also ion-exchange sorbent KU-2-8 cationic exchange resin was studied. An increase in the efficiency of radionuclide sorption by sorbents containing strontium ferrite and Na-A zeolite exceeds by one order of magnitude and by sorbents containing nickel ferricyanide exceeds by 3 orders of magnitude as compared adsorption activity KU-2-8 cationic exchange resin was shown.

Keywords

Porous polymeric sorbents, radionuclides, strontium-90, cesium-137, ultra-high molecular weight polyethylene, nickel ferrocyanide, strontium ferrite, Na-A zeolite.

REFERENCES

- [1]. Savkin A. E., Dmitriev S. A., Lifanov F. A. et al. Vozmozhnost' primeneniya sorbcionnogo metoda dlya oчитки zhidkih radioaktivnyh othodov AES [Possibility of Application of the Sorption Method for Liquid Radioactive Waste Treatment], *Radiohimiya* [Radiochemistry], 1999, vol. 41, No.2, pp. 172–176. (In Russ.)
- [2]. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Kozlitin E. A. Selektivnye neorganicheskie sorbenty v sovremennoj prikladnoj radiohimii [Selective inorganic sorbents in modern applied radiochemistry]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2015, No. 5, pp. 418–421. (In Russ.)
- [3]. Savkin A. E. Pererabotka kubovyh ostatkov AES s ispol'zovaniem selektivnyh sorbentov [Processing of Nuclear Power Plant Waste Cube Residues Using Selective Sorbents]: Avtoref. dis. na soiskanie uchenoj stepeni kand. tekhn. nauk [Ph.D. in Technical Sciences], Moscow, 1999, 24 p. (In Russ.)
- [4]. Korchagin Yu. P. Issledovanie i primeneniye selektivnyh neorganicheskikh sorbentov dlya sovershenstvovaniya sistem pererabotki zhidkih radioaktivnyh othodov AES [Research and Application of Selective

¹ Corresponding author:
Email: aky3@yandex.ru

Inorganic Sorbents to Improve Liquid Radioactive Waste Treatment Systems at NPPs]: Avtoref. dis. na soiskanie uchenoj stepeni kand. tekhn. nauk [Ph.D. in Technical Sciences], Moscow, 1999, 24 p. (In Russ.)

[5]. Sharygin L. M., Moiseev V. E., Pyshkin V. P., Nezhkov P. F., Kuzmina R. V., Galkin V. M., Bragin V. B., Tsekh A. R. Dezaktivaciya nizkoaktivnyh stokov AES selektivnymi neorganicheskimi sorbentami [Decontamination of NPP Low Level Waste by Selective Inorganic Sorbents]. *Atomnaya energiya* [Atomic Energy], 1987, vol. 62, pp. 31–33. (In Russ.)

[6]. Pan L. S., Bakhireva O. I., Balabenko E. A., Anshkenis A. I., Volkhin V. V. Sintez biosorbentov na osnove morskikh vodoroslej dlya izvlecheniya ceziya iz vodnyh sred [Synthesis of biosorbents based on seaweed for cesium extraction from aqueous media]. *Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Himicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya* [Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Chemical Technology and Biotechnology Publ.], 2010, No. 11, pp. 143–149. (In Russ.)

[7]. Spasyuk S. D., Kornejko R. I. Sorbcionnoe izvlechenie kationov metallov iz vodnyh sred gidrofosfatami oksotitana(IV) razlichnogo sostava. [Sorption dilution of metal cations from water waters with hydroxathitane (IV) hydrophosphates of separated composition] *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Work of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences Publ.], 2017, № 5, pp. 191–198. (In Russ.)

[8]. Zelenin P. G., Tyupina E. A., and Milyutin V. V. Sintez i sorbcionnye svojstva melkodispersnyh ferrocianidnyh sorbentov

[Synthesis and sorption properties of finely dispersed ferrocyanide sorbents]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology Publ.], 2017, vol. 31, No. 10, pp. 7–9. (In Russ.)

[9]. Milyutin V. V., Gelis V. M., Penzin R. A. Sorbcionno-selektivnye harakteristiki neorganicheskikh sorbentov i ionoobmennyh smol po otnosheniyu k ceziyu i stronciyu [Sorption-selective characteristics of inorganic sorbents and ion-exchange resins in relation to cesium and strontium]. *Radiohimiya* [Radiochemistry], 1993, vol. 35, № 3, pp. 76–78. (In Russ.)

[10]. Ryzhenkov A. P., Egorov Yu. V. Sorbciya stronciya-90 iz presnyh vod v processe sul'fatnogo modificirovaniya manganita bariya [Sorption of strontium-90 from fresh water during sulfate modification of barium manganite]. *Radiohimiya* [Radiochemistry], 1995, vol. 37, is. 6, pp. 549–553. (In Russ.)

[11]. Myasoedova G. V., Nikashina V. A. Sorbcionnye materialy dlya izvlecheniya radionuklidov iz vodnyh sred [Sorption materials for extracting radionuclides from aqueous media]. *Rossijskij himicheskij zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2006, № 5, pp. 55–63. (In Russ.)

[12]. Kuznetsov A. Yu. Poluchenie i issledovanie svojstv dispersnonapolnennykh kompozicionnykh materialov na osnove sverhвысокотекучего полиэтилена [Preparation and study of the properties of dispersion-filled composite materials based on ultra-high molecular weight polyethylene]: Avtoref. dis. na soiskanie uchenoj stepeni kand. tekhn. nauk [Ph.D. in Technical Sciences], Saint-Petersburg, 2022, 16 p. (In Russ.)

Kuznetsov A. Yu. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department Nanostructural, fiber- and composite materials, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Bolshaya Morskaya st., 18, Saint-Petersburg, 191186, Russian Federation).

Yanchenko S. S. — Cand. Sc. (Phys. and Math.), Senior Researcher, State Scientific Technical Institution «Center for Nuclear and Radiation Safety», Ministry of Emergency Situations of the Republic of Belarus (Shpilevsky st., 59-7N, Minsk, 220067, Republic of Belarus).

Lysenko A. A. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Department Nanostructural, fiber- and composite materials, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Bolshaya Morskaya st., 18, Saint-Petersburg, 191186, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Сорбция радионуклидов стронция и цезия из водных сред полимерными сорбентами / А. Ю. Кузнецов, С. С. Янченко, А. А. Лысенко // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 5(7). С. 23 – 31.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-23-31

Please cite this article as:

Kuznetsov A. Y., Yanchenko S. S., Lysenko A. A. Sorption of strontium and cesium radionuclides from aqueous solutions with polymer sorbents. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2, no. 5(7), pp. 23 – 31.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-23-31

УДК 677.494.745.32

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-32-43

Влияние кислотного сомономера в структуре
поли[акрилонитрил–со–метилакрилат–со–итаконовая кислота]
на морфологические особенности полиакрилонитрильных волокон

И. С. Городнякова^{*}, Н. В. Пчелова^{*,1}, И. А. Будкуте^{*}, Л. А. Щербина^{*},
А. М. Бритов^{**}

^{*} Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий,
Могилев, Республика Беларусь

^{**} Завод «Полимир» ОАО «Нафтан», Новополоцк, Республика Беларусь

Аннотация

С целью исследования влияния первичной структуры волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила и условий формования волокон, получаемых из растворов в диметилформамиде, на их профиль, путем гомофазного свободно-радикального синтеза получены модельные образцы терсополимеров акрилонитрила, метилакрилата и итаконовой кислоты при варьировании содержания в исходной реакционной смеси кислотного сомономера от 0 до 2 % (от массы мономеров). На основе полученных терсополимеров подготовлены прядильные растворы в диметилформамиде и сформованы модельные волокна с использованием осадительных ванн, содержащих растворитель в количестве 0 и 55 % (масс.), при температуре 15 °С с использованием фильер с круглыми каналами отверстий. Отмечено влияние содержания кислотного сомономера в реакционной среде при синтезе волокнообразующего терсополимера и состава осадительной ванны на структурно-морфологические особенности полученных волокон.

Ключевые слова

Акрилонитрил, метилакрилат, итаконовая кислота, терсополимер, диметилформамид, формование, волокно.

Введение

В процессе производства полиакрилонитрильных (ПАН) волокон с целью придания им окрашиваемости или других специальных свойств в сополимеры, содержащие около 85–97 % (масс.) акрилонитрила (АН) и 3–15 % (масс.) сложноэфирного сомономера, часто вводят третий, ионогенный сомономер с кислотными или

основными свойствами в количестве около 1–1,5 % (масс.). В качестве ионогенных сомономеров предлагается использовать 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоту (АМПС), акриловую, итаконовую (ИтК), аллилсульфоновую кислоты, п-стиролсульфокислоту, 3-винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин и др. [1–3].

¹ Для переписки:

Email: htums@tut.by

С целью расширения ассортимента волокнистых материалов текстильного ассортимента и создания прекурсоров материалов специального назначения, а также для разработки путей повышения экономической эффективности и сырьевой «независимости» завод «Полимир» ОАО «Нафтан» рассматривает вопрос о возможности замены АМПС на ИтК при производстве волокна марки нитрон Д по диметилформамидному методу. В настоящее время на данном предприятии реализован технологический процесс производства ПАН волокна на основе [АН (91 % (масс.))–со–метилакрилат (МА) (8 % (масс.))–со–АМПС (1 % (масс.))].

Несмотря на неоспоримость того факта, что растворитель и первичная структура волокнообразующего терсополимера могут оказывать существенное влияние на формирование структуры и профиля формируемых волокон, практически отсутствует объективная информация о том, какие изменения структурно-морфологических свойств волокон будут происходить при замене одного кислотного сомономера на другой, а также при изменении его содержания в сополимере в условиях использования любого из технологически приемлемых растворителей. В частности, анализ имеющейся в открытых источниках научно-технической информации не позволил обнаружить материалы, позволяющие ответить на вопросы, каково должно быть оптимальное содержание ИтК в сополимере для обеспечения заданных потребительских свойств, какие режимы более целесообразны для формирования волокнистых материалов на основе конкретных волокнообразующих сополимеров.

Материалы и методы решения задач, принятые допущения

С целью определения оптимального содержания ИтК в реакционной смеси при получении волокнообразующего поли[АН–со–МА–со–ИтК] проведена серия синтезов данных терсополимеров АН, в ходе которых варьировалось количество ИтК от 0 до 2 % (от массы мономеров) за счет изменения доли МА в исходной мономерной смеси. При этом содержание АН в реакционной смеси составляло 91 % (от массы мономеров), а общее содержание мономеров в реакционной смеси (РС) было 35 %. Остальные параметры синтеза соответствовали принятым в производственных условиях. Фактическое содержание кислотного сомономера в модельных сополимерах, по сравнению с его количеством в РС, определяли методом крашения [4].

В ходе проведения работы на основе синтезированных сополимеров были приготовлены прядильные растворы, которые гомогенизировали, фильтровали и обезвоздушивали. Формование модельных образцов ПАН волокон из прядильных растворов осуществляли «мокрым» методом с использованием лабораторной стендовой установки [5].

Схема и порядок работы на лабораторной стендовой установке для получения волокон «мокрым» способом изложены [5–9]. При формировании модельных образцов ПАН гель-волокон варьировали содержание диметилформамида (ДМФ) в осадительной ванне (дистиллированная вода и 55 % (масс.) водный раствор ДМФ). При этом температура осадительной ванны составляла 15 °С; количество отверстий в фильтре — 120 шт.; ванна плаستيфикационного вытягивания представляла собой воду с температурой 95.5 °С;

кратность пластификационного вытягивания была равна 5.

Свежесформованные при различных режимах модельные гель-волокна промывали на перфорированной бобине периодическим способом при комнатной температуре и гидромодуле ванны не менее 100. Количество промывок составляло не менее 5. Каждая промывка длилась не менее 1 ч. Промывку вели до остаточного содержания растворителя в волокне не более 0.1 % (масс.). Остаточное содержание растворителя в гель-волокне оценивали путем экстракции из него ДМФ в кипящей воде [4] и последующим его определением по методу Кьельдаля [10].

Для изучения структурно-морфологических особенностей волокон после сушки до постоянной массы при температуре 20–25 °С жгутик волокна складывали вдвое (не перекручивая), погружали в массу малоусадочного клея для увеличения компактности филаментов в жгутике и оставляли его на полиэтиленовой подложке до полного высыхания (не менее 40–50 минут). Далее на стекло наносили слой термокля, на который укладывали проклеенный образец волокна, а затем сверху наносили второй слой термокля и оставляли образец до полного отверждения (примерно на 10 минут). С помощью микротомы перпендикулярно направлению филаментов делали срез волокна. Полученный срез изучали в поляризованном свете с использованием микроскопа Nikon Eclipse E200.

Исследование продольного вида гель-волокон, отобранных на выходе из осадительной ванны, проводили в дистиллированной воде с использованием того же микроскопа.

Результаты

Зависимость фактического значения содержания кислотного сомономера в

модельных сополимерах, в сравнении с его количеством в РС, представлена на рисунке 1.

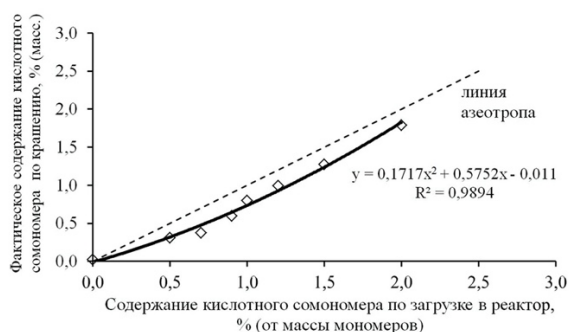
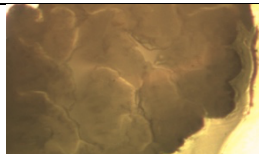
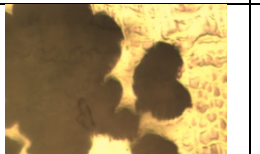
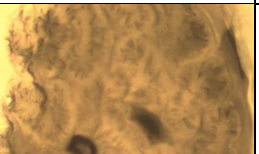
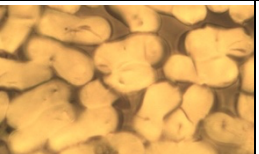
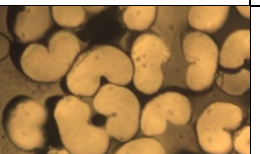
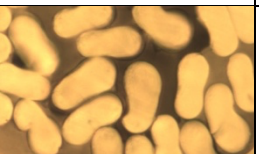
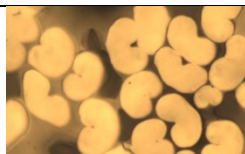
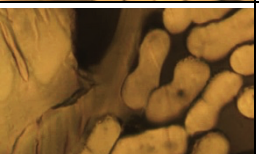
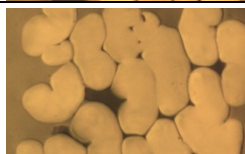
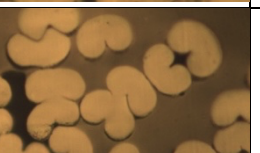
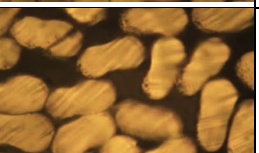
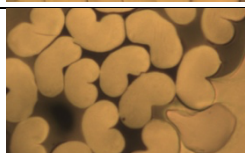
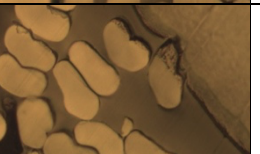
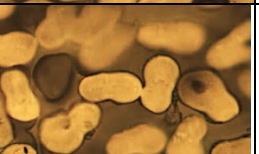
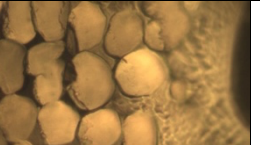
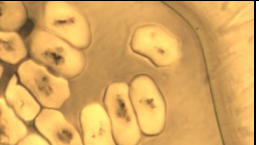
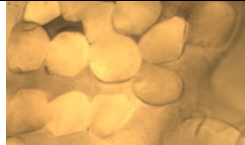


Рисунок 1 — Зависимость фактического содержания кислотного сомономера в модельных образцах поли[АН-со-МА-со-ИтК] от его содержания в исходной реакционной смеси

Можно отметить, что доля вступившей в реакцию сополимеризации ИтК при синтезе в ДМФ меньше ее доли в исходной реакционной смеси. Это можно объяснить более низкой относительной реакционной способностью ИтК по сравнению с другими мономерами (АН и МА).

В таблице 1 приведены фотографии поперечных срезов модельных образцов волокон, сформированных в воде, а также в осадительной ванне, представляющей собой 55 % водный раствор ДМФ. На микрофотографиях можно отметить различия в структуре срезов, выполненных без использования и с использованием иммерсионной жидкости (глицерина). Эти различия вызваны тем, что поры, размер которых сопоставим с длиной волны падающего света, заполняются иммерсионной жидкостью и в значительно меньшей степени рассеивают видимое электромагнитное излучение. Из данных, представленных в таблице 1, можно также проследить, как в зависимости от условий получения волокон профили их срезов изменяются от округлого до гантелеобразного или бобо-видного.

Таблица 1 — Поперечные срезы волокон на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК], сформованных в воду и 55 % водный раствор ДМФ при температуре 15 °С

С _{ИтК} , %* (С _{ИтК} , %)**	Результаты микроскопирования			
	без иммерсионной жидкости		в глицерине	
	состав осадительной ванны			
	вода	55 % раствор ДМФ	вода	55 % раствор ДМФ
1	2	3	4	5
0 (0)				
0,31 (0.5)				
0.37 (0.7)				
0.60 (0.9)				
0.79 (1.0)				
1.0 (1.2)				
1.79 (2.0)				

* С_{ИтК}, % — содержание ИтК в поли[АН-со-МА-со-ИтК], % (масс.);

** С_{ИтК}, % — содержание ИтК в реакционной смеси, % (от массы мономеров).

Исследование морфологии волокон на основе сополимера АН и МА, не содержащих в первичной структуре ИтК и сформованных в водную осадительную ванну, не содержащую растворителя, показало,

что в этом случае формируются волокна с «неправильной» геометрией поперечного сечения (амебообразная структура) и с развитой внутренней и внешней поверхностью. При этом вся внутренняя структура

волокна представляет собой систему мелких и крупных пор. При микроскопировании с использованием иммерсионной жидкости мелкие поры визуально маскируются, в то время как становится отчетливо видным распределение крупных пор. Крупные поры волокон, сформованных в воду из поли[АН-со-МА], распределяются по «секторам» наподобие распределения «зерен» в структуре граната.

При формировании в осадительную ванну, представляющую собой 55 % водный раствор ДМФ, волокна на основе поли[АН-со-МА] приобретают искаженный бобовидный поперечный срез. Поверхность таких волокон имеет значительные шероховатости и неровности, по-видимому, переходящие во внутренние крупные поры, которые распределены, главным образом, у поверхности филаментов.

Исследование поперечных срезов волокон на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК], содержащих в первичной структуре 0.31 % (масс.) ИтК и сформованных в воду при температуре 15 °С, показало меньшую активность формирования внутренних пустот в волокнах на основе данного сополимера. Это также отмечается на продольных видах гель-волокон, отобранных на выходе из осадительной ванны (таблица 2).

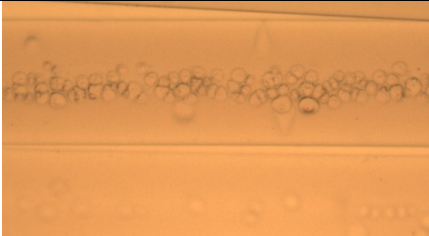
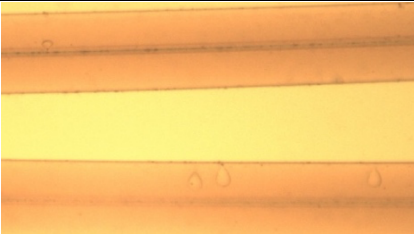
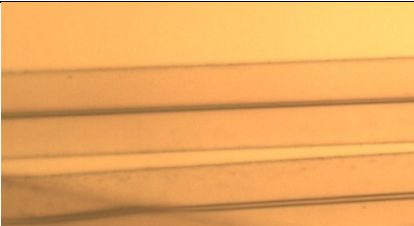
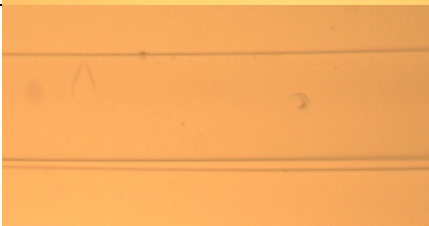
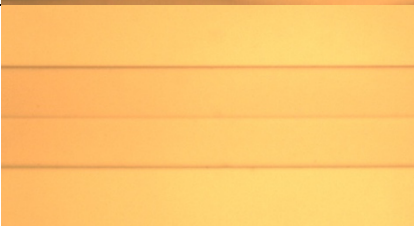
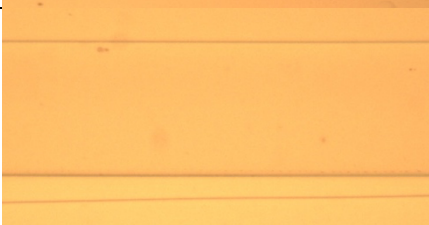
При содержании ИтК в сополимере 0.37 % (масс.) внутренние пустоты практически отсутствуют и на продольных видах (таблица 2), и на поперечных срезах (таблица 1). При этом, при использовании 55 % водного раствора ДМФ в качестве

осадительной ванны, формирования внутренних пустот в волокнах, сформованных на основе сополимеров, синтезированных в присутствии 0.5 и 0.7 % (от массы мономеров) ИтК в РС, практически не отмечается.

Что касается профиля поперечного среза волокон, то, как правило, для волокон, формуемых в промышленных условиях на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС] по диметилформамидному способу, характерна бобовидная форма поперечного среза. Данный эксперимент показал, что при использовании в качестве волокнообразующего сополимера поли[АН-со-МА-со-ИтК] с использованием в качестве осадителя воды формируются волокна овальной вытянутой формы с перетяжкой в центральной части. Как правило, такую форму называют гантелевидной, или «собачья кость». С повышением содержания ИтК в мономерной смеси форма поперечного среза постепенно скругляется.

При использовании 55 % водного раствора ДМФ в качестве осадительной ванны при формировании волокон на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК] образуются волокна с классической бобовидной формой поперечного среза. С повышением содержания ИтК в сополимере от 0.31 до 1.0 % (масс.) «боб» постепенно «разворачивается». При этом переход от бобовидной к максимально округлой форме поперечного среза наблюдается при повышении содержания ИтК в сополимере от 0.31 до 1.79 % (масс.).

Таблица 2 — Продольные виды гель-волокон на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК], сформованных при температуре 15 °С и отобранных на выходе из осадительной ванны (до стадии пластификационного вытягивания)

С _{ИтК} , %* (** С _{ИтК} , %)	Состав осадительной ванны	
	вода	55 % водный раствор ДМФ
0.31 (0.5)		
0.37 (0.7)		
0.60 (0.9)		
0.79 (1.0)		
1.0 (1.2)		

* С_{ИтК}, % – содержание ИтК в поли[АН-со-МА-со-ИтК], % (масс.);

** С_{ИтК}, % – содержание ИтК в реакционной смеси, % (от массы мономеров).

При содержании в первичной структуре поли[АН-со-МА-со-ИтК] звеньев ИтК в количестве 1.79 % (масс.) формируется достаточно пластичная структура гель-волокон, в результате чего их срез имеет многогранную форму «зерен» граната, формирующуюся, вероятно, под

влиянием межфиламентного сдавливания. Внутренняя структура таких волокон достаточно плотная и, по-видимому, не содержит микронеоднородностей, которые могли бы маскироваться иммерсионной жидкостью. Тем не менее, сухие волокна на основе данного сополимера,

сформованные в воду, имеют 1–2 отчетливо видимые микропустоты, которые формируются вблизи центра волокна.

Характерным следствием замены воды как осадительной ванны на 55 % водный раствор ДМФ является полное отсутствие в волокнах на основе поли[АН–со–МА–со–ИтК] крупных пор и других пустот. Наличие видимой в оптический микроскоп «оболочки» можно отметить, главным образом, на поперечных срезах волокон, полученных из поли[АН–со–МА–со–ИтК] с минимальным содержанием ИтК.

Сопоставление микрофотографий, представленных в таблице 1, полученных без использования иммерсионной жидкости, и микрофотографий, выполненных с использованием иммерсионной жидкости (глицерина), показывает их высокую идентичность. Это позволяет констатировать, что полимерная структура волокон на основе поли[АН–со–МА–со–ИтК], формуемых по диметилформамидному методу, достаточно однородная и плотная, за исключением волокон, имеющих оптически видимую «оболочку».

Обсуждение полученных результатов

В целом эксперименты показали, что в отсутствие ионогенного сомономера в сополимере АН образуются волокна, характеризующиеся достаточно грубой и высокопористой структурой, что недопустимо при производстве волокон как текстильного, так и специального назначения.

При содержании в сополимере 1.28–1.79 % (масс.) ИтК в ходе нитеобразования наблюдалось большое количество склеек филаментов, что однозначно является браком и делает волокна непригодными для дальнейшей переработки.

В случае варьирования содержания ИтК в сополимерах в пределах от 0.31 до 1.0 % (масс.) при формировании волокон с использованием в качестве осадительных

ванн воды и 55 % водного раствора ДМФ с температурой 15°C формируются филаменты со структурой, обеспечивающей их пригодность для дальнейшей переработки.

При этом при формировании волокон на основе поли[АН–со–МА–со–ИтК], содержащего звенья ИтК в количестве 0.31 % (масс.), с использованием в качестве осадительной ванны воды, образуются филаменты, имеющие значительное количество крупных пор, дислоцирующихся ближе к геометрическому центру волокон. При содержании в терсополимере ИтК в количестве 0.37 % (масс.) в волокнах формируется небольшое количество единичных пор. При большем содержании ИтК (до 1.0 % (масс.)) поры в волокне практически отсутствуют.

При формировании волокон в 55 % водный раствор ДМФ и содержании ИтК в сополимере от 0.31 до 1.0 % (масс.) образования пор, видимых в оптический микроскоп, не установлено.

Дополнительный анализ структуры ПАН волокон на основе исследования их продольных видов также указывает на то, что при формировании в воде у волокон, содержащих незначительное количество ИтК, высока вероятность формирования различных по размеру неоднородностей, которые после пластификационного вытягивания видны как продольные поверхностные борозды. Сопоставление этих данных с результатами изучения поперечных срезов может говорить о том, что продольные борозды, по-видимому, сообщаются с внутренними пустотами.

Заключение

В результате выполнения работы получена экспериментальная информация, отсутствующая в открытых источниках и необходимая при прогнозировании структуры полиакрилонитрильных волокнистых материалов, формуемых по

диметилформамидному методу на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК].

Микроскопирование образцов модельных волокон позволило установить фактическое влияние композиционного состава поли[АН-со-МА-со-ИтК], а также состава осадительной ванны, на морфологическую структуру и профиль поперечного сечения полученных волокнистых материалов. Наиболее однородная структура характерна для волокон, полученных на основе сополимеров АН, МА и ИтК, синтезированных при содержании ИтК от 0.7 до 1.2 % (от массы мономеров). Использование в качестве осадительной ванны 55 % водного раствора ДМФ также повышает структурную однородность волокнистых материалов, по сравнению с образцами, сформованными в воду. При этом изменяется профиль поперечного сечения от гантелеобразного к бобовидному. Волокна с круглым срезом могут быть получены как в жестких, так и в мягких осадительных ваннах, однако внутренняя структура таких волокон принципиально различна.

На основе результатов данной работы можно сделать предварительные выводы о том, что оптимальное содержание ИтК при синтезе волокнообразующих сополимеров АН, МА и ИтК с позиции однородности структуры волокон на их основе должно находиться в диапазоне между 0.7 и 1.2 % (от массы мономеров в реакционной смеси).

В целом, в ходе выполнения работы, апробированы отдельные режимы процесса получения ПАН волокон на основе волокнообразующего терсополимера поли[АН-со-МА-со-ИтК]. При этом переход от использования АМПС к использованию ИтК в качестве кислотного сомономера может сулить ряд преимуществ, связанных с увеличением однородности структуры волокна. Это позволяет

ожидать улучшения структурно-механических свойств ПАН волокнистых материалов, а также рассматривать возможность использования нового ассортимента ПАН волокон в качестве прекурсора углеродных волокнистых материалов при соответствующей корректировке ряда параметров технологического процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Геллер Б. Э., Щербина Л. А. Кинетические и термодинамические аспекты модификации композиционного состава волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила. *Химические волокна*, 2002, № 4, с. 18–24.

DOI: 10.1023/A:1021088830345

[2]. Городнякова И. С., Чвириков П. В., Щербина Л. А. Влияние природы кислотных сомономеров на свойства прядильных растворов и волокон на основе терсополимеров акрилонитрила. *Материалы Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов»*. Минск, БГТУ, 2015, с. 465–468.

[3]. Щербина Л. А. Синтез и свойства сополимеров на основе акрилонитрила и 2-акриламид-2-метилпропансульфонокислоты. *Химические волокна*, 2020, № 6, с. 24–29.

[4]. Чеголя А. С., Кваша Н. М. Аналитический контроль производства синтетических волокон. Москва, Химия, 1982.

[5]. Городнякова И. С., Чвириков П. В., Щербина Л. А. Об опыте эксплуатации и модернизации стандовой прядильной установки МУЛ-1. *Материалы Международной научно-технической конференции*

семинара «Волокна и пленки 2011». Могилев, МГУП, 2011, с. 173–175.

[6]. Городнякова И. С., Щербина Л. А. Морфология волокон, получаемых из растворов промышленных волокнообразующих сополимеров акрилонитрила в апротонных и гидротропных растворителях. *Полимерные материалы и технологии*, 2019, Т. 5, № 2, с. 53–66.

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-2-53-66

[7]. Городнякова И. С., Щербина Л. А., Будкуте И. А. Влияние состава осадительной ванны на структуру и свойства волокна, получаемого мокрым методом из растворов поли[акрилонитрил-со-метилакрилат-со-2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты] в апротонных и гидротропном растворителях. *Полимерные материалы и технологии*, 2020, Т. 6, № 4, с. 42–57.

DOI: 10.32864/polymmattech-2020-6-4-42-57

[8]. Городнякова И. С., Щербина Л. А., Устинов К. Ю. О некоторых аспектах регулирования показателя «усадка» волокна на основе терсополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты. *Полимерные материалы и технологии*, 2017, Т. 3, № 4, с. 37–43.

[9]. Чвиров П. В., Городнякова И. С., Щербина Л. А. Исследование процесса получения полиакрилонитрильного волокна с повышенной прочностью. *Дизайн. Материалы. Технология* [Design. Materials. Technology], 2012, № 5 (25), с. 59–63.

[10]. Щербина Л. А. Ильичева Н. И., Геллер Б. Э. и др. Метод Кьельдаля [Kjeldahl method]. Минск, БГТУ, МГУП, 2007.

Городнякова Ирина Сергеевна — старший преподаватель, кафедра химической технологии высокомолекулярных соединений, Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий (Республика Беларусь, 212027, г. Могилёв, проспект Шмидта, 3).

Пчелова Наталья Владимировна — старший преподаватель, кафедра химической технологии высокомолекулярных соединений, Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий (Республика Беларусь, 212027, г. Могилёв, проспект Шмидта, 3).

Будкуте Ирина Александровна — канд. техн. наук, доцент, кафедра химической технологии высокомолекулярных соединений, Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий (Республика Беларусь, 212027, г. Могилёв, проспект Шмидта, 3).

Щербина Леонид Александрович — канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений, Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий (Республика Беларусь, 212027, г. Могилёв, проспект Шмидта, 3).

Бритов Андрей Михайлович — заместитель начальника прядильно-отделочного цеха производства синтетического волокна, завод «Полимир» ОАО «Нафтан» (Республика Беларусь, 211441, Витебская область, г. Новополоцк).

Influence of the acidic comonomer in the structure of poly[acrylonitrile–co–methacrylate–co–itaconic acid] on the morphological properties of polyacrylonitrile fibers

I. S. Haradnyakova^{*}, N. V. Pchalova^{*,1}, I. A. Budkute^{*}, L. A. Shcherbina^{*},
A. M. Britov^{**}

^{*} Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Mogilev, Belarus

^{**} Plant «Polymir» OJSC «Naftan», Novopolotsk, Belarus

Abstract

This study investigates the influence of polyacrylonitrile-based copolymer composition on the morphological structure and cross-sectional view of fibers produced by the dimethylformamide method. Model copolymer samples of acrylonitrile, methyl acrylate, and itaconic acid were synthesized by homophase free-radical synthesis with varying the content of the acidic co-monomer in the initial reaction mixture from 0 to 2 % (of the weight of monomers). A spinning dope in dimethylformamide was prepared on the basis of the obtained copolymers and model fibers were spun using precipitation baths containing 0 and 55 % (wt.) of the solvent at 15 °C with the use of spinnerets with circular hole channels. The influence of the content of the acidic co-monomer in the initial reaction mixture and spinning conditions on morphological structure and cross-sectional view of fibers has been noted.

Keywords

Acrylonitrile, methyl acrylate, itaconic acid, copolymer, dimethylformamide, spinning, fiber

REFERENCES

[1]. Geller B.Je., Shcherbina L.A. Kineticheskie i termodinamicheskie aspekty modifikacii kompozicionnogo sostava voloknoobrazujushchih sopolimerov na osnove akrilonitrila [Kinetic and thermodynamic aspects of modifying the composition of fiber-forming copolymers based on acrylonitrile]. *Khimicheskie volokna* [Fiber chemistry], 2002, no. 4, s. 18–24. (In Russ.)
DOI: 10.1023/A:1021088830345

[2]. Gorodnjakova I.S., Chvirov P.V., Shcherbina L.A. Vlijanie prirody kislotnykh somonomerov na svoystva prjadil'nykh rastvorov i volokon na osnove tersopolimerov akrilonitrila [Influence of the Nature of Acid Comonomers on the Properties of Spinning Solutions and Fibers Based on Acrylonitrile Tercopolymers]. *Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Novejshie dostizhenija v oblasti innovacionnogo*

¹ Corresponding author:
Email: htvms@tut.by

razvitija v himicheskoj promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nyh materialov» [Proceedings of the International Scientific and Technical Conference «The latest achievements in the field of innovative development in the chemical industry and the production of building materials»]. Minsk, BGTU, 2015, pp. 465-468. (In Russ.)

[3]. Shherbina L. A. Synthesis and properties of copolymers based on acrylonitrile and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid. *Fiber chemistry*, 2021, no. 52, pp. 405-410. DOI: 10.1007/s10692-021-10221-1

[4]. Chegolja A. S., Kvasha N. M. Analiticheskij kontrol' proizvodstva sinteticheskikh volokon [Analytical control of the production of synthetic fibers]. Moskva, Himija, 1982. (In Russ.)

[5]. Gorodnjakova I. S., Chvirov P. V., Shherbina L. A. Ob opyte jekspluatacii i modernizacii stendovoj prjadil'noj ustanovki MUL-1 [On the experience of operation and modernization of the bench spinning unit MUL-1]. Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii-seminara «Volokna i plenki 2011» [Materials of the International scientific and technical conference-seminar «Fibers and films 2011»]. Morigilev, 2011, pp. 173-175. (In Russ.)

[6]. Gorodnjakova I. S., Shherbina L. A. Morfologija volokon, poluchaemyh iz rastvorov promyshlennyh voloknoobrazujushhih sopolimerov akrilonitrila v aprotonnyh i gidrotropnyh rastvoriteljah [Morphology of fibers obtained from solutions of industrial fiber-forming acrylonitrile copolymers in aprotic and hydrotropic solvents]. *Polimernye materialy i tehnologii* [Polymer materials and technologies], 2019, vol. 5, no. 2, pp. 53-66. (In Russ.)

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-2-53-66

[7]. Gorodnjakova I. S., Shherbina L. A., Budkute I. A. Vlijanie sostava osaditel'noj vannы na strukturu i svojstva volokna, poluchaemogo mokrym metodom iz rastvorov poli[akrilonitril-so-metilakrilat-so-2-akrilamid-2-metilpropansul'fokisloty] v aprotonnyh i gidrotropnom rastvoriteljah [Influence of the composition of the precipitation bath on the structure and properties of the fiber obtained by the wet method from solutions of poly[acrylonitrile-co-methylacrylate-co-2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid] in aprotic and hydrotropic solvents]. *Polimernye materialy i tehnologii* [Polymer materials and technologies], 2020, vol. 6, no. 4, pp. 42-57. (In Russ.)

DOI: 10.32864/polymmattech-2020-6-4-42-57

[8]. Gorodnjakova I. S., Shherbina L. A., Ustinov K. Ju. O nekotoryh aspektah regulirovaniya pokazatelja «usadka» volokna na osnove tersopolimera akrilonitrila, metilakrilata i 2-akrilamid-2-metilpropansul'fokisloty [On some aspects of regulation of the «shrinkage» index of a fiber based on acrylonitrile tercopolymer, methyl acrylate and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid]. *Polimernye materialy i tehnologii* [Polymer materials and technologies], 2017, vol. 3, no. 4, pp. 37-43. (In Russ.)

[9]. Chvirov P. V., Gorodnjakova I. S., Shherbina L. A. Issledovanie processa polucheniya poliakrilonitril'nogo volokna s povyshennoj prochnost'ju [Study of the process of obtaining polyacrylonitrile fiber with increased strength]. *Dizajn. Materialy. Tehnologija*, 2012, no. 5(25), pp. 59-63.

[10]. Shherbina L. A., Il'icheva N. I., Geller B. Je. et al. Metod K'el'dalja. Minsk, BGTU, MGUP, 2007. (In Russ.)

Haradnyakova I. S. — Senior Lecturer, Department of Chemical Technology of High-molecular Compounds, Belarusian State University of Food and Chemical Technologies (Schmidt Ave., 3, Mogilev, 212027, Republic of Belarus).

Pchalova N. V. — Senior Lecturer, Department of Chemical Technology of High-molecular Compounds, Belarusian State University of Food and Chemical Technologies (Schmidt Ave., 3, Mogilev, 212027, Republic of Belarus).

Budkute I. A. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Chemical Technology of High-molecular Compounds, Belarusian State University of Food and Chemical Technologies (Schmidt Ave., 3, Mogilev, 212027, Republic of Belarus).

Shcherbina L. A. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Head of the Department of Chemical Technology of High-molecular Compounds, Belarusian State University of Food and Chemical Technologies (Schmidt Ave., 3, Mogilev, 212027, Republic of Belarus).

Britov A. M. — Deputy Head of the Spinning and Finishing Shop (Production of Synthetic Fiber), Plant «Polymir» OJSC «Naftan» (Novopolotsk, Vitebsk region, 211445, Republic of Belarus).

Простьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Влияние кислотного сомономера в структуре поли[акрилонитрил–со–метилакрилат–со–итаконовая кислота] на морфологические особенности полиакрилонитрильных волокон / И. С. Городнякова, Н. В. Пчелова, И. А. Будкуте, Л. А. Щербина, А. М. Бритов // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2 № 5(7). С. 32 – 43.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-32-43

Please cite this article as:

Haradnyakova I. S., Pchalova N. V., Budkute I. A., Shcherbina L. A., Britov A. M. Influence of the acidic comonomer in the structure of poly[acrylonitrile–co–methylacrylate–co–itaconic acid] on the morphological properties of polyacrylonitrile fibers. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2, no. 5(7), pp. 32 – 43.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-32-43

Модификация полиоксадиазольных (ПОД) волокон микро- и нанодобавками с целью придания им повышенной термостабильности

О. И. Гладунова^{*1}, О. В. Асташкина^{*}, А. А. Лысенко^{*}

^{} Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия*

Аннотация

В работе показана возможность получения модифицированных полиоксадиазольных волокон путем введения нанодобавок в массу прядильного раствора перед стадией формирования. Приведено описание разработанной авторами технологии получения модифицированных ПОД волокон. С использованием выбранных модифицирующих добавок получены нити Арселон нового поколения с повышенным кислородным индексом (выше на 20–25%). Сделаны выводы о влиянии нанодобавок на термостабильность ПОД волокон. Обоснован механизм действия наноразмерных частиц антипиренов. Представлены свойства модифицированных полиоксадиазольных волокон.

Ключевые слова

Полиоксадиазольные волокна, нанодобавки, модификация, антипирены, кислородный индекс.

Введение

В настоящее время одной из актуальных задач исследователей, работающих в области текстильной химии, является расширение области применения синтетических волокнистых материалов и придания им новых свойств не столько за счет разработки новых видов полимеров, сколько с помощью модификация уже существующих волокнообразующих полимеров [1].

Благодаря достижениям в области синтеза и модификации химических волокон, наряду с «классическими» видами волокон, созданы их модифицированные виды с оптимизированными характеристиками. Появились высокотехнологичные химические волокна нового поколения со

специальными функциями: с пониженной горючестью, антимикробные, антиаллергические, изменяющие цвет в зависимости от температуры и освещения, терморегулирующие, защищающие от статического электричества и ультрафиолетовых лучей, и т. д. [2, 3].

Модификацию волокон проводят на разных этапах производства: во время синтеза волокнообразующего полимера; в процессе переработки полимера в волокна или нити; на стадии заключительной отделки сформованного волокна или непосредственно перед использованием готового волокна. Выбор метода модификации зависит от структуры полимера,

¹ Для переписки:

Email: o.gladunova@kompomir.ru

экономических аспектов и назначения готового продукта [2, 4, 5].

Наиболее перспективными методами придания определенных желаемых свойств волокнам, которые нельзя получить с помощью использования различных исходных полимеров или их модифицированных форм, являются так называемые композитные методы модификации, когда модифицирующие добавки смешивают с расплавами или растворами полимеров непосредственно перед формованием волокон [6, 7].

Введение добавок непосредственно в расплав или раствор полимера позволяет сохранить обычную технологию производства текстильных материалов, обеспечивает экономичность метода и создает предпосылки для разработки экологически чистых технологий [8].

Модифицирующие добавки (наполнители), вступая во взаимодействие с основным полимером (связующим), располагаются между его макромолекулами, изменяя свойства полимера в целом. Таким способом можно придать волокну матовость, блеск, цветность, бактерицидные свойства, повысить устойчивость к термической и фотохимической деструкции [9, 10].

Одним из новых и малоразработанных вариантов модификации полимерных материалов является модификация за счет введения в их структуру нанодобавок — дисперсий с размерами частиц менее 100 нм (или близкими к этой величине). В качестве нанодисперсий могут выступать соли, оксиды металлов, такие углеродные частицы, как сажи, фуллерены, нанотрубки [11, 12]. Теоретически размер частиц и высокая удельная поверхность при их равномерном распределении в объеме волокна должны способствовать улучшению свойств даже при их низкой (0.1–0.01%) концентрации в полимерах.

Основная задача настоящей работы состояла в получении ПОД волокон пониженной горючести, изучении структуры и свойств полученных модифицированных волокон.

Материалы и методики

Работа проводилась совместно со специалистами ОАО «СветлогорскХимволокно» г. Светлогорск, Беларусь, где был разработан и запущен экспериментальный модуль с реактором, позволяющий формовать модифицированные полиоксадиазольные волокна.

В соответствии с поставленной задачей предстояло провести поиск модифицирующих добавок, которые отвечали бы следующим требованиям:

- устойчивость к действию концентрированной серной кислоты и ее водных растворов;
- хорошая растворимость или диспергируемость в серной кислоте и растворах ПОД в серной кислоте;
- прочное закрепление в структуре полимерных волокон и отсутствие диффузии (вымывания) в процессе коагуляции, нейтрализации и промывки;
- сохранение свойств после кратковременного воздействия на добавки температур в интервале 400–500°C, при термической вытяжке волокон;
- добавки, в конечном итоге, не должны снижать физико-механических показателей готовых волокон;
- добавки должны быть доступны и недороги.

После предварительных экспериментов в качестве добавок-антипиренов были выбраны: декабромдифенилоксид (условное название АП1); бромсодержащий фталицианин (условное название АП2); хлорсодержащий фталицианин (условное название АП3), технический углерод П803-печной, малоактивный (условное название АП4). Основные свойства

модифицирующих добавок приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Свойства добавок для модифицирования полиоксадиазольных волокон

Добавка, условное обозначение	Термостойкость, °C	Размер частиц	Растворимость в воде	Растворимость в конц. H ₂ SO ₄
АП1	до 307	> 4.7 мкм	н/р	н/р
АП2	до 300	< 100 нм	н/р	о/р
АП3	до 350	< 100 нм	н/р	о/р
АП4	до 450	80–100 нм	н/р	н/р

На экспериментальном модуле формирования были получены ПОД волокна (комплексные нити) из полимера, наполненного модифицирующими добавками.

В соответствии с технологической схемой получение полиоксадиазольных (ПОД) волокон ведется из 5–6 % растворов полимера в 98% серной кислоте. Осаждение прядильных растворов проводится в ванне с 72% серной кислотой. Затем свежеформованные волокна (нити) отмывают последовательно раствором бикарбоната натрия, водой, сушат и подвергают термовытяжке.

Модифицирующая добавка вводится небольшими порциями после загрузки в реактор половины (по массе) прядильного раствора, необходимого для проведения экспериментальной наработки. После введения полного количества добавки в реактор следует цикл перемешивания, который длится в среднем 6 часов при температуре 60°C. Затем полимер из реактора перегоняется в гомогенизатор через фильтр. Гомогенизированный и обезвоздушенный прядильный раствор поступает на формование, где проходит предформовочная фильтрация. Давление на прядении составляет от 0.7 до 1 МПа.

Арселоновая нить заправляется на медленную (тянущую) галету, число витков на которой составляет 4. Затем переходит на быструю галету, число витков на которой составляет 3. Далее нить проходит стандартные технологические стадии. Параллельно с модифицированной нитью формируется исходная, как образец сравнения. Полученные волокна содержали до 10% модифицирующих добавок АП2.

Результаты и их обсуждение

Полученные модифицированные волокна и нити были исследованы с помощью электронного микроскопа марки JSM 35C японской фирмы «JEOL» для оценки качества волокна и изменения морфологии при введении добавки. Термостойкость модифицированных образцов изучали при помощи термограмм, полученных на дериватографе Q-1500D Венгерской фирмы «МОМ». Кислородный индекс определялся на установке «Oxygen Index» производства Англии.

Получены волокна, содержащие до 10% модифицирующих добавок АП1 и АП2. На фотографиях, приведенных на рисунке 1, видно, что модифицирующие частицы изменяют морфологию поверхности филаментов, размеры частиц находятся в диапазоне 300–370 нм. Частицы имеют округлую форму и распределены равномерно как по поверхности, так и во всем объеме. Волокна не имеют поверхностных дефектов (разрывов, пор, сколов). Модифицированное волокно имеет толщину около 12 мкм, у исходного диаметр около 9 мкм.

Образование частиц в объеме филаментов демонстрирует приведенная ниже схема (рисунок 2). Формование ведется из раствора серной кислоты и, как показано экспериментально, находящиеся в растворе фталоцианины имеют большее сродство к полимеру, чем к серной кислоте.

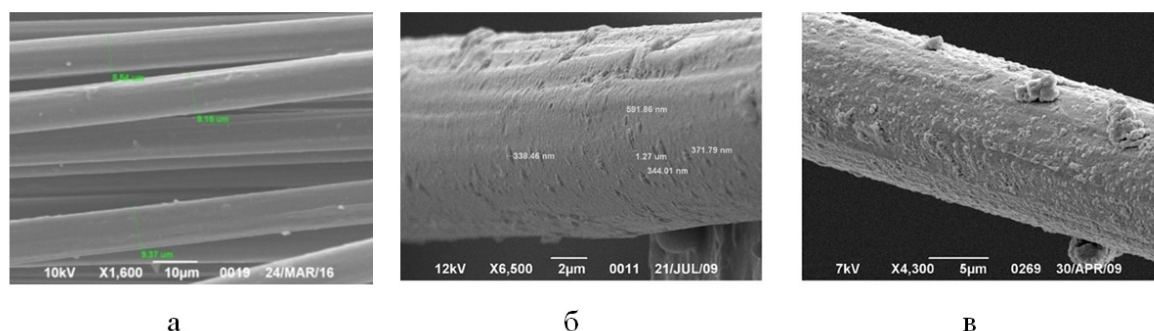


Рисунок 1 — Структура ПОД волокон: (а) исходное волокно, (б) модифицированное добавкой АП1 (10%), (в) модифицированное добавкой АП2

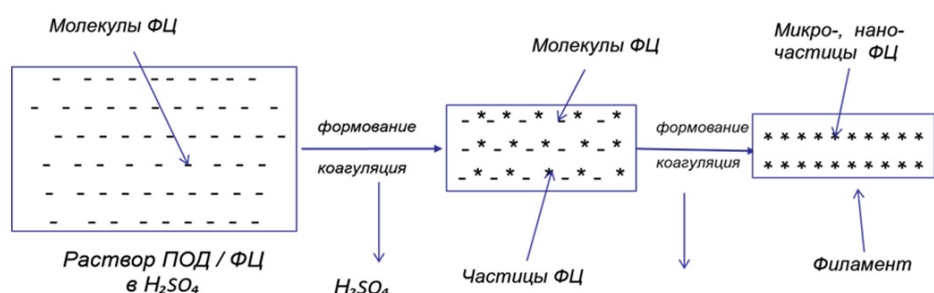


Рисунок 2 — Образование частиц в объеме филаментов

После вымывания серной кислоты добавка остается в полимере. Ее концентрация нарастает и происходит самосборка частиц от молекул к частицам. Ультразвуковое диспергирование позволяет получать частицы nano размера.

На основе полученных термограмм были построены зависимости потери массы и усадки от температуры для исходного и модифицированного ПОД волокон на примере образцов с добавкой АП2 (рисунок 3). Для обоих образцов интенсивный процесс разложения начинается при температурах выше 400 °С. При нагреве до 600 °С в ходе кривых различий практически нет, при этом наблюдается 50% потери массы у обоих образцов. Характерные различия наблюдаются при нагреве выше 900 °С: потеря массы исходного образца составляет 73.2%, а модифицированного — 66.9%.

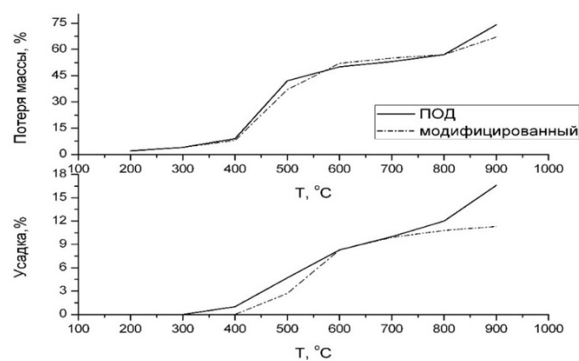


Рисунок 3 — Зависимости потери массы и усадки от температуры для исходного и модифицированного добавкой АП2 (10%) ПОД волокна

На рисунке 3 показано, что для обоих образцов ниже температуры 400 °С усадки не наблюдается. В интервале температур 400–600 °С усадка модифицированного волокна меньше исходного, но при достижении 600 °С усадка обоих образцов становится приблизительно одинаковой и составляет около 8 %.

При нагревании выше 700 °С усадка модифицированного волокна значительно меньше исходного и при 900 °С составляет 11.3 %, для исходного — 16.7 %. Таким образом модифицирующая добавка АП2 оказывает термостабилизирующее действие на ПОД, увеличивая температуру начала его термодеструкции и формоустойчивость.

В таблице 2 приведены физико-механические и термические характеристики модифицированных волокон. Анализ полученных результатов показывает, что прочностные характеристики экспериментальных образцов в среднем находятся на уровне контрольных. Разрывное удлинение нитей с добавками несколько выше, чем у стандартных образцов; термостойкость модифицированных волокон выше или значительно выше, чем у стандартных нитей; кислородный индекс (КИ) лежит в пределах 26–34 %, что значительно

превышает этот показатель для нитей без добавок.

В ходе работы были выдвинуты предположения о механизме замедления горения наночастицами антипирена, распределенными по всему объему полимера (рисунок 4). Принцип действия добавок антипиренов состоит в следующем: молекулы добавок содержат от 10 до 16 атомов Вг или Cl, добавки разлагаются при Т 350 °С, то есть до деструкции полимера, выделяются соединения Cl или Вг, которые не поддерживают горение и таким образом защищают полимер. На рисунке 4а схематически изображено распределение частиц макроразмера на поверхности филамента и область, на которые распространяется защитное действие добавки, на рисунке 4б показаны частицы наноразмера на поверхности филамента и области, на которые распространяется защитное действие добавки.

Таблица 2 — Характеристики полиоксадиазольных нитей, модифицированных нанодобавками антипиренов

Показатели	Вид добавки				
	без добавки	АП1	АП2	АП3	АП4
Фактическая линейная плотность, текс	149.0	150.8	145.0	132.0	145.0
Кондиционная линейная плотность, текс	144.1	146.2	143.0	130.0	142.0
Разрывная нагрузка, Н	53 ± 10	56 ± 10	49 ± 10	25 ± 10	52 ± 10
Удельная разрывная нагрузка, мН/текс	365 ± 10	377 ± 12	372 ± 10	363 ± 12	360 ± 10
Разрывное удлинения, %	16.0 ± 0,4	17.0 ± 0,4	17.0 ± 2	18.0 ± 2	17.4 ± 2
Термостойкость, %	55 ± 3	70 ± 4	78 ± 4	56 ± 4	84 ± 4
Кислородный индекс, %	22 ± 2	29 ± 3	34 ± 2	26 ± 2	30 ± 2

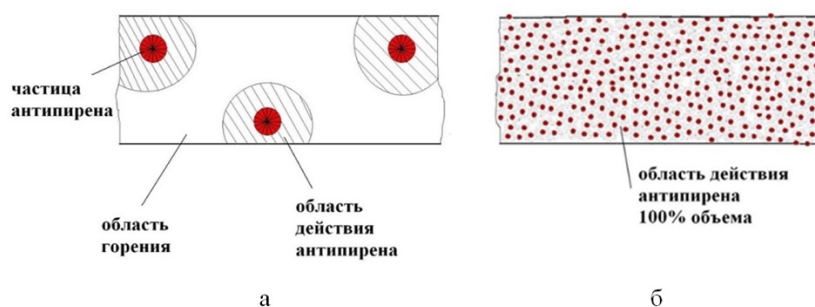


Рисунок 4 — Схема распределения макро (а) и нано (б) частиц на поверхности филамента и области защитного действия добавки

По-видимому, полимерные макроцепи находятся как бы между слоями антипирена, и при нагревании выше температур термодеструкции будет происходить рассеивание тепловой энергии на введенных частицах и замедление теплообмена, а при вспучивании наночастиц образовавшаяся твердая пена предотвращает проникновение кислорода в структуру и защищает от теплообмена (рисунок 4б). Данный эффект позволяет уменьшить количество вводимой добавки.

Заключение

В работе показана возможность повышения кислородного индекса и термостойкости ПОД волокон за счет введения микро- и нанодобавок в массу прядильного раствора перед формованием. Достигнуто увеличение кислородного индекса волокон Арселон с 21–22 % до 32–34 % при сохранении прочностных характеристик.

Теоретически обосновано и практически показано увеличение показателей КИ при синтезе тонких дисперсий фталоцианиновых добавок в объеме филаментов.

Выпущены опытно-промышленные партии нитей с повышенной термостойкостью и кислородным индексом.

Работа выполнена в рамках программы Союзного государства Россия-Беларусь «Современные технологии и оборудование для производства новых полимерных и композиционных материалов,

химических волокон и нитей на 2008–2011 гг.»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Слепнева Е. В., Абдуллин И. Ш., Хамматова В. В. Современные методы модификации биополимеров. *Вестник Казанского технологического университета*, 2010, № 10, с. 161
- [2]. Перепелкин К. Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов (обзор). *Химические волокна*, 2005, № 2, с. 37–51.
- [3]. Franz, G. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim 13, 2003.
- [4]. Дружинина Т. В. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование: учебное пособие для химикотехнологических факультетов высших учебных заведений. М., МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006, 472 с.
- [5]. Кочнев А. М. Модификация полимеров. Казань, Изд-во Казан.гос.техн.ун-та, 2002, 379 с.
- [6]. Перепелкин К. Е. Структура и свойства волокон. М., Химия, 1985, 208 с.
- [7]. Preston J. Man-made fibre, Encyclopedia Britannica URL: <https://www.britannica.com/technology/man-made-fiber> (дата обращения 05.09.2022).

[8]. Зубкова Н.С., Антонов Ю.С. Снижение горючести текстильных материалов — решение экологических и социально-экономических проблем. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2002, т. XLVI, № 1, с. 96–102.

[9]. Перепелкин К. Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)* 2002, т. XLVI, № 1, с. 31–48.

[10]. Иваненков Д. А. Получение, строение, свойства химических нитей: методические указания к лабораторным работам по курсу «Материаловедение» для студентов специальности 1-50 01 01 01, Витебск, ВГТУ, 2009, 29 с.

[11]. Сальникова П. Ю., Житенева Д. А., Лысенко В. А., Михалчан А. А., Чвириков П. В. Термические свойства полиакрилонитрильных волокон, модифицированных наночастицами углерода. *Вестник СПГУТД*, 2010, серия 1, №4, с. 8–12.

[12]. Симонян Л. М., Хилько А. А., Михалчан А. А., Асташкина О. В., Басок М. О. Структура и свойства металлооксидных порошков электросталеплавильной пыли и полимерных композитов с их использованием. *Известия вузов. Технология легкой промышленности*, 2011, т. 12, №2, с. 67–71.

Гладунова Ольга Игоревна — соискатель ученой степени кандидата технических наук, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

Асташкина Ольга Владимировна — канд. техн. наук, профессор, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

Лысенко Александр Александрович — д-р технических наук, профессор, заведующий кафедрой, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

Modification of polyoxadiazole (POD) fibers with micro- and nano-additives to give them increased thermal stability

O. I. Gladunova^{*,1}, O. V. Astashkina^{*}, A. A. Lysenko^{*}

^{} Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
Saint Petersburg, Russia*

Abstract

This article shows the possibility of obtaining modified polyoxadiazole fibers by introducing nanoadditives into the mass of the spinning solution before the spinning stage. A description of the technology developed by the authors for obtaining modified POD fibers is given. Using the selected modifying additives, a new generation of Arselon yarns with an increased oxygen index (up by 20-25%) was obtained. Conclusions are drawn about the effect of nanoadditives on the thermal stability of POD fibers. The mechanism of action of nanosized particles of flame retardants is substantiated. The properties of modified polyoxadiazole fibers are presented.

Keywords

Polyoxadiazole fibers, nanoadditives, modification, flame retardants, oxygen index.

REFERENCES

- [1]. Slepneva E. V., Abdulin I. S., Khammatova V. V. Sovremennye metody modifikatsii biopolimerov. [Modern methods of biomodification of polymers], Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University], 2010, № 10, p. 161. (In Russ.)
- [2]. Perepelkin K. E. Principy i metody modifizirovaniya volokon i voloknistykh materialov (obzor) [Principles and methods of modification of fibers and fibrous materials (review)]. Khimicheskie volokna [Fiber chemistry], 2005, № 2, p. 37-51. (In Russ.)
- [3]. Franz G. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim 13. 2003.
- [4]. Druzhinina T. V. Himicheskie volokna: osnovy polucheniya, metody issledovaniya i modifizirovaniya: uchebnoe posobie dlya himikotekhnologicheskikh fakul'tetov vysshikh uchebnykh zavedenij [Chemical fibers: basics of obtaining, research methods and modification. Textbook for chemical engineering departments of higher educational institutions]. Moscow, MSTU im. A.N. Kosygin Publ., 2006, 472 p. (In Russ.)
- [5]. Kochnev A. M. Modifikatsiya polimerov [Polymer modification]. Kazan',

¹ Corresponding author

Email: o.gladunova@kompomir.ru

Publishing House of Kazan State Technological University, 2002, 379 p. (In Russ.)

[6]. Perepelkin K. E. Struktura i svoystva volokon [Structure and properties of fibers]. Moscow, Chemistry publ., 1985, 208 p. (In Russ.)

[7]. Preston J. Man-made fibre, Encyclopedia Britannica URL: <https://www.britannica.com/technology/man-made-fiber>.

[8]. Zubkova N. S., Antonov U. S. Snizhenie goryuchesti tekstil'nykh materialov — reshenie ekologicheskikh i social'no-ekonomicheskikh problem. [Reducing the combustibility of textile materials is a solution to environmental and socio-economic problems]. Ros. him. zhurnal (Zhurnal Rossiiskogo himicheskogo obshchestva imeni D.I. Mendeleeva) [Russian chem. Journal (J. Ros. Chemical Society named after D.I. Mendeleev)], 2002, V. XLVI, № 1, p. 96–102. (In Russ.)

[9]. Perepelkin K. E. Sovremennye himicheskie volokna i perspektivy ih primeneniya v tekstil'noj promyshlennosti [Modern chemical fibers and prospects for their use in the textile industry] Ros. him. zhurnal (Zhurnal Rossiiskogo himicheskogo obshchestva imeni D.I. Mendeleeva) [Russian chem. Journal (J. Ros. Chemical Society named after D.I. Mendeleev)], 2002, V. XLVI, № 1, p. 31–48. (In Russ.)

[10]. Ivanenkov D. A. Poluchenie, stroenie, svoystva khimicheskikh nitej: metodicheskie ukazaniya k laboratornym rabotam po kursu «MaterialovedeniE» dlya studentov special'nosti 1-50 01 01 01 [Obtaining, structure, properties of chemical threads: guidelines for laboratory work on the course "Materials Science" for students of the specialty 1-50 01 01 01] Vitebsk, VGTU [Vitebsk, VGTU], 2009, 29 p. (In Russ.)

[11]. Salnikova P. U., Zhiteneva D. A., Ly-senko V. A., Mikhanchan A. A., Chvirov P. V. Termicheskie svoystva poliakrilonitril'nykh volokon, modificirovannykh nanochastitsami ugleroda. [Thermal properties of polyacrylonitrile fibers modified with carbon nanoparticles]. Vestnik SPGUTD [Vestnik SPGUTD], 2010, part 1, №4, p. 8–12. (In Russ.)

[12]. Симонян Л. М., Хилько А. А., Михалчан А. А., Асташкина О. В., Басок М. О. Структура и свойства металл-оксидных порошков электросталеплавильной пыли и полимерных композитов с их использованием. [Structure and properties of metal-oxide powders of electric arc-furnace dust and polymer composites with their use.] Izvestiya vuzov. Tekhnologiya legkoj promyshlennosti [Izvestiya vuzov. Light industry technology], 2011, V.12, №2, p. 67–71. (In Russ.)

Gladunova O. I. — Applicant for the Degree of Cand. Sc. (Eng.), Department Nanostructural, fiber- and composite materials, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Bolshaya Morskaya st., 18, Saint-Petersburg, 191186, Russian Federation).

Astashkina O. V. — Cand. Sc. (Eng.), Professor, Department Nanostructural, fiber- and composite materials, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Bolshaya Morskaya st., 18, Saint-Petersburg, 191186, Russian Federation).

Lysenko A. A. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Department Nanostructural, fiber- and composite materials, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Bolshaya Morskaya st., 18, Saint-Petersburg, 191186, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Модификация полиоксадиазольных (ПОД) волокон микро- и нанодобавками с целью придания им повышенной термостабильности / О. И. Гладунова, О. В. Асташкина, А. А. Лысенко // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 5(7). С. 44 – 53.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-44-53

Please cite this article as:

Gladunova O. I., Astashkina O. V., Lysenko A. A. Modification of polyoxadiazole (POD) fibers with micro- and nano-additives to give them increased thermal stability. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2., no. 5(7), pp. 44 – 53.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-44-53

УДК 678.762.2

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-54-63

Перспективы использования отходов нефтехимии в качестве модификаторов волокнистых добавок для синтетических каучуков

И. Н. Пугачева*, С. С. Никулин*, Л. В. Молоканова*,¹

* Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, Россия

Аннотация

В статье предложен перспективный подход к переработке вторичных полимерных материалов в ингредиенты для резинотехнических изделий. Это позволит не только решить вопросы экологического характера, но и вопросы импортозамещения наряду с удешевлением материалов. Показано, что отходы текстильной промышленности могут быть переработаны в волокнистые добавки для синтетических каучуков. Определено, что их введение в эластомерные композиции на стадии коагуляции способствует повышению эффективности процесса и его экологичности. Выявлено, что вулканизаты, полученные на основе каучуков, наполненных волокнистыми добавками, по своим эксплуатационным характеристикам соответствуют предъявляемым требованиям. Однако для улучшения прочностных характеристик было бы целесообразно вводить модифицированные волокнистые добавки. В этом случае роль модифицирующего агента могут выполнять олигомеры полученные из отходов нефтехимии. Установлено, что совместное введение волокнистой добавки и олигомера в виде водной волокно-олигомерно-антиоксидантной дисперсии является эффективным приемом. Показано, что такая комплексная добавка позволяет получить вулканизаты с улучшенными свойствами.

Ключевые слова

Отходы нефтехимии, волокнистые добавки, синтетические каучуки, модификация.

Введение

В настоящее время рынок резинотехнических изделий, несмотря на трудный год, связанный с пандемией коронавирусной инфекции и последствиями санкций, имеет стабильный рост в 10 %. По прогнозам, потребление каучука будет расти, но отсутствие отечественного производства некоторых марок остается проблемной позицией для производств резинотехнических изделий. Поэтому остро стоит вопрос

об импортозамещении как некоторых марок каучука, так и различных ингредиентов, используемых в резинотехнической промышленности. Одним из решений этой проблемы может быть повторное вовлечение вторичных материальных ресурсов в производственный процесс.

Сейчас в России объемы образования текстиля составляют около 2 млн. тонн в год. По всей стране работают менее

¹ Для переписки

Email: larisa280272@yandex.ru

пятидесяти компаний-переработчиков, а их мощности небольшие и позволяют утилизировать до 18 тысяч тонн отходов текстиля. Все, что невозможно переработать, а именно, волокна, остатки ткани, брак, отправляется на свалки, сжигается и закапывается на специальных полигонах [1]. Однако такой способ приводит к тому, что грунтовые воды и почва получают большую дозу токсических веществ. В то же время отходы текстильной промышленности могут быть ценным сырьем для получения волокнистых наполнителей для синтетических каучуков, с последующим изготовлением на их основе резинотехнических изделий. Перед введением в эластомерную композицию волокнистые наполнители целесообразно подвергать обработке различными составами. Благодаря такой обработке увеличивается адгезия между эластомером и волокном, облегчается введение волокна и улучшается их распределение в среде эластомера. В основе способов повышения адгезии между волокнами и эластомером в большинстве случаев лежит процесс обработки текстильных материалов пропиточными составами [2]. В качестве пропиточных составов используют растворы, дисперсии и расплавы термо- и реактопластов, латексы и растворы эластомеров, а также некоторые мономеры и олигомеры [3]. Однако применение таких пропиточных составов зачастую обусловлено их дороговизной. В этом случае на основе отходов и побочных продуктов нефтехимических производств могут быть получены олигомеры, которые в дальнейшем возможно использовать в качестве пропиточных составов, а также в композиционных составах различного назначения для полной или частичной замены дорогостоящих компонентов.

Таким образом, комплексная переработка отходов нефтехимии и текстильной промышленности, позволит не только

получить дешевые ингредиенты для резинотехнической промышленности, но и снизить загрязнение окружающей среды.

Целью данной работы является изучение возможности применения отходов нефтехимии в качестве модифицирующего агента для волокнистых добавок, используемых для получения наполненных синтетических каучуков.

Задачи исследования: определить методику переработки отходов нефтехимии в олигомер; разработать способ модификации волокнистой добавки полученным олигомером; выявить перспективный прием введения изготовленной добавки в эластомерную композицию.

Материалы и методы решения задач, принятые допущения

Для исследования использовали следующие материалы:

- целлюлозосодержащие отходы текстильной промышленности (хлопковое волокно);
- отходы нефтехимии (стиролсодержащий олигомер, синтезированный из отходов производства полибутадиена);
- латекс эмульсионного каучука марки СКС-30 АРК;
- коагулирующий агент (раствор хлорида магния (10 % мас.));
- подкисляющий агент (раствор серной кислоты (2 % мас.)).

В качестве методов решения поставленных задач использовались стандартные методики получения и анализа композиционных материалов и каучуков.

Результаты

Стиролсодержащий олигомер (СО), синтезированный из отходов производства полибутадиена, представляет собой высоковязкое вещество. Поэтому использование его в реальных промышленных масштабах сдерживается необходимостью применения органического растворителя, что усложняет технологический процесс и

снижает его эффективность. В то же время возникает проблема экологического характера, связанная с улавливанием и регенерацией растворителя. Устранить или существенно снизить необходимость применения углеводородных растворителей представляется возможным за счет снижения молекулярной массы СО и перевода его в жидкое состояние [4].

Анализ СО методом ИК-спектроскопии [5] показал, что в нем отсутствуют активные кислородсодержащие функциональные группы, что значительно влияет на его реакционную способность. Для ее повышения в СО целесообразно дополнительно ввести функциональные группы путем его модификации высокотемпературной обработкой в присутствии малеинового ангидрида. При проведении такой модификации в системе будут протекать несколько процессов: с одной стороны — снижение молекулярной массы СО за счет реакции окислительной деструкции полимерных цепей, а с другой стороны — рост молекулярной массы за счет присоединения малеинового ангидрида к макромолекулам СО. Спектральные исследования СО, модифицированного малеиновым ангидридом показали, что в ИК-спектрах присутствуют типичные полосы поглощения, характерные для монозамещенного бензольного кольца, группы $C=O$ и ангидридной группы $CO-O-CO$, что подтверждает присоединение малеинового ангидрида к исходному СО [5]. Полученный таким образом СО, модифицированный малеиновым ангидридом (СОМ), имел следующие молекулярно-массовые характеристики: $\bar{M}_n = 1180$, $\bar{M}_w = 20450$, $\bar{M}_v = 13011$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 17.3$.

Далее для получения волокнистой добавки использовали целлюлозосодержащие текстильные отходы, которые подвергались разволокнению и измельчению. Таким образом была изготовлена

волокнистая добавка (хлопковое волокно) размером 2–5 мм.

В промышленных масштабах волокнистые добавки вводят на стадии резиносмешения, а затем используют полученную композицию для изготовления резинотехнических изделий [6]. Однако такой способ ввода имеет свой недостаток — неравномерность распределения волокна в объеме полученной композиции. Для устранения этого недостатка был предложен иной способ ведения волокнистой добавки в эластомерные композиции. Он основан на введении волокна непосредственно в латекс синтетического каучука на стадии его коагуляции [7]. Причем были изучены различные способы введения волокна в латекс: сухим, смоченным водой, с раствором поверхностно-активного вещества, с раствором коагулирующего агента, с раствором подкисляющего агента. Выявлено, что наилучшим способом является введение волокнистой добавки с коагулирующим агентом или подкисляющим агентом [8]. Такой способ введения позволяет достичь равномерного распределения волокна в каучуковой матрице, что в дальнейшем положительно отражается на эксплуатационных показателях изделий, созданных на их основе.

При таком способе введения волокнистой добавки раствор коагулирующего агента (или подкисляющего агента) выполняет роль своего рода модифицирующего агента, облегчая как процесс введения волокна в латекс, так и распределения его в объеме полимерной матрицы. В свою очередь у вулканизатов, полученных на основе наполненных таким способом каучуков, не наблюдается сильного увеличения физико-механических показателей [9, 10]. Для повышения прочностных характеристик вулканизатов целесообразно применить другой модифицирующий агент.

Поэтому для дальнейших исследований в качестве модифицирующего агента волокнистой добавки был использован полученный СОМ. Поскольку СОМ представляет собой довольно густую жидкость, необходимо разработать способ модификации им волокнистой добавки, а также прием последующего введения модифицированной волокнистой добавки в синтетический каучук на стадии латекса.

Перспективным является получение водной дисперсии на основе СОМ. Для получения водной олигомерноантиоксидантной дисперсии на основе СОМ использовали в качестве эмульгатора раствор канифольного мыла (6 % мас. на олигомер) и раствор лейканола (0,6 % мас. на олигомер). Стабильная дисперсия получалась при времени перемешивания 3 ч.

Далее были изучены различные приемы введения полученной водной олигомерноантиоксидантной дисперсии на основе СОМ (ОД) совместно с волокнистой добавкой в латекс синтетического каучука так, чтобы ОД выполняла роль модифицирующего агента. На рисунке 1 представлены приемы введения ОД и хлопкового волокна в латекс синтетического каучука.

Первый прием заключался во введении водной ОД в латекс, а волокнистой добавки с раствором серной кислоты на завершающей стадии коагуляции и не принес должного эффекта. Волокнистая добавка неравномерно распределяется в

каучуковой матрице. Второй способ, основанный на первоначальном введении волокнистой добавки, а затем водной ОД в латекс, так же оказался недостаточно эффективным, т. к. привел к тем же результатам, что и первый прием ввода. Третий прием, основанный на предварительном смешении волокнистой добавки с СОМ, с дальнейшим приготовлением на основе полученной смеси водной волокноолигомерноантиоксидантной дисперсии (ВД), оказался самым эффективным, поскольку позволил достичь равномерного распределения волокнистой добавки в каучуковой матрице.

Далее проводили оценку влияния ВД на процесс коагуляции из латекса. Процесс коагуляции осуществляли по стандартной методике с применением в качестве коагулирующего агента раствора хлорида магния. В начале процесса в латекс при постоянном перемешивании вводилась полученная ВД, затем коагулирующий агент и на завершающей стадии подкисляющий агент (раствор серной кислоты, расход 15 кг/т каучука). Затем полученную крошку каучука отделяли от серума, промывали и обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 75–80 °С. Дозировка ВД выдерживалась 20; 40; 60 кг/т каучука, волокнистой добавки — 5 кг/т каучука. Полученные данные представлены в таблице 1.

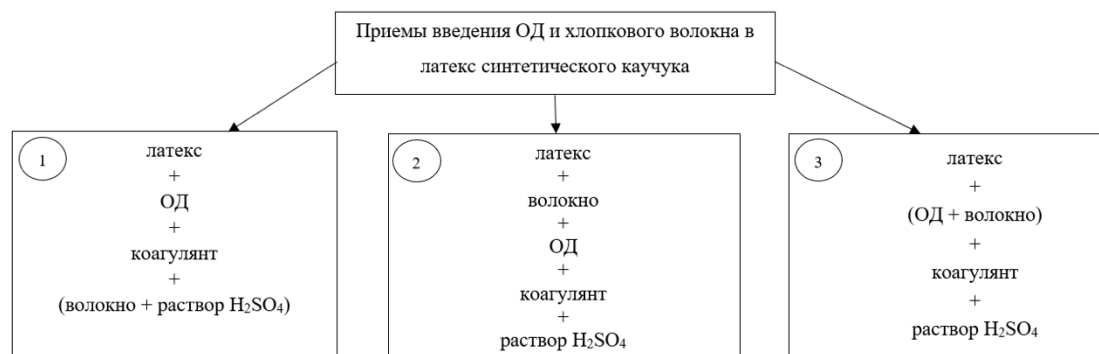


Рисунок 1 — Приемы введения ОД и хлопкового волокна в латекс синтетического каучука

Таблица 1 — Влияние ВД и расхода коагулянта на завершенность процесса выделения (%) каучука из латекса

Расход хлорида магния, кг/т каучука	Дозировка ВД, кг/т каучука			
	0	20	40	60
5	10.1	21.0	22.0	22.3
7	19.1	40.2	41.2	42.0
12	27.4	74.2	76.6	78.9
15	82.4	91.8	92.5	93.1
20	91.1	97.4	98.0	98.5
25	93.5	99.0	99.1	99.5

Таблица 2 — Влияние дозировки ВД на свойства каучуков и вулканизатов

Показатель	Дозировка ВД, кг/т каучука				
	0	0*	20	40	60
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С) каучука	55	54	55	54	55
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	13.6	14.1	14.8	15.2	13.8
Условная прочность при растяжении, МПа	24.1	24.1	25.2	24.5	23.7
Относительное удлинение при разрыве, %	520	520	545	535	550
Твердость по Шору А, у. ед.	57	58	64	66	68
Сопротивление раздиру, кН/м	53	58	72	74	77
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	70	72	82	86	88
Коэффициент теплового старения:					
по прочности	0.44	0.50	0.62	0.66	0.67
по относительному удлинению	0.33	0.38	0.45	0.44	0.46

Далее на основе каучуков, наполненных ВД, были приготовлены резиновые смеси и проведены испытания их физико-механических показателей. Полученные данные представлены в таблице 2.

Примечание: 0* — образец, содержащий волокнистую добавку (5 кг/т каучука), введенную в каучук без модификации.

Обсуждение полученных результатов

Анализ полученных данных (таблица 1) показал, что введение ВД (в интервале исследуемых дозировок) в латекс перед его коагуляцией приводит к повышению выхода крошки каучука. Это связано как с дополнительным присутствием в

составе крошки добавки, так и с уменьшением потерь каучука в виде мелкодисперсной крошки, за счет ее улавливания волокнистой компонентой вводимой добавки. Отмечено, что применение такой добавки позволяет уменьшить расход коагулянта, необходимый для полной коагуляции до 5 кг/т каучука.

Анализ значений физико-механических показателей вулканизатов (таблица 2) выявил, что в случае применения ВД тенденция к повышению сопротивления раздиру, многократному растяжению и устойчивости к термоокислительному воздействию более существенна, чем в случае применения волокнистой добавки самостоятельно. Это показывает, что

олигомер в составе ВД выполняет роль модифицирующего агента.

Заключение

Таким образом можно сделать следующие выводы:

- вторичные полимерные материалы, образующиеся в виде отходов на предприятиях текстильной промышленности и нефтехимии, содержат в себе ценные компоненты, которые целесообразно вовлекать в повторный производственный цикл;
- совместное введение олигомеров с волокнистой добавкой в виде ВД на стадии выделения каучука из латекса позволяет уменьшить потери каучука и снизить расход коагулянта, что в свою очередь приводит к снижению загрязненности сточных вод, а следовательно, уменьшению экологической нагрузки на окружающую среду;
- применение отходов нефтехимии в качестве модифицирующего агента для волокнистой добавки позволяет не только повысить эффективность процесса получения наполненных синтетических каучуков, но и улучшить эксплуатационные характеристики композитов, изготавливаемых на их основе;
- комплексный подход к переработке отходов различных производств позволяет повысить импортозамещение и удешевить некоторые ингредиенты для резинотехнической промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Якушев А. А., Крайнова Д. В. Современное состояние российского рынка резинотехнических изделий и перспективы его развития. *Азимут научных исследований: экономика и управление*, 2019, Т. 8, № 4(29), с. 398–402.
DOI: 10.26140/anie-2019-0804-0090
- [2]. Туребекова Г. З., Сагитова Г. Ф., Алпамысова Г. Б., Абилхаймкызыл Л., Сихимбаева М. Т. Способы повышения прочности связи резин с текстильными кордами из синтетических волокон. *Изв. высших учебных заведений: Технология текстильной промышленности*, 2020, № 5, с. 26–33.
- [3]. Люштык А. Ю., Адериха В. Н., Песецкий С. С., Каюшников С. Н., Коваль В. Н., Шаповалов В. А., Чилек М. С., Марусенко Н. А. Влияние поверхностной обработки армирующих волокон на статические и динамические механические свойства протекторной резины на основе натурального каучука. *Полимерные материалы и технологии*, 2021, Т. 3, № 1, с. 83–90.
DOI: 10.32864/polymmattech-2021-7-1-83-90
- [4]. Черных О. Н., Никулин С. С. Низкомолекулярные сополимеры из побочных продуктов производства полибутадиена в резинотехнических композитах с применением бутадиен-стирольного каучука. *Промышленное производство и использование эластомеров*, 2012, № 1, с. 39–42.
- [5]. Пугачева И. Н., Никулин С. С. Композиционные материалы: получение, свойства и применение. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2017.
- [6]. Шашок Ж. С., Усс Е. П., Короткова О. А., Круглик Н. В. Свойства эластомерных композиций с волокнистыми модифицирующими добавками. *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*, 2018, № 1, с. 86–91.
- [7]. Misin V. M., Nikulin S. S., Pugacheva I. N. Cellulose-based textile waste treatment into powder-like fillers for emulsion rubbers. *Engineering textiles research methodologies, concepts, and modern applications*. Apple Academic Press, 2016, pp. 59–77.
- [8]. Мисин В. М., Никулин С. С., Пугачева И. Н., Седых В. А. Эффективный метод получения композиций

волокнистых материалов с каучуками. *Конструкции из композиционных материалов*, 2010, № 1, с. 15–21.

[9]. Пугачева И. Н., Седых В. А., Никулин С. С. Свойства вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука в

присутствии целлюлозных наполнителей. *Каучук и резина*, 2012, № 5, с. 22–24.

[10]. Никулин С. С., Пугачева И. Н., Черных О. Н. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков. М: «Академия Естествознания», 2008

Пугачева Инна Николаевна — д-р техн. наук, декан факультета экологии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Российская Федерация, 394036, Воронеж, пр-т Революции, 19).

Никулин Сергей Саввович — д-р техн. наук, профессор, кафедра технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Российская Федерация, 394036, Воронеж, пр-т Революции, 19).

Молоканова Лариса Витальевна — канд. биол. наук, доцент, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Российская Федерация, 394036, Воронеж, пр-т Революции, 19).

Prospects for the use of petrochemical waste as fiber additives modifiers for synthetic rubbers

I. N. Pugacheva^{*}, S. S. Nikulin^{*}, L. V. Molokanova^{*,1}

^{*} Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia

Abstract

The article offers a promising approach to the processing of secondary polymer materials into ingredients for rubber products. This will not only solve environmental issues, but also import substitution issues along with cheapening materials. It is shown that textile industry waste can be processed into fiber additives for synthetic rubbers. It is determined that their introduction into elastomeric compositions at the stage of coagulation contributes to an increase in the efficiency of the process and its environmental friendliness. It has been revealed that vulcanizates obtained on the basis of rubbers filled with fibrous additives meet the requirements in terms of their operational characteristics. However, to improve the strength characteristics, it would be advisable to introduce modified fiber additives. In this case, the role of a modifying agent can be performed by oligomers obtained from petrochemical waste. It has been established that the combined introduction of a fibrous additive and an oligomer in the form of an aqueous wave-oligomer-antioxidant dispersion is an effective technique. It is shown that such a complex additive makes it possible to obtain vulcanizates with improved properties.

Keywords

Petrochemical waste, fiber additives, synthetic rubbers, modification.

REFERENCES

- [1]. Yakushev A. A., Krajnova D. V. Sovremennoe sostoyanie rossijskogo rynka rezinotekhnicheskikh izdelij i perspektivy ego razvitiya. [The current state of the Russian market of rubber products and the prospects for its development]. *Azimut nauchnyh issledovaniy: ekonomika i upravlenie* [Azimuth of Scientific Research: Economics and Management], 2019, vol. 8, № 4(29), pp. 398–402. (In Russ.)
DOI: 10.26140/anie-2019-0804-0090
- [2]. Turebekova G. Z., Sagitova G. F., Alpamysova G. B., Abilhajmkyzyl L., Sihimbaeva M. T. Sposoby povysheniya prochnosti svyazi rezin s tekstil'nymi kordami iz sinteticheskikh volokon. [Methods for increasing the bond strength of rubber with textile cords made of synthetic fibers] *Izv. vysshih uchebnyh zavedenij: Tekhnologiya tekstil'noj promyshlennosti* [Textile Industry Technology. Series: Proceedings of Higher Educational Institutions], 2020, № 5, pp. 26–33. (In Russ.)

¹ Corresponding author

Email: larisa280272@yandex.ru

[3]. Lyushtyk A. Yu., Aderiha V. N., Peseckij S. S., Kayushnikov S. N., Koval V. N., Shapovalov V. A., Chilek M. S., Marusenko N. A. Vliyanie poverhnostnoj obrabotki armiruyushchih volokon na staticheskie i dinamicheskie mekhanicheskie svoystva protekturnoj reziny na osnove naturalnogo kauchuka. [Influence of surface treatment reinforcing fibers on the static and dynamic mechanical properties of tread rubber based on natural rubber]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymeric materials and technologies], 2021, vol. 3, № 1, pp. 83–90. (In Russ.) DOI: 10.32864/polymmattech-2021-7-1-83-90

[4]. Chernyh O. N., Nikulin S. S. Nizkomolekulyarnye sopolimery iz pobochnyh produktov proizvodstva polibutadiena v rezinotekhnicheskikh kompozitakh s primeneniem butadien-stirol'nogo kauchuka. [Low molecular weight copolymers from by-products of polybutadiene production in rubber composites using styrene-butadiene rubber]. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispolzovanie elastomerov* [Industrial production and use of elastomers], 2012, № 1, pp. 39–42. (In Russ.)

[5]. Pugacheva I. N., Nikulin S. S. Kompozicionnye materialy: poluchenie, svoystva i primenenie [Composite materials: obtaining, properties and application]. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2017.

[6]. Shashok Zh. S., Uss E. P., Korotkova O. A., Kruglik N. V. Svoystva elastomernyh kompozitsiy s voloknistymi modifiziruyushchimi dobavkami. [Properties of elastomer compositions with fibrous modifying additives]. *Trudy BGTU. Seriya 2:*

Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya [Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical technologies, biotechnology, geocology], 2018, № 1, pp. 86–91. (In Russ.)

[7]. Misin V. M., Nikulin S. S., Pugacheva I. N. Cellulose-based textile waste treatment into powder-like fillers for emulsion rubbers. Engineering textiles research methodologies, concepts, and modern applications. Apple Academic Press, 2016, pp. 59–77.

[8]. Misin V. M., Nikulin S. S., Pugacheva I. N., Sedyh V. A. Effektivnyj metod polucheniya kompozitsiy voloknistyh materialov s kauchukami. [An effective method for obtaining compositions of fibrous materials with rubbers]. *Konstrukcii iz kompozicionnykh materialov* [Structures from composite materials], 2010, № 1, pp. 15–21. (In Russ.)

[9]. Pugacheva I. N., Sedyh V. A., Nikulin S. S. Svoystva vulkanizatsiy na osnove butadien-stirol'nogo kauchuka v prisutstvii cellyuloznykh napolnitelej [Properties of vulcanizates based on styrene-butadiene rubber in the presence of cellulose fillers]. *Kauchuk i rezina* [International Polymer Science and Technology], 2012, № 5, pp. 22–24. (In Russ.)

[10]. Nikulin S. S., Pugacheva I. N., Chernyh O. N. Kompozicionnye materialy na osnove butadien-stirolnykh kauchukov [Composite materials based on styrene-butadiene rubbers]. Moscow. Akademiya Estestvoznaniya Publ., 2008.

Pugacheva I. N. — Dr. Sc. (Eng.), Dean of the Faculty of Ecology and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies (Revolution Avenue, 19, Voronezh, 394036, Russian Federation).

Nikulin S. S. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Department of Technology of Organic Compounds, Polymer Processing and Technosphere Safety, Voronezh State University of Engineering Technologies (Revolution Avenue, 19, Voronezh, 394036, Russian Federation).

Molokanova L. V. — Cand. Sc. (Bio.), Assoc. Professor, Department of Industrial Ecology, Equipment of Chemical and Petrochemical Industries, Voronezh State University of Engineering Technologies (Revolution Avenue, 19, Voronezh, 394036, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Перспективы использования отходов нефтехимии в качестве модификаторов волокнистых добавок для синтетических каучуков / И. Н. Пугачева, С. С. Никулин, Л. В. Молоканова // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 5(7). С. 54 – 63.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-54-63

Please cite this article as:

Pugacheva I. N., Nikulin S. S., Molokanova L. V. Prospects for the use of petrochemical waste as fiber additives modifiers for synthetic rubbers. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2, no. 5(7), pp. 54 – 63.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-54-63

УДК 664.231:547.458.613

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-64-79

Производные альгиновой кислоты: особенности строения, свойства и перспективы использования в медицине

В. А. Захарова^{*1}, Ю. С. Фидоровская^{**}, Т. С. Хлыстова^{**}, Н. Р. Кильдеева^{*}

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

*** ООО «Колетекс», Москва, Россия*

Аннотация

Полисахариды являются практически неисчерпаемым биополимерным сырьем с уникальными свойствами. Альгинаты и альгиновая кислота известны своей способностью к гелеобразованию при мягких условиях pH и температуры, подходящих для использования в качестве стимул-чувствительных матриц-носителей различных биомолекул, а также искусственных матриц живых клеток. Моносахаридные последовательности альгинатов создают замечательные возможности для целенаправленного контроля их свойств, способствуя решению ряда прикладных и фундаментальных задач в области химии полисахаридов. Создание производных альгиновой кислоты, путем модификации пиранозных звеньев уроновых кислот может придавать гепариноподобные антикоагуляционные свойства, контролировать деградируемость, кинетику высвобождения лекарств и гидрофобно-гидрофильные свойства, важные для взаимодействия с поверхностью цитоорганизмов. В настоящем обзоре рассмотрены особенности строения альгинатов, методы получения альгинатных производных и возможности их применения в медицине. Показана безусловную значимость и перспективность применения альгинатов и их производных в различных областях медицины и тканевой инженерии, что указывает на необходимость создания технологий получения новых материалов на их основе.

Ключевые слова

Альгинат, гулуруоновая кислота, индуцированное гелеобразование, сульфатирование.

Строение альгинатов

Альгинаты (общее название альгиновой кислоты и ее солей) — биосовместимые, нетоксичные, неиммуногенные и биоразлагаемые полиэлектролиты [1]. В целом, альгинатовую кислоту можно охарактеризовать как линейный анионный бинарный сополимер, состоящий из двух видов

связанных между собой гликопиранозных остатков: гексуроновой кислоты, а именно блоков маннуруновой кислоты (М), и гулуруновой кислоты (G), расположенных в неправильном порядке с различным соотношением блоков GG, MG и MM (Рисунок 1). Чаще всего блоки представляют собой повторяющиеся остатки М (например MM),

¹ Для переписки

Email: vasilinaqss@gmail.com

или повторяющиеся остатков G (GG, соответственно), а также блоки смешанных остатков M и G (MG) [2].

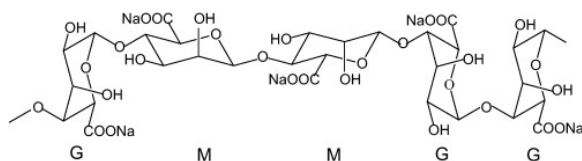


Рисунок 1 — М и G блоки в альгинате натрия [3].

1,4-связи остатка β -d-маннуронопиранозила обеспечивают гибкую линейную конформацию сегментов М-блока, а α -l-гулунопиранозила, за счет α (1 $\rightarrow$ 4) связей, формируются стерические препятствия вокруг карбоксильных групп. По этой причине сегменты блока G обеспечивают складчатые и жесткие структурные конформации, которые отвечают за выраженную жесткость молекулярных цепей.

Источники альгинатов

Альгинаты распространены в природе. В бурых водорослях они образуются как структурный компонент, составляющий до 40% сухого веса [4]. Некоторые бактерии рода *Azotobacter* и *Pseudomonas* также могут синтезировать альгинаты [5]. Несмотря на то, что альгинаты можно получать как из водорослей, так и из бактериальных источников, коммерчески доступные альгинаты в настоящее время получают исключительно из водорослей. Состав сополимера, соотношение М/Г, расположение остатков М и G, степень ацетилирования, вязкость, золь/гель переход и молекулярный вес зависят от источника и вида, который производит сополимер. Благодаря обилию водорослей в водоемах, в природе существует большое количество альгинатного материала. Коммерческие альгинаты производятся путем экстракции из биомассы морских макроводорослей таких как *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum*, *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria digitata*, *Eclonia maxima*, *Laminaria japonica*, *Lessonia nigrescens*,

Durvillea antarctica, *Sargassum* sp. [6]. Например, альгинат из *Laminaria hyperborea* содержит приблизительно 30–56% М и 44–70% G, в данном случае отношение М/Г может составлять от 0.43 до 1.28 [7]. Как правило, альгинаты с более высоким содержанием GG более хрупкие и прочные, чем альгинаты с более высоким содержанием MM [8]. Авторы статьи [9] доказали, что альгинаты с высоким содержанием GG обладают лучшей растворимостью в воде, чем альгинаты с высоким содержанием MM. Промышленное производство альгината составляет около 30 миллионов килограмм в год, что составляет менее 10% от биосинтезированного альгинатного материала [10].

Биологические свойства и функции альгинатов

Альгинат-лиазы могут разрушать альгинат путем β -элиминирования гликозидной связи [11]. Они дают различные олигосахариды с ненасыщенной уроновой кислотой на нередуцирующем конце и ненасыщенные мономеры уроновой кислоты. Различные альгинат-лиазы были обнаружены и выделены из водорослей, морских беспозвоночных, морских и некоторых почвенных микроорганизмов. Альгинат-лиазы могут быть охарактеризованы как полиМ-, полиG-, и полиMG-специфические лиазы на основе субстратной специфичности. Альгинатные лиазы обладают активностью эндо- или экзо-деградации с соответствующей субстратной специфичностью [12]. Было установлено, что олигосахариды альгината обладают собственной биологической активностью [13]. Они известны своей способностью стимулировать рост эндотелиальных клеток человека и секрецию цитотоксических цитокинов из макрофагов человека [14]. Таким образом, альгинат-лиазы привлекли большое внимание в качестве биокатализаторов для получения функциональных олигосахаридов.

Также альгинатные лиазы сами по себе могут быть использованы в качестве фармацевтических препаратов для усиления уничтожения антибиотиками мукоидных *Pseudomonas aeruginosa* при муковисцидозе [15].

Биологическая функция альгината как материала заключается в структурообразовании бурых водорослей. Различные физические свойства альгинатов способствуют их разнообразному применению. Они используются в качестве стабилизаторов, эмульгаторов, загустителей и гелеобразователей в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности [16]. Его можно использовать в качестве функционального пищевого ингредиента для снижения веса, так как альгинат не переваривается в желудочно-кишечном тракте человека и не может быть использоваться в качестве источника энергии [17].

Биосовместимость обеспечивает широкое применение альгинатов во многих областях, таких как тканевая инженерия [18–20], доставка лекарств [21–22], контролируемое высвобождение [23–24], иммобилизация микроорганизмов и клеток [25–28].

Гелеобразование

Альгинат способен к образованию физического геля в присутствии катионов. Структура и механические свойства геля зависят не только от ионов, но и от последовательности и состава альгинатной цепи, определяющей его жесткость [29]. Механическая жесткость альгината контролируется содержанием G-блоков, которые также существенно влияют на прочность гелей. Чем меньше гулурановой кислоты, тем большей гибкостью характеризуется альгинат [6]. Кроме того, различия в содержании гулурановой кислоты в цепи приводят к разным механизмам межцепной ассоциации: латеральной ассоциации, запутыванию, когда маннурановые

остатки являются модераторами эластичности и способствуют объединению альгиновых цепей [30]. Установлено, что именно G-блоки могут участвовать в образовании межмолекулярных связей с некоторыми двухвалентными катионами, такими как Ca^{2+} , и способствуют образованию гидрогеля [31]. Таким образом, длина G-блока, молекулярная масса и соотношение M/G являются важными факторами, которые влияют на физические свойства и определяют способность альгината к образованию гидрогеля [32]. Значение pH растворителя значительно влияет на процесс гелеобразования, поскольку изменение pH изменяет ионную форму остатков уроновой кислоты [33]. Однако на сегодняшний день исследования влияния pH на прочность гелей все еще ограничены. Существует два исследования, связанных с pH раствора в присутствии CaCl_2 , но в них изучено лишь влияние pH на процесс набухания гидрогелей альгината [34–35]. Другие исследования, связанные с pH, сосредоточены на изучении набухания альгинатных гелей при хранении в кислой желудочной и щелочной среде кишечника. Авторами установлено, что в щелочной среде альгинатные гели набухали, так как в щелочной среде карбоксильные группы альгината диссоциируют и отрицательно заряженные карбоксилатные ионы отталкиваются друг от друга, поглощая воду для заполнения пространственных областей внутри сетки геля. Напротив, в кислой среде альгинатные гели сжимаются из-за снижения отталкивания между протонированными карбоксилами, способствуя синерезису [33, 36].

Способность к гелеобразованию при индуцировании ионами Ca^{2+} является одним из наиболее важных функциональных свойств альгината. Механизм данного процесса гелеобразования хорошо известен как модель «яичная коробка» (рисунок 2), который интенсивно изучается в течение

последних пяти десятилетий [37]. В данной модели, предложенной Грантом, Моррисом и другими в 1973 году, пары, состоящие из 21 спиральной цепи упакованы ионами кальция, расположенными между ними [38].

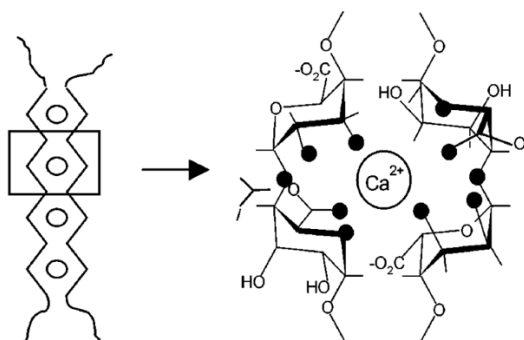


Рисунок 2 — Модель «яичной коробки», представленная для пары гулуонатных цепей. Темные круги представляют собой атомы кислорода, участвующие в координации иона кальция [39].

Механизм H^+ -индуцированного гелеобразования альгината зависит от степени протонирования карбоксильных групп. Считается, что роль катионов в альгинатных гелях заключается в экранировании электростатического отталкивания анионных карбоксильных групп и прямом образовании ионных связей [31]. Гелеобразование альгината, вызванное двухвалентными ионами, демонстрирует разную селективность к G, M и GM блокам. Трехвалентные ионы могут свободно связываться с карбоксильными группами уронатов [40–41]. Альгинат также способен к гелеобразованию с такими катионами как Ba^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и т.д. [42]. Сродство альгината к связыванию с катионом соответствует порядку $Mn < Zn, Ni, Co < Fe < Ca < Sr < Ba < Cd < Cu < Pb$. Двухвалентные катионы Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} относятся к категориям высокотоксичных и среднетоксичных катионов, в то время как соли кальция являются нетоксичными, чем объясняется широта их применения [43].

Увеличению растворимости альгината и снижению вязкости способствует увеличение ионной силы в системе (за исключением желирующих ионов) за счет сокращения молекулярных цепей под воздействием электростатического экранирования. Кроме того, альгинат с недиссоциированными карбоксильными группами не способен к полному диспергированию в любом растворителе, включая воду [44]. Альгиновая кислота известна своей нерастворимостью в водных средах [45]. По мере понижения pH раствора альгинат образует гель [46]. При растворении солей альгината в воде образуется вязкий коллоид, объем которого может увеличиться в 10 раз после поглощения воды. Вязкость раствора, в основном, зависит от степени полимеризации и концентрации. [37].

Получение функционализированных производных альгинатов

Формирование производных путем функционализации доступных гидроксильных и карбоксильных групп позволяет существенным образом влиять на растворимость, гидрофобность, физико-химические и биологические характеристики альгината [3]. Химическая модификация альгината может быть достигнута путем его сульфатирования [47], окисления [48], амидирования [49], этерификации [50] или прививки [51].

Так, например, функциональные аналоги гепарина/гепарансульфата потенциально могут быть получены из сульфатированных альгинатов путем целенаправленной ферментативной эпимеризации и степени сульфатирования. Сульфатированные альгинаты способны связывать и вытеснять циркулирующий фактор роста гепатоцитов HGF с поверхности клеток миеломы подобно гепарину [47]. Сульфатированные альгинаты, как гликозаминогликаны, создают биомиметическую физическую среду для пролиферации и

миграции клеток для формирования внеклеточного матрикса и созревания живых тканей, также способны подавлять прокатаболические и воспалительные реакции в окружающих тканях и в инкапсулированных клетках [52].

Варьируя условия окисления, можно получить окисленный альгинат с одинаковой степенью окисления, но разной молекулярной массой, влияя на его золь-гель состояние. Реакции окисления гидроксильных групп в положениях С-2 и С-3 уроновых единиц альгината натрия проводят с использованием периодата натрия. Окисление альгинатной цепи приводит к снижению жесткости полимера за счет разрыва связи С-2-С3 и одновременного расщепления цепи [48]. Авторами установлено, что количество альдегидных групп, образующихся на окисленном альгинате, увеличивается при повышении концентрации альгината даже при молярном соотношении периодата натрия и повторяющихся единиц альгината. Увеличение концентрации раствора альгината способствует увеличению степени расщепления цепи и уменьшению молекулярной массы окисленного альгината, что может быть связано с увеличением возможности молекулярных столкновений и окисления двух соседних уроновых кислот в цепи [53].

Использование альгината и его производных в медицине

Описанные выше химические и физико-химические характеристики данного биополимера обуславливают такие его биологические свойства, как, например, гемостатические, радиопротекторные, влияние на активацию регенерации тканей, высокую адгезию к раневой поверхности при наличии атравматичности, что позволяет расширить использование альгинатов в медицине и данный полимер как «пролекарство». Возможность изменять

реологию композиции также важно для расширения областей применения [54].

Альгинаты можно применять в медицине самостоятельно — в виде фармацевтического средства или медицинского изделия, а можно в качестве матрицы для введения биологически активных веществ и субстанций лекарств. В этом случае альгинат выполняет функцию транспортера для направленной доставки указанных форм к очагу поражения. Будучи физически иммобилизованными в альгинатном гидрогеле, лекарственные вещества не вступают в химическое взаимодействие с полимером, не меняют своей подлинности. Полимер является защитным коллоидом по отношению к ним. Набухая, альгинат высвобождает иммобилизованную в нем лечебную субстанцию. Кинетика высвобождения определяется не только свойствами субстанции, например, растворимостью, но и свойствами альгината, например, молекулярной массой, что позволяет регулировать скорость и полноту поступления лекарств в организм. Сегодня альгинат и лечебные материалы на его основе применяются в хирургии, ревматологии, кардиологии, инженерии тканей.

В качестве примера применения гидрогеля альгината натрия можно привести его использование при введении непосредственно в полость-мочевой пузырь с целью защиты поврежденных тканей его стенок от реактивной жидкости. Если же к альгинату добавить в качестве модифицирующей добавки полисахарид гиалуронат натрия, то удастся получить сетку полимеров с повышенной биостабильностью [55]. Гиалуронат натрия защищает стенки пузыря от патогенных микроорганизмов за счет сродства к его гликозаминогликановому слою, а альгинат препятствует быстрому вымыванию второго полимера, пролонгирует его действие благодаря адгезии и способствует

эффективному лечению за счет собственной биологической активности.

Известно применение вместе с альгинатом других биополимеров-хитозана, гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ). При наложении текстильных повязок с альгинатным покрытием, содержащим различные препараты (антисептики, антиоксиданты и др.), хирургам удается успешно лечить раны, ожоги, пролежни. При введении внутримиокардиально в кардиохирургии альгинатного гидрогеля с кордароном больным с тяжелой сердечной недостаточностью наблюдается снижение частоты устойчивых аритмий.

Использование радиопротекторных свойств альгината позволяет успешно применять гели и салфетки на его основе в онкологической практике для предупреждения и лечения лучевых поражений [56]. Свойства альгината как биовосстановителя позволяют при введении в композицию на его основе солей металлов в ионной форме, в частности, азотнокислого серебра, переводить серебро в форму наночастиц, повышая биоцидные свойства композиции при существенном снижении концентрации используемого AgNO_3 [57].

Заключение

Несмотря на большое количество работ, направленных на получение производных альгината, и существующее множество потенциальных путей его модификации, необходимо уделять большее внимание применению производных альгината в различных областях, имеющих перспективы в будущем.

Успешное использование биополимеров, и, в частности, альгинатов в медицине показывает их безусловную значимость и перспективность, необходимость создания технологий получения и использования этого возобновляемого природного полимера, его более широкого применения в

различных областях промышленности и медицины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Klöck G. et al. Biocompatibility of mannuronic acid-rich alginates. *Biomaterials*, 1997, vol. 18, № 10, pp. 707-713.

DOI: 10.1016/s0142-9612(96)00204-9

[2]. Tong D. et al. Efficient removal of copper ions using a hydrogel bead triggered by the cationic hectorite clay and anionic sodium alginate. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, vol. 26, № 16, pp. 16482–16492.

DOI: 10.1007/s11356-019-04895-8

[3]. Yang J. S., Xie Y. J., He W. Research progress on chemical modification of alginate: A review. *Carbohydrate polymers*, 2011, vol. 84, № 1, pp. 33-39.

DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.11.048

[4]. Matsubara Y. et al. Cloning and sequence analysis of a gene (aly PG) encoding poly (α -L-guluronate) lyase from *Corynebacterium* sp. strain ALY-1. *Journal of bio-science and bioengineering*, 2000, vol. 89, № 2, pp. 199–202.

DOI: 10.1016/s1389-1723(00)88738-1

[5]. Albrecht M. T., Schiller N. L. Alginate lyase (AlgL) activity is required for alginate biosynthesis in *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of bacteriology*, 2005, vol. 187, № 11, pp. 3869-3872.

DOI: 10.1128/jb.187.11.3869-3872.2005

[6]. Kim H. S., Lee C. G., Lee E. Y. Alginate lyase: structure, property, and application. *Biotechnology and bioprocess engineering*, 2011, vol. 16, № 5, pp. 843–851.

DOI: 10.1007/s12257-011-0352-8

- [7]. Fertah M. et al. Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, vol. 10, pp. S3707-S3714.
DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.05.003
- [8]. Kuo C. K., Ma P. X. Ionically crosslinked alginate hydrogels as scaffolds for tissue engineering: Part 1. Structure, gelation rate and mechanical properties. *Biomaterials*, 2001, vol. 22, № 6, pp. 511–521.
DOI: 10.1016/s0142-9612(00)00201-5
- [9]. Cheng D. et al. Characteristics and applications of alginate lyases: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 164, pp. 1304–1320.
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.199
- [10]. Phillips G. O., Williams P. A. (ed.). Handbook of hydrocolloids, Elsevier, 2009.
- [11]. Michaud P. et al. Polysaccharide lyases: recent developments as biotechnological tools. Critical reviews in biotechnology, 2003, vol. 23, № 4, pp. 233–266.
DOI: 10.1080/07388550390447043
- [12]. Zhu B., Yin H. Alginate lyase: Review of major sources and classification, properties, structure-function analysis and applications. *Bioengineered*, 2015, vol. 6, № 3, pp. 125–131.
DOI: 10.1080/21655979.2015.1030543
- [13]. Courtois J. Oligosaccharides from land plants and algae: production and applications in therapeutics and biotechnology. *Current Opinion in Microbiology*, 2009, vol. 12, № 3, vol. 261-273.
DOI: 10.1016/j.mib.2009.04.007
- [14]. Iwamoto M. et al. Structure–activity relationship of alginate oligosaccharides in the induction of cytokine production from RAW264. 7 cells. *FEBS letters*, 2005, vol. 579, № 20, pp. 4423–4429.
DOI: 10.1016/j.febslet.2005.07.007
- [15]. Alkawash M. A., Soothill J. S., Schiller N. L. Alginate lyase enhances antibiotic killing of mucoid *Pseudomonas aeruginosa* in biofilms. *Apmis*, 2006, vol. 114, № 2, pp. 131–138.
DOI: 10.1111/j.1600-0463.2006.apm_356.x
- [16]. Wong T. Y., Preston L. A., Schiller N. L. Alginate lyase: review of major sources and enzyme characteristics, structure-function analysis, biological roles, and applications. *Annual review of microbiology*, 2000, vol. 54, p. 289.
DOI: 10.1146/annurev.micro.54.1.289
- [17]. Hoad C. et al. Investigation of alginate beads for gastro-intestinal functionality, Part 2: In vivo characterization. *Food Hydrocolloids*, 2009, vol. 23, № 3, pp. 833–839.
DOI: 10.1016/j.foodhyd.2008.04.013
- [18]. Venkatesan J. et al. Alginate composites for bone tissue engineering: A review. *International journal of biological macromolecules*, 2015, vol. 72, pp. 269–281.
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.07.008
- [19]. Christensen B. E. Alginates as biomaterials in tissue engineering. *Carbohydrate chemistry: chemical and biological approaches*, 2011, vol. 37, pp. 227–258.
DOI: 10.1030/9781849732765-00227
- [20]. Bouhadir K. H. et al. Degradation of partially oxidized alginate and its potential application for tissue engineering. *Biotechnology progress*, 2001, vol. 17, № 5, pp. 945–950.
DOI: 10.1021/bp010070p
- [21]. Hariyadi D. M., Islam N. Current status of alginate in drug delivery. *Advances in Pharmacological and Pharmaceutical Sciences*, 2020, vol. 2020.
DOI: 10.1155/2020/8886095
- [22]. Jain D., Bar-Shalom D. Alginate drug delivery systems: application in context of pharmaceutical and biomedical research.

Drug development and industrial pharmacy, 2014, vol. 40, № 12, pp. 1576–1584.

DOI: 10.3109/03639045.2014.917657

[23]. Liew C. V. et al. Evaluation of sodium alginate as drug release modifier in matrix tablets. *International journal of pharmaceuticals*, 2006, vol. 309, № 1–2, pp. 25–37. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2005.10.040

[24]. Hasnain M. S. et al. Alginate-based bipolymeric-nanobioceramic composite matrices for sustained drug release. *International journal of biological macromolecules*, 2016, vol. 83, pp. 71–77.

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2015.11.044

[25]. Giese E. C. Mining applications of immobilized microbial cells in an alginate matrix: an overview. *Revista internacional de contaminación Ambiental*, 2020, vol. 36, № 3, pp. 775–787. DOI: 10.20937/rica.53357

[26]. Szopa D. et al. Encapsulation efficiency and survival of plant growth-promoting microorganisms in an alginate-based matrix—A systematic review and protocol for a practical approach. *Industrial Crops and Products*, 2022, vol. 181, pp. 114846. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.114846

[27]. Smidsrød O. et al. Alginate as immobilization matrix for cells. *Trends in biotechnology*, 1990, vol. 8, pp. 71–78.

DOI: 10.1016/0167-7799(90)90139-o

[28]. Andersen T., Auk-Emblem P., Dornish M. 3D cell culture in alginate hydrogels. *Microarrays*, 2015, vol. 4, № 2, pp. 133–161.

DOI: 10.3390/microarrays4020133

[29]. Hecht H., Srebnik S. Structural characterization of sodium alginate and calcium alginate. *Biomacromolecules*, 2016, vol. 17, № 6, pp. 2160–2167.

DOI: 10.1021/acs.biomac.6b00378

[30]. Sanchez-Ballester N. M., Bataille B., Soulairol I. Sodium alginate and alginic acid as pharmaceutical excipients for tablet

formulation: Structure-function relationship. *Carbohydrate Polymers*, 2021, vol. 270, pp. 118399.

DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118399

[31]. Hu C. et al. Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 177, pp. 578–588. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.086

[32]. Sahoo D. R., Biswal T. Alginate and its application to tissue engineering. *SN Applied Sciences*, 2021, vol. 3, № 1, pp. 1–19. DOI: 10.1007/s42452-020-04096-w

[33]. Ramdhan T. et al. Time dependent gelling properties of cuboid alginate gels made by external gelation method: Effects of alginate-CaCl₂ solution ratios and pH. *Food hydrocolloids*, 2019, vol. 90, pp. 232–240. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.12.022

[34]. Puguan J.M. C., Yu X., Kim H. Characterization of structure, physico-chemical properties and diffusion behavior of Ca-Alginate gel beads prepared by different gelation methods. *Journal of colloid and interface science*, 2014, vol. 432, pp. 109–116. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.06.048

[35]. Velings N. M., Mestdagh M. M. Physico-chemical properties of alginate gel beads. *Polymer Gels and Networks*, 1995, vol. 3, № 3, pp. 311–330.

DOI: 10.1016/0966-7822(94)00043-7

[36]. Agarwal T. et al. Calcium alginate-carboxymethyl cellulose beads for colon-targeted drug delivery. *International journal of biological macromolecules*, 2015, vol. 75, pp. 409–417.

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.12.052

[37]. Guo X. et al. Structures, properties and application of alginic acid: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 162, pp. 618–628. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.180

[38]. Grant G. T. Biological interactions between polysaccharides and divalent

cations: the egg-box model. *Febs Lett*, 1973, vol. 32, pp. 195–198.

DOI: 10.1016/0014-5793(73)80770-7

[39]. Braccini I., Pérez S. Molecular basis of Ca^{2+} -induced gelation in alginates and pectins: the egg-box model revisited. *Biomacromolecules*, 2001, vol. 2, № 4, pp. 1089–1096. DOI: 10.1021/bm010008g

[40]. Ching S. H., Bansal N., Bhandari B. Alginate gel particles—A review of production techniques and physical properties. *Critical reviews in food science and nutrition*, 2017, vol. 57, № 6, pp. 1133–1152.

DOI: 10.1080/10408398.2014.965773

[41]. Costa M. J. et al. Physicochemical properties of alginate-based films: Effect of ionic crosslinking and mannuronic and guluronic acid ratio. *Food hydrocolloids*, 2018, vol. 81, pp. 442–448.

DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.03.014

[42]. Thakur S. et al. Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. *Journal of cleaner production*, 2018, vol. 198, pp. 143–159. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.259

[43]. Mallakpour S., Behranvand V., Mallakpour F. Physicochemical inspection and in vitro bioactivity behavior of bio-nanocomposite alginate hydrogels filled by magnesium fluoro-hydroxyapatite. *Polymer Bulletin*, 2021, vol. 78, № 1, pp. 359–375. DOI: 10.1007/s00289-020-03111-9

[44]. Cattelan G. et al. Alginate formulations: current developments in the race for hydrogel-based cardiac regeneration. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2020, vol. 8, pp. 414.

DOI: 10.3389/fbioe.2020.00414

[45]. Pomogailo A. D., Kestelman V. N., Dzhardimalieva G. I. Monomeric and polymeric carboxylic acids. *Macromolecular Metal Carboxylates and Their Nanocomposites*. Springer,

Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 7–25. DOI: 10.1007/978-3-642-10574-6_2

[46]. Draget K. I., Skjåk-Bræk G., Stokke B. T. Similarities and differences between alginic acid gels and ionically cross-linked alginate gels. *Food Hydrocolloids*, 2006, vol. 20, № 2–3, pp. 170–175.

DOI: 10.1016/j.foodhyd.2004.03.009

[47]. Arlov Ø. et al. Heparin-like properties of sulfated alginates with defined sequences and sulfation degrees. *Biomacromolecules*, 2014, vol. 15, № 7, pp. 2744–2750. DOI: 10.1021/bm500602w

[48]. Gomez C. G., Rinaudo M., Villar M. A. Oxidation of sodium alginate and characterization of the oxidized derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 67, № 3, pp. 296–304.

DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.05.025

[49]. Huamani-Palomino R. G. et al. Functionalization of an alginate-based material by oxidation and reductive amination. *Polymers*, 2021, vol. 13, № 2, p. 255. DOI: 10.3390/polym13020255

[50]. Adoor S. G. et al. Aluminum-rich zeolite beta incorporated sodium alginate mixed matrix membranes for pervaporation dehydration and esterification of ethanol and acetic acid. *Journal of Membrane Science*, 2008, vol. 318, № 1–2, pp. 233–246.

DOI: 10.1016/j.memsci.2008.02.043

[51]. Wong T. W. Alginate graft copolymers and alginate-co-excipient physical mixture in oral drug delivery. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2011, vol. 63, № 12, pp. 1497–1512.

DOI: 10.1111/j.2042-7158.2011.01347.x

[52]. Arlov Ø., Skjåk-Bræk G. Sulfated alginates as heparin analogues: a review of chemical and functional properties. *Molecules*, 2017, vol. 22, № 5, pp. 778.

DOI: 10.3390/molecules22050778

[53]. Emami Z. et al. Controlling alginate oxidation conditions for making alginate-gelatin hydrogels. *Carbohydrate polymers*, 2018, vol. 198, pp. 509–517.

DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.06.080

[54]. Олтаржевская Н. Д., Кричевский Г. Е., Коровина М. А., Гусев И. В. Биополимеры в медицине. Успехи, проблемы, будущее. Лечебные депо-материалы на основе биополимера альгината натрия. Принципы создания и применения. *Биофармацевтический журнал*, 2017, Т. 9, № 2, с. 3–25.

[55]. Олтаржевская Н. Д., Швец В. И., Коровина М. А., Липатова И. М., Хлыстова Т. С. Выбор состава биополимерной лечебной депо-композиции для использования в различных областях медицины. *Биотехнология*, 2016, № 1, с. 43–52.

DOI: 10.21519/0234-2758-2016-1-43-52

[56]. Колаева А. В., Гусев И. В., Валуева М. И., Фенин А. А., и др. Разработка технологии стерилизации гидрогелевых лечебных материалов на основе альгината натрия. *Бутлеровские сообщения*, 2014, Т. 38, № 4, с. 73–78.

[57]. Фидоровская Ю. С., Медушева Е. О., Олтаржевская Н. Д., Коровина М. А., Кричевский Г. Е. Особенности технологии получения раневых покрытий с протеолитическим и антимикробным действием. *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*, 2021, № 5, с. 137–142.

DOI: 10.47367/0021-3497_2021_5_137

Захарова Василина Александровна — аспирант, преподаватель, кафедра Химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов», Российского государственного университета имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Фидоровская Юлия Сергеевна — канд. техн. наук, младший научный сотрудник, НПО «Текстильпрогресс» (Российская Федерация, 115093, Москва, ул. Павловская, д. 21).

Хлыстова Татьяна Сергеевна — канд. техн. наук, заместитель генерального директора ООО «Колетекс» (Российская Федерация, 115093, Москва, ул. Павловская, д. 21).

Кильдеева Наталия Рустемовна — д-р хим. наук, профессор, заведующая кафедрой Химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов», Российского государственного университета имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Alginic acid derivatives: structural features, properties and prospects for medicine use

V. A. Zakharova^{*,1}, Y. S. Fidorovskaya^{**}, T. S. Khlystova^{**}, N. R. Kildeeva^{*}

^{*} The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

^{**} LLC «Coletex», Moscow, Russia

Abstract

Polysaccharides are practically inexhaustible biopolymer raw materials with unique properties. Alginates and alginic acid are known for their ability to gel under mild pH and temperature conditions, suitable for use as stimulus-sensitive carrier matrices for various biomolecules, as well as artificial living cell matrices. The monosaccharide sequences of alginates provide remarkable opportunities for targeted control of their properties, contributing to the solution of a number of applied and fundamental problems in the field of polysaccharide chemistry. The creation of alginic acid derivatives by modifying the pyranose units of uronic acids can impart heparin-like anticoagulant properties, control degradability, drug release kinetics, and hydrophobic-hydrophilic properties important for interaction with the surface of cytoorganisms. This review discusses the structural features of alginates, methods for obtaining alginate derivatives, and the possibility of their use in medicine. The unconditional significance and prospects of using alginates and their derivatives in various fields of medicine and tissue engineering are shown, which indicates the need to create technologies for obtaining new materials based on them.

Keywords

Alginate, guluronic acid, induced gelation, sulfation

REFERENCES

- [1]. Klöck G. et al. Biocompatibility of mannuronic acid-rich alginates. *Biomaterials*, 1997, vol. 18, № 10, pp. 707-713.
DOI: 10.1016/s0142-9612(96)00204-9
- [2]. Tong D. et al. Efficient removal of copper ions using a hydrogel bead triggered by the cationic hectorite clay and anionic sodium alginate. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, vol. 26, № 16, pp. 16482–16492.
DOI: 10.1007/s11356-019-04895-8
- [3]. Yang J. S., Xie Y. J., He W. Research progress on chemical modification of alginate: A review. *Carbohydrate polymers*, 2011, vol. 84, № 1, pp. 33-39.
DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.11.048
- [4]. Matsubara Y. et al. Cloning and sequence analysis of a gene (aly PG) encoding poly (α -L-guluronate) lyase from *Corynebacterium* sp. strain ALY-1. *Journal of*

¹ Corresponding author

Email: vasilinaqss@gmail.com

bioscience and bioengineering, 2000, vol. 89, № 2, pp. 199–202.

DOI: 10.1016/s1389-1723(00)88738-1

[5]. Albrecht M. T., Schiller N. L. Alginate lyase (AlgL) activity is required for alginate biosynthesis in *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of bacteriology*, 2005, vol. 187, № 11, pp. 3869–3872.

DOI: 10.1128/jb.187.11.3869-3872.2005

[6]. Kim H. S., Lee C. G., Lee E. Y. Alginate lyase: structure, property, and application. *Biotechnology and bioprocess engineering*, 2011, vol. 16, № 5, pp. 843–851.

DOI: 10.1007/s12257-011-0352-8

[7]. Fertah M. et al. Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, vol. 10, pp. S3707–S3714.

DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.05.003

[8]. Kuo C. K., Ma P. X. Ionically crosslinked alginate hydrogels as scaffolds for tissue engineering: Part 1. Structure, gelation rate and mechanical properties. *Biomaterials*, 2001, vol. 22, № 6, pp. 511–521.

DOI: 10.1016/s0142-9612(00)00201-5

[9]. Cheng D. et al. Characteristics and applications of alginate lyases: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 164, pp. 1304–1320.

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.199

[10]. Phillips G. O., Williams P. A. (ed.). *Handbook of hydrocolloids*, Elsevier, 2009.

[11]. Michaud P. et al. Polysaccharide lyases: recent developments as biotechnological tools. *Critical reviews in biotechnology*, 2003, vol. 23, № 4, pp. 233–266.

DOI: 10.1080/07388550390447043

[12]. Zhu B., Yin H. Alginate lyase: Review of major sources and classification, properties, structure-function analysis and

applications. *Bioengineered*, 2015, vol. 6, № 3, pp. 125–131.

DOI: 10.1080/21655979.2015.1030543

[13]. Courtois J. Oligosaccharides from land plants and algae: production and applications in therapeutics and biotechnology. *Current Opinion in Microbiology*, 2009, vol. 12, № 3, pp. 261–273.

DOI: 10.1016/j.mib.2009.04.007

[14]. Iwamoto M. et al. Structure–activity relationship of alginate oligosaccharides in the induction of cytokine production from RAW264. 7 cells. *FEBS letters*, 2005, vol. 579, № 20, pp. 4423–4429.

DOI: 10.1016/j.febslet.2005.07.007

[15]. Alkawash M. A., Soothill J. S., Schiller N. L. Alginate lyase enhances antibiotic killing of mucoid *Pseudomonas aeruginosa* in biofilms. *Apmis*, 2006, vol. 114, № 2, pp. 131–138.

DOI: 10.1111/j.1600-0463.2006.apm_356.x

[16]. Wong T. Y., Preston L. A., Schiller N. L. Alginate lyase: review of major sources and enzyme characteristics, structure-function analysis, biological roles, and applications. *Annual review of microbiology*, 2000, vol. 54, p. 289.

DOI: 10.1146/annurev.micro.54.1.289

[17]. Hoad C. et al. Investigation of alginate beads for gastro-intestinal functionality, Part 2: In vivo characterization. *Food Hydrocolloids*, 2009, vol. 23, № 3, pp. 833–839.

DOI: 10.1016/j.foodhyd.2008.04.013

[18]. Venkatesan J. et al. Alginate composites for bone tissue engineering: A review. *International journal of biological macromolecules*, 2015, vol. 72, pp. 269–281.

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.07.008

[19]. Christensen B. E. Alginates as biomaterials in tissue engineering. *Carbohydrate chemistry: chemical and biological approaches*, 2011, vol. 37, pp. 227–258.

DOI: 10.1030/9781849732765-00227

- [20]. Bouhadir K. H. et al. Degradation of partially oxidized alginate and its potential application for tissue engineering. *Biotechnology progress*, 2001, vol. 17, № 5, pp. 945–950. DOI: 10.1021/bp010070p
- [21]. Hariyadi D. M., Islam N. Current status of alginate in drug delivery. *Advances in Pharmacological and Pharmaceutical Sciences*, 2020, vol. 2020. DOI: 10.1155/2020/8886095
- [22]. Jain D., Bar-Shalom D. Alginate drug delivery systems: application in context of pharmaceutical and biomedical research. *Drug development and industrial pharmacy*, 2014, vol. 40, № 12, pp. 1576–1584. DOI: 10.3109/03639045.2014.917657
- [23]. Liew C. V. et al. Evaluation of sodium alginate as drug release modifier in matrix tablets. *International journal of pharmaceuticals*, 2006, vol. 309, № 1–2, pp. 25–37. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2005.10.040
- [24]. Hasnain M. S. et al. Alginate-based bipolymeric-nanobioceramic composite matrices for sustained drug release. *International journal of biological macromolecules*, 2016, vol. 83, pp. 71–77. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2015.11.044
- [25]. Giese E. C. Mining applications of immobilized microbial cells in an alginate matrix: an overview. *Revista internacional de contaminación Ambiental*, 2020, vol. 36, № 3, pp. 775–787. DOI: 10.20937/rica.53357
- [26]. Szopa D. et al. Encapsulation efficiency and survival of plant growth-promoting microorganisms in an alginate-based matrix—A systematic review and protocol for a practical approach. *Industrial Crops and Products*, 2022, vol. 181, pp. 114846. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.114846
- [27]. Smidsrød O. et al. Alginate as immobilization matrix for cells. *Trends in biotechnology*, 1990, vol. 8, pp. 71–78. DOI: 10.1016/0167-7799(90)90139-o
- [28]. Andersen T., Auk-Emblem P., Dornish M. 3D cell culture in alginate hydrogels. *Microarrays*, 2015, vol. 4, № 2, pp. 133–161. DOI: 10.3390/microarrays4020133
- [29]. Hecht H., Srebnik S. Structural characterization of sodium alginate and calcium alginate. *Biomacromolecules*, 2016, vol. 17, № 6, pp. 2160–2167. DOI: 10.1021/acs.biomac.6b00378
- [30]. Sanchez-Ballester N. M., Bataille B., Soulairol I. Sodium alginate and alginic acid as pharmaceutical excipients for tablet formulation: Structure-function relationship. *Carbohydrate Polymers*, 2021, vol. 270, pp. 118399. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118399
- [31]. Hu C. et al. Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 177, pp. 578–588. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.086
- [32]. Sahoo D. R., Biswal T. Alginate and its application to tissue engineering. *SN Applied Sciences*, 2021, vol. 3, № 1, pp. 1–19. DOI: 10.1007/s42452-020-04096-w
- [33]. Ramdhan T. et al. Time dependent gelling properties of cuboid alginate gels made by external gelation method: Effects of alginate-CaCl₂ solution ratios and pH. *Food hydrocolloids*, 2019, vol. 90, pp. 232–240. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.12.022
- [34]. Puguan J.M. C., Yu X., Kim H. Characterization of structure, physico-chemical properties and diffusion behavior of Ca-Alginate gel beads prepared by different gelation methods. *Journal of colloid and interface science*, 2014, vol. 432, pp. 109–116. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.06.048

- [35]. Velings N. M., Mestdagh M. M. Physico-chemical properties of alginate gel beads. *Polymer Gels and Networks*, 1995, vol. 3, № 3, pp. 311–330.
DOI: 10.1016/0966-7822(94)00043-7
- [36]. Agarwal T. et al. Calcium alginate-carboxymethyl cellulose beads for colon-targeted drug delivery. *International journal of biological macromolecules*, 2015, vol. 75, pp. 409–417.
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.12.052
- [37]. Guo X. et al. Structures, properties and application of alginic acid: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 162, pp. 618–628.
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.180
- [38]. Grant G. T. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *Febs Lett*, 1973, vol. 32, pp. 195–198.
DOI: 10.1016/0014-5793(73)80770-7
- [39]. Braccini I., Pérez S. Molecular basis of Ca²⁺-induced gelation in alginates and pectins: the egg-box model revisited. *Biomacromolecules*, 2001, vol. 2, № 4, pp. 1089–1096.
DOI: 10.1021/bm010008g
- [40]. Ching S. H., Bansal N., Bhandari B. Alginate gel particles—A review of production techniques and physical properties. *Critical reviews in food science and nutrition*, 2017, vol. 57, № 6, pp. 1133–1152.
DOI: 10.1080/10408398.2014.965773
- [41]. Costa M. J. et al. Physicochemical properties of alginate-based films: Effect of ionic crosslinking and mannuronic and guluronic acid ratio. *Food hydrocolloids*, 2018, vol. 81, pp. 442–448.
DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.03.014
- [42]. Thakur S. et al. Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. *Journal of cleaner production*, 2018, vol. 198, pp. 143–159.
DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.259
- [43]. Mallakpour S., Behranvand V., Mallakpour F. Physicochemical inspection and in vitro bioactivity behavior of bio-nanocomposite alginate hydrogels filled by magnesium fluoro-hydroxyapatite. *Polymer Bulletin*, 2021, vol. 78, № 1, pp. 359–375.
DOI: 10.1007/s00289-020-03111-9
- [44]. Cattelan G. et al. Alginate formulations: current developments in the race for hydrogel-based cardiac regeneration. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2020, vol. 8, pp. 414.
DOI: 10.3389/fbioe.2020.00414
- [45]. Pomogailo A. D., Kestelman V. N., Dzhardimalieva G. I. Monomeric and polymeric carboxylic acids. *Macromolecular Metal Carboxylates and Their Nanocomposites*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 7–25.
DOI: 10.1007/978-3-642-10574-6_2
- [46]. Draget K. I., Skjåk-Bræk G., Stokke B. T. Similarities and differences between alginic acid gels and ionically cross-linked alginate gels. *Food Hydrocolloids*, 2006, vol. 20, № 2–3, pp. 170–175.
DOI: 10.1016/j.foodhyd.2004.03.009
- [47]. Arlov Ø. et al. Heparin-like properties of sulfated alginates with defined sequences and sulfation degrees. *Biomacromolecules*, 2014, vol. 15, № 7, pp. 2744–2750.
DOI: 10.1021/bm500602w
- [48]. Gomez C. G., Rinaudo M., Viljar M. A. Oxidation of sodium alginate and characterization of the oxidized derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 67, № 3, pp. 296–304.
DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.05.025
- [49]. Huamani-Palomino R. G. et al. Functionalization of an alginate-based material by oxidation and reductive amination. *Polymers*, 2021, vol. 13, № 2, p. 255.
DOI: 10.3390/polym13020255
- [50]. Adoor S. G. et al. Aluminum-rich zeolite beta incorporated sodium alginate mixed matrix membranes for pervaporation

dehydration and esterification of ethanol and acetic acid. *Journal of Membrane Science*, 2008, vol. 318, № 1-2, pp. 233–246.

DOI: 10.1016/j.memsci.2008.02.043

[51]. Wong T. W. Alginate graft copolymers and alginate-co-excipient physical mixture in oral drug delivery. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2011, vol. 63, № 12, pp. 1497–1512.

DOI: 10.1111/j.2042-7158.2011.01347.x

[52]. Arlov Ø., Skjåk-Bræk G. Sulfated alginates as heparin analogues: a review of chemical and functional properties. *Molecules*, 2017, vol. 22, № 5, pp. 778.

DOI: 10.3390/molecules22050778

[53]. Emami Z. et al. Controlling alginate oxidation conditions for making alginate-gelatin hydrogels. *Carbohydrate polymers*, 2018, vol. 198, pp. 509–517.

DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.06.080

[54]. Oltarzhevskaya N. D., Krichivsky G.E., Korovina M. A., Gusev I. V. Lechebnyye depo-materialy na osnove biopolimera al'ginata natriya. Printsipy sozdaniya i primeneniya. [Biopolymers in healthcare. Success, problems, future. Medical depot-materials on the basis of sodium alginate. Principles of the creation and application] *Biofarmatsevticheskiy zhurnal [Russian Journal of Biopharmaceuticals]*, 2017, vol. 9, № 2, pp. 3–25. (In Russ.)

[55]. Oltarzhevskaya N. D., Shvets V. I., Korovina M. A., Lupatova I. M., Khlystova T. S. Vybor sostava biopolimernoy lechebnoy depo-kompozitsii dlya ispol'zovaniya v razlichnykh oblastyakh meditsiny. [The choice of the composition of the biopolymer therapeutic depot composition for use in various fields of medicine]. *Bio-tekhnologiya [Biotechnology]*, 2016, № 1, pp. 43–52. (In Russ.)

DOI: 10.21519/0234-2758-2016-1-43-52

[56]. Kolaeva A. V., Gusev I. V., Valueva M. I., Fenin A. A., et al. Razrabotka tekhnologii sterilizatsii gidrogelevykh lechebnykh materialov na osnove al'ginata natriya [Development of sterilization technology of hydrogel medical materials based on sodium alginate.] *Butlerovskiye soobshcheniya [Butlerov Communications]*, 2014, vol. 38, № 4, pp. 73–78. (In Russ.)

[57]. Fidorovskaya Yu. S., Medusheva E. O., Oltarzhevskaya N. D., Korovina M. A., Krichivskiy G. E. Osobennosti tekhnologii polucheniya ranevykh pokrytiy s proteoliticheskim i antimikrobnym deystviyem. [Features of the technology for obtaining wound coverings with proteolytic and antimicrobial action] *Izvestiya vuzov. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti [Textile Industry Technology. Series: Proceedings of Higher Educational Institutions]*, 2021, № 5, pp. 137–142. (In Russ.)

DOI: 10.47367/0021-3497_2021_5_137

Zakharova V. A. — Postgraduate Student, Department of Chemistry and Technology of Polymeric Materials and Nanocomposites, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Fidorovskaya Y. S. — Cand. Sc. (Eng.), Research Assistant, LLC «SPO Textilprogress» (Pavlovskaya st., 21, Moscow, 115093 Russian Federation).

Khlystova T. S. — Cand. Sc. (Eng.), Deputy General Director of LLC «Coletex» (Pavlovskaya st., 21, Moscow, 115093 Russian Federation).

Kildeeva N. R. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Polymeric Materials and Nanocomposites, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Пробьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Производные альгиновой кислоты: особенности строения, свойства и перспективы использования в медицине / В. А. Захарова, Ю. С. Фидоровская, Т. С. Хлыстова, Н. Р. Кильдеева // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 5(7). С. 64 – 79.
DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-64-79.

Please cite this article as:

Zakharova V. A., Fidorovskaya Y. S., Khlystova T. S., Kildeeva N. R. Alginic acid derivatives: structural features, properties and prospects for medicine use. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2. no. 5(7), pp. 64 – 79.
DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-64-79

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Научный журнал

**Том 2
Выпуск 5(7)**

**По материалам Всероссийской конференции
«XVI Роговинские чтения»**

Декабрь 2022

Выходит 4 раза в год

Формат 60 × 84 1/8. Усл. печ. л. 9,3. Тираж 200 экз.

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

115035, Москва, ул. Садовническая, 33, стр.1
Отпечатано в РИО ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»