

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Вятский государственный университет»

ОБЩЕСТВО. НАУКА. ИННОВАЦИИ (НПК-2019)

**Сборник статей
XIX Всероссийская
научно-практическая конференция
1–26 апреля 2019 г.**

**Киров
2019**

УДК 061.3:001.789(082)

ББК 60.52:60.561.8(082)

О-285

*Печатается по рекомендации Научного совета
Вятского государственного университета*

Оргкомитет конференции:

В. Н. Пугач, канд. экон. наук, доц., ректор (председатель оргкомитета); **С. Г. Литвинец**, канд. с.-х. наук, доц., проректор по науке и инновациям (зам. председателя оргкомитета); **С. А. Пересторонин**, главный бухгалтер, руководитель Департамента экономики и финансов; **И. В. Смольняк**, канд. ист. наук, директор Научного издательства; **Л. К. Патрушева**, канд. пед. наук, доц., руководитель Центра публикационной активности; **Е. Г. Рылова**, эксперт Отдела интеллектуальной собственности; **Д. В. Седов**, руководитель Департамента Информационных технологий; **Л. В. Капитурова**, заведующий Научной библиотекой; **М. В. Садакова-Ильина**, редактор Управления воспитательной и социальной работы; **Е. А. Мартинсон**, канд. техн. наук, доц., директор Института биологии и биотехнологии; **И. В. Губин**, канд. техн. наук, доц., директор Политехнического института; **А. В. Земцов**, директор Института математики и информационных систем; **А. А. Костин**, канд. ист. наук, доц., директор Института гуманитарных и социальных наук; **Г. И. Симонова**, д-р пед. наук, доц., директор Педагогического института; **М. С. Ившин**, канд. экон. наук, директор Юридического института; **Е. Л. Сырцова**, канд. пед. наук, доц., директор Института непрерывного образования российских и иностранных граждан.

Редакционная коллегия сборника:

С. Г. Литвинец, канд. с.-х. наук, доц.; **И. В. Смольняк**, канд. ист. наук; **Е. Г. Рылова**; **Д. В. Седов**; **Л. В. Капитурова**; **О. Н. Пересторонина**, канд. биол. наук, доц.; **Е. А. Мартинсон**, канд. техн. наук, доц.; **М. А. Морозова**, канд. биол. наук, доц.; **Е. В. Рябова**, канд. биол. наук; **В. Е. Круковский**, канд. юрид. наук; **Ю. В. Ланских**, канд. техн. наук; **Г. В. Ковязина**, канд. пед. наук; **Д. В. Ильин**, канд. ист. наук; **В. А. Крысова**, канд. пед. наук, доц.; **М. Г. Швецова**, канд. филол. наук, доц.; **И. В. Романова**, канд. пед. наук, доц.; **Н. Л. Караваяев**, канд. филос. наук, доц.; **О. В. Байкова**, д-р филол. наук, проф.; **А. А. Печенкин**, д-р ист. наук, доц.; **Н. В. Булдакова**, д-р пед. наук, доц.; **Е. В. Зонова**, канд. филол. наук; **Н. Г. Наумова**, канд. филол. наук, доц.; **Е. О. Галицких**, д-р пед. наук, профессор; **О. В. Анфилатова**, канд. пед. наук, доцент; **С. А. Юрков**, канд. юрид. наук; **М. П. Голенок**, канд. культурологии, доц.; **А. В. Скутнев**, канд. ист. наук; **М. И. Земцов**, канд. техн. наук, доц.; **Т. В. Беличева**, канд. биол. наук, доц.; **Л. А. Адамайтис**, канд. экон. наук, доц.; **С. А. Пупышева**, канд. геогр. наук, доц.; **Е. А. Бармина**, канд. экон. наук; **Ю. В. Игошина**, канд. филос. наук, доц.; **А. В. Шпенглер**, канд. экон. наук, доц.; **С. Г. Ворончихин**, канд. техн. наук, доц.; **Е. В. Каранина**, канд. экон. наук, доц.; **Н. К. Савельева**, канд. экон. наук; **А. Г. Хлебков**, канд. физ.-мат. наук, доц.; **А. В. Шатров**, д-р физ.-мат. наук, доц.; **Ю. Н. Ушакова**, канд. хим. наук, доц.; **Т. А. Мусихина**, канд. геогр. наук, доц.; **Д. А. Кондратьев**, канд. хим. наук; **Р. Л. Веснин**, канд. техн. наук; **Г. М. Безверхов**, канд. архитектуры, доц.; **С. П. Грачев**, канд. техн. наук, доц.; **О. Б. Лисовская**, канд. техн. наук, доц.; **Ш. В. Бузиков**, канд. техн. наук; **Е. П. Петров**, д-р техн. наук, проф.; **О. М. Вахрушева**, канд. биол. наук; **Ю. В. Юркин**, канд. техн. наук; **А. Б. Чаганов**, канд. техн. наук; **Д. М. Суворов**, канд. техн. наук, доц.; **О. Ю. Медведев**, канд. техн. наук; **Д. А. Страбыкин**, д-р техн. наук, проф.; **А. А. Красных**, д-р техн. наук, проф.; **А. А. Фоминых**, канд. техн. наук; **С. И. Охалкин**, канд. техн. наук, доц.; **А. В. Новиков**, канд. техн. наук, доц.; **А. В. Вильнер**, канд. техн. наук, доц.; **Е. В. Котельников**, канд. техн. наук, доц.; **Е. А. Куимов**, канд. техн. наук, доц.

О-285 Общество. Наука. Инновации (НПК-2019) [Электронный ресурс] : сб. ст. : XIX Всерос. науч.-практ. конф., 1–26 апр. 2019 г. : в 4 т. – Киров : [Изд-во ВятГУ], 2019. – 4 т. – 4 эл. опт. диска (CD-ROM). ISBN 978-5-98228-197-5

УДК 061.3:001.789(082)

ББК 60.52:60.561.8(082)

© Вятский государственный университет
(ВятГУ), 2019

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Вятский государственный университет»

ОБЩЕСТВО. НАУКА. ИННОВАЦИИ
(НПК-2019)

Сборник статей

**XIX Всероссийская
научно-практическая
конференция 1–26 апреля 2019 г.**

Том 1
Биологические и химические науки

Киров
2019

УДК 061.3:001.789(082)

ББК 60.52:60.561.8(082)

О-285

*Печатается по рекомендации Научного совета
Вятского государственного университета*

Оргкомитет конференции:

В. Н. Пугач, канд. экон. наук, доц., ректор (председатель оргкомитета); **С. Г. Литвинец**, канд. с.-х. наук, доц., проректор по науке и инновациям (зам. председателя оргкомитета); **С. А. Пересторонин**, главный бухгалтер, руководитель Департамента экономики и финансов; **И. В. Смольняк**, канд. ист. наук, директор Научного издательства; **Л. К. Патрушева**, канд. пед. наук, доц., руководитель Центра публикационной активности; **Е. Г. Рылова**, эксперт Отдела интеллектуальной собственности; **Д. В. Седов**, руководитель Департамента Информационных технологий; **Л. В. Капитурова**, заведующий Научной библиотекой; **М. В. Садакова-Ильина**, редактор Управления воспитательной и социальной работы; **Е. А. Мартинсон**, канд. техн. наук, доц., директор Института биологии и биотехнологии; **И. В. Губин**, канд. техн. наук, доц., директор Политехнического института; **А. В. Земцов**, директор Института математики и информационных систем; **А. А. Костин**, канд. ист. наук, доц., директор Института гуманитарных и социальных наук; **Г. И. Симонова**, д-р пед. наук, доц., директор Педагогического института; **М. С. Ившин**, канд. экон. наук, директор Юридического института; **Е. Л. Сырцова**, канд. пед. наук, доц., директор Института непрерывного образования российских и иностранных граждан.

Редакционная коллегия сборника:

С. Г. Литвинец, канд. с.-х. наук, доц.; **И. В. Смольняк**, канд. ист. наук; **Е. Г. Рылова**; **Д. В. Седов**; **Л. В. Капитурова**; **О. Н. Пересторонина**, канд. биол. наук, доц.; **Е. А. Мартинсон**, канд. техн. наук, доц.; **М. А. Морозова**, канд. биол. наук, доц.; **Е. В. Рябова**, канд. биол. наук; **В. Е. Круковский**, канд. юрид. наук; **Ю. В. Ланских**, канд. техн. наук; **Г. В. Ковязина**, канд. пед. наук; **Д. В. Ильин**, канд. ист. наук; **В. А. Крысова**, канд. пед. наук, доц.; **М. Г. Швецова**, канд. филол. наук, доц.; **И. В. Романова**, канд. пед. наук, доц.; **Н. Л. Караваяев**, канд. филос. наук, доц.; **О. В. Байкова**, д-р филол. наук, проф.; **А. А. Печенкин**, д-р ист. наук, доц.; **Н. В. Булдакова**, д-р пед. наук, доц.; **Е. В. Зонова**, канд. филол. наук; **Н. Г. Наумова**, канд. филол. наук, доц.; **Е. О. Галицких**, д-р пед. наук, профессор; **О. В. Анфилатова**, канд. пед. наук, доцент; **С. А. Юрков**, канд. юрид. наук; **М. П. Голенок**, канд. культурологии, доц.; **А. В. Скутнев**, канд. ист. наук; **М. И. Земцов**, канд. техн. наук, доц.; **Т. В. Беличева**, канд. биол. наук, доц.; **Л. А. Адамайтис**, канд. экон. наук, доц.; **С. А. Пупышева**, канд. геогр. наук, доц.; **Е. А. Бармина**, канд. экон. наук; **Ю. В. Игошина**, канд. филос. наук, доц.; **А. В. Шпенглер**, канд. экон. наук, доц.; **С. Г. Ворончихин**, канд. техн. наук, доц.; **Е. В. Каранина**, канд. экон. наук, доц.; **Н. К. Савельева**, канд. экон. наук; **А. Г. Хлебов**, канд. физ.-мат. наук, доц.; **А. В. Шатров**, д-р физ.-мат. наук, доц.; **Ю. Н. Ушакова**, канд. хим. наук, доц.; **Т. А. Мусихина**, канд. геогр. наук, доц.; **Д. А. Кондратьев**, канд. хим. наук; **Р. Л. Веснин**, канд. техн. наук; **Г. М. Безверхов**, канд. архитектуры, доц.; **С. П. Грачев**, канд. техн. наук, доц.; **О. Б. Лисовская**, канд. техн. наук, доц.; **Ш. В. Бузиков**, канд. техн. наук; **Е. П. Петров**, д-р техн. наук, проф.; **О. М. Вахрушева**, канд. биол. наук; **Ю. В. Юркин**, канд. техн. наук; **А. Б. Чаганов**, канд. техн. наук; **Д. М. Суворов**, канд. техн. наук, доц.; **О. Ю. Медведев**, канд. техн. наук; **Д. А. Стрбыкин**, д-р техн. наук, проф.; **А. А. Красных**, д-р техн. наук, проф.; **А. А. Фоминых**, канд. техн. наук; **С. И. Охупкин**, канд. техн. наук, доц.; **А. В. Новиков**, канд. техн. наук, доц.; **А. В. Вильнер**, канд. техн. наук, доц.; **Е. В. Котельников**, канд. техн. наук, доц.; **Е. А. Куимов**, канд. техн. наук, доц.

О-285 Общество. Наука. Инновации (НПК-2019) [Электронный ресурс] : сб. ст. : XIX Всерос. науч.-практ. конф., 1–26 апреля 2019 г. В 4 т. Т. 1. Биологические и химические науки. – Киров : [Изд-во ВятГУ], 2019. – 210 с. – 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

ISBN 978-5-98228-198-2 (Т. 1.)

ISBN 978-5-98228-197-5

УДК 061.3:001.789(082)

ББК 60.52:60.561.8(082)

© Вятский государственный университет
(ВятГУ), 2019

СОДЕРЖАНИЕ

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

<i>Белозёров В. С., Ананченко Б. А., Коньшев И. В.</i> Отработка метода оценки силы межмолекулярного взаимодействия в системе «антиген-антитело» с использованием атомно-силовой микроскопии	7
<i>Бессолицына Е. А., Копосова О. Н.</i> Подбор праймеров для идентификации <i>Borrelia garinii</i> , <i>Borrelia afzelii</i> , <i>Borrelia burgdorferi</i>	13
<i>Домнина Е. А., Коновалова И. А., Смирнова Г. С.</i> Выращивание семян сосны обыкновенной с закрытой корневой системой в условиях Кировской области	20
<i>Дьяченко С. А., Вылегжанина Е. А., Москвин А. С.</i> Отношение к раздельному сбору бытового мусора населения города Кирова (на примере жителей «Квартала 119»)	24
<i>Козлова Т. В., Дегтянникова Е. В., Бузиков Р. М.</i> Оценка углеводородокисляющей активности изолятов бактерий, выделенных из почвы Кировской области	29
<i>Козлова Ю. Л., Скуднова Т. А., Бессолицына Е. А.</i> Изучение влияния стимуляторов роста на продукцию ферментов лигнолитического комплекса микромицетами	36
<i>Коновалова И. А., Шаклеина М. Н., Лелекова Е. В.</i> Список таёжных и тундровых видов природной флоры, рекомендуемых для экстенсивного кровельного озеленения	43
<i>Кротких И. А., Петров И. Е.</i> Исследование требований и функциональных возможностей модуля контроля процесса питания спортсмена для информационной системы организации тренировочного процесса	51
<i>Морозова М. А., Беснятых О. Ю., Заболотских О. А.</i> Исследование температурной реакции кисти на холодовую пробу методом инфракрасной термографии	59
<i>Орлов М. М., Савинков А. В.</i> Влияние кастрации, проведённой в возрасте 2,5 месяцев у бычков чёрно-пёстрой породы, на весовые показатели эндокринных органов	66
<i>Петряков В. В.</i> Характер роста и развития микроводоросли спирулины, произрастающей в искусственной среде	71
<i>Петряков В. В., Орлов М. М.</i> Влияние добавления микроэлементов в рацион сельскохозяйственной птицы на показатели сохранности, среднесуточного прироста и среднего живого веса	75
<i>Сорокожердьева М. М., Позолотина Н. В.</i> Исследование влияния защитных сред высушивания на выживаемость лактобактерий в процессе хранения в составе пробиотического препарата	80
<i>Тарабрин В. В., Орлов М. М.</i> Влияние введения гидролизованного ила в рацион кормления утят пекинской породы на показатели живой массы, расход корма в сутки и среднесуточного привеса	85
<i>Хасаншина З. Р., Волкова М. В.</i> Роль эпителия и макрофагов в патогенезе воспалительных заболеваний кишечника (обзор литературы)	89

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

<i>Камалов К. О., Ахмаров Ф. И.</i> Исследование лакокрасочных композиций на основе пигмента, полученного из цинкового купороса.....	97
<i>Кондратьев Д. А., Зайцев М. А., Камалов К. О.</i> Изучение условий получения поверхностных сплавов системы эрбий-никель в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития и калия ...	103
<i>Лихачев В. А., Стариков С. С.</i> Исследование питтинговой коррозии нержавеющей стали 12Х18Н10Т в средах производства нитрата калия	108
<i>Мансурова И. А., Белозеров В. С., Солодянкин Е. А.</i> Разработка схемы активации пиролизного углерода с целью повышения его адсорбционных свойств.....	117
<i>Маслов Л. Б., Фомин С. В., Королев П. В.</i> Экспериментально-вычислительные подходы к построению моделей пневматической шины с учётом диссипации энергии	125
<i>Мусихина Т. А., Наумова А. И.б, Фукалова Е. В.</i> Исследование изменения массы сброса загрязняющих веществ в водные объекты Кировской области за период 1997-2017 годов ..	132
<i>Мутных И. С., Фомин С. В.</i> Выбор реакционной среды и условий проведения синтеза сульфосодержащих перфторированных полимеров для получения ион-, протонпроводящих мембран	138
<i>Пентин М. А., Пинаева Е. А., Четвертных Ю. А.</i> Гетерогенное допирование сульфидпроводящего BaSm_2S_4 полупроводниковым дисульфидом циркония.....	145
<i>Питиримова Е. А., Вершинина Н. Н., Бурков А. А.</i> Применение полимеров в производстве удобрений пролонгированного действия	153
<i>Поторочина О. А., Коток В. А., Коваленко В. Л.</i> Изучение влияния промывки на электрохромные свойства композитных плёнок PVC-Ni(OH)_2	157
<i>Тетесова А. А., Фукс С. Л., Хитрин С. В.</i> Сорбция катионов тяжёлых металлов из сточной воды модификациями гидролизного лигнина.....	163
<i>Фукс С. Л., Хитрин С. В., Михалицына Ю. С.</i> Новые возможности снижения попадания тяжёлых металлов из металлических изделий в окружающую среду	174
<i>Хранилов Ю. П., Еремеева Т. В., Захаров А. В.</i> Учёт ионных равновесий в системе Fe^{3+} - F^- при электрорафинировании медного порошка, загрязнённого железом	180
<i>Шилов И. Б., Хазиев А. И., Ануфриева А. М.</i> Исследование старения резин на основе бутадиен-нитрильного каучука	186
<i>Широкова Е. С., Юферева Я. Н., Ефремов В. Е.</i> Отработка методики оценки теплоёмкости резин с использованием DSC-60 ф. Shimadzu.....	193
<i>Шишкина С. В., Бервицкая О. С., Леушина Я. В.</i> Влияние гидроксидов переходных металлов на рН растворов в камерах электродиализатора.....	199
<i>Юферева Я. Н., Мокеева А. А., Пестовский К. А.</i> Подбор режима 3D-печати АБС-пластиком при помощи принтера Hercules Strong.....	206

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Отработка метода оценки силы межмолекулярного взаимодействия в системе «антиген-антитело» с использованием атомно-силовой микроскопии

Белозёров В. С.^a, Ананченко Б. А.^b, Конышев И. В.^c

аспирант, инженер НОЦ «Нанотехнологии» ВятГУ^a

кандидат химических наук, руководитель НОЦ «Нанотехнологии» ВятГУ^b

кандидат биологических наук, инженер НОЦ «Нанотехнологии» ВятГУ^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a,b,c}

E-mail:belozerovvs@mail.ru^a, boris.f5112@gmail.com^b,konyshevil@yandex.ru^c

Аннотация: Изучение единичных межмолекулярных взаимодействий является одним из перспективных направлений в современной биологии, биофизики и биотехнологии. Такие взаимодействия имеют различную природу (антиген-антитело, лиганд-рецептор и др.) и могут опосредовать адгезию микроорганизмов к клеткам макроорганизма, что способствует реализации патогенетического потенциала микроорганизма.

Изучение межмолекулярных взаимодействий позволяет оценить возможность влияния на силу адгезии микроорганизмов, что открывает перспективы разработки антимикробных препаратов, основным механизмом действия которых является уменьшение вероятности возникновения и развития инфекционных заболеваний.

В данной работе рассматриваются способы функционализации кантилевера препаратом липополисахарида (ЛПС) *Yersinia pseudotuberculosis* и подложки (слюды) препаратами комплементарных антител с использованием бифункционализированного полиэтиленгликоля (ПЭГ), а также приводятся результаты оценки силы взаимодействия в системе ЛПС – антитела с использованием метода атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Цель работы – оценить возможность использования методики функционализации кантилевера и подложки с использованием ПЭГ для изучения силы взаимодействия между единичными молекулами с использованием АСМ.

В результате проведенных исследований было показано, что разработанный метод может быть использован для количественной оценки силы взаимодействия между молекулами в системах «антиген–антитело» и др.

Ключевые слова: сенсibilизация, силовая спектроскопия, адгезия, бионанотехнологии.

Введение. В настоящее время считается, что одним из основных факторов реализации патогенетического потенциала микроорганизмов являются их адгезивные свойства, опосредованные взаимодействием поверхностных адгезинов. Для изучения межмолекулярных взаимодействий и оценки их силовых характеристик применяются несколько биофизических подходов: метод магнитной ловушки, метод оптического пинцета и атомно-силовая микроскопия [Neuman K. S., Nagy A., p. 491].

Из представленных методов силовой спектроскопии, атомно-силовая микроскопия является наиболее распространённым методом для изучения взаимодействий между молекулами. Возможность расположить на острой игле зонда (кантилевера) единичные молекулы позволяет оценивать тонкие взаимодействия в системе «молекула-молекула», а использование линкеров, например, полиэтиленгликоля, позволяет разделить межмолекулярные взаимодействия в пространстве.

Используемые в АСМ зонды обладают жёсткостью в диапазоне $10-10^5$ пН·нм⁻¹, что позволяет определять силы взаимодействия молекул в диапазоне от нескольких десятков пиконьютон до нескольких наноньютон.

Основными функциональными частями атомно-силового микроскопа являются неподвижный кантилевер, подвижный пьезоэлектрический сканер с образцом, фотодетектор, регистрирующий сигнал. Принципиальная схема устройства АСМ показана на Рис. 1.

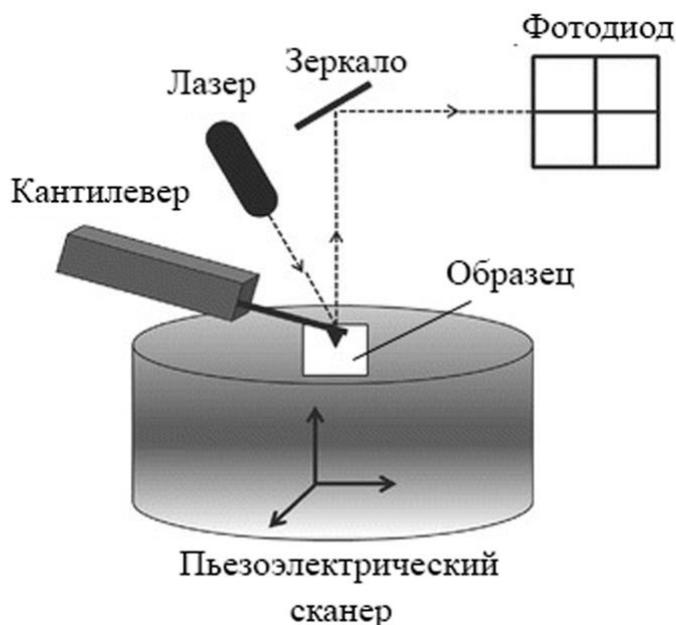


Рисунок 1. Принципиальная схема устройства атомно-силового микроскопа.

Принцип работы атомно-силового микроскопа заключается в регистрации мгновенного положения лазерного луча, отраженного от поверхности консоли кантилевера, на фотодетекторе. При взаимодействии иглы кантилевера с по-

верхностью образца, консоль изгибается, что приводит к отклонению лазерного пучка и изменению его положения на фотодетекторе.

Цель исследования. Отработать метод оценки силы взаимодействия между липополисахаридом *Yersinia pseudotuberculosis* и комплементарными к нему антителами в системе «ПЭГ-антиген-антитело-ПЭГ» с использованием атомно-силовой микроскопии.

Методы исследования. Оценка сил межмолекулярных взаимодействий проводилась с использованием кантилеверов серии PNP-DB, имеющих радиус закругления иглы ~20 нм и жёсткость консоли кантилевера ~0.06 пН·нм⁻¹.

В экспериментальной паре антиген-антитело в качестве антигена использовался препарат липополисахарида, выделенный методом «горячего фенола» [Westphal O., Jann K., с. 83] из клеток бактерий *Yersinia pseudotuberculosis* O1b, выращенных при +10°C. В качестве второго компонента модельной системы использовали антитела, специфичные к О-боковым цепям ЛПС. Контролем являлись гетерологичные антитела к белковому эпитопу наружной мембраны возбудителя (МКАт-7).

Процесс присоединения биологически активных молекул к функциональным частям АСМ состоял из двух стадий: модификации и функционализации. На этапе модификации проводили аминирование поверхностей кантилевера и слюды с использованием 3-аминопропилтриэтоксисилана (APTES). Перед этапом функционализации для разрушения крупномолекулярных агрегатов ЛПС, препарат обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут. Далее препараты антител и ЛПС центрифугировали при 13000g в течение 15 минут для осаждения оставшихся агрегатов, после чего пропускали через фильтры с диаметром пор 0.24 мкм. На этапе функционализации образовавшиеся на кантилевере аминокислотные группы ковалентно связывали с бифункционализированным полиэтиленгликолем (Acetal-PEG-NHS) через сукцинимидные группы (NHS-), свободный конец которого связывали с молекулами антигена и антител [Gruber H., p. 10].

Определение сил разрыва связей между молекулами на атомно-силовом микроскопе осуществлялось в контактном режиме. Все измерения проводились в фосфатном буферном растворе.

Эксперимент проводился в соответствии со следующей схемой: к неподвижному кантилеверу с нанесёнными молекулами ЛПС подводился сканер с образцом (слюда, покрытая антителами) до момента контакта иглы кантилевера с поверхностью слюды, затем сканер двигался ещё на 50-100 нм до достижения сигнала DFL, равного 2-3 нА. Выдержав паузу в 1 с, сканер с образцом опускали на 1 мкм. В процессе подведения и отведения сканера записывалась хронограмма зависимости сигнала фотодетектора (DFL) от расстояния, пройденного сканером. На Рис. 2 представлен участок хронограммы сигнала DFL в диапазоне 30-200 нм.

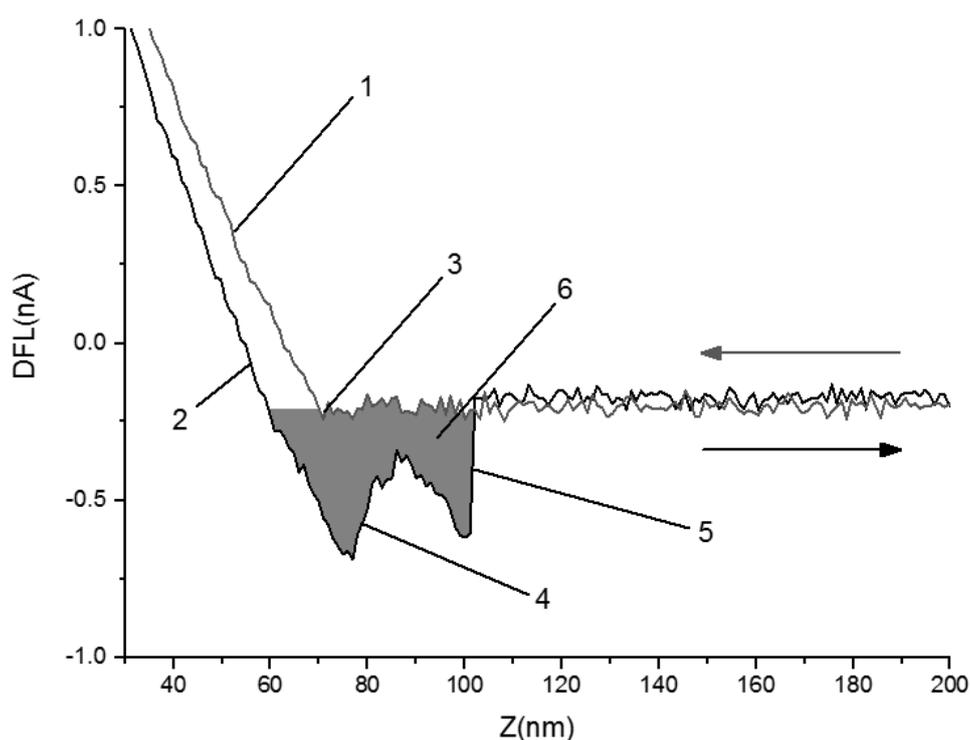


Рисунок 2. Зависимость сигнала (DFL) на фотодетекторе от расстояния, пройденного сканером: 1-подведение сканера, 2-отведение сканера, 3-момент контакта, 4-первый разрыв связей, 5- последний разрыв связей, 6-площадь между кривыми подведения и отведения.

Резкие изменения сигнала на хронограмме (4, 5) указывают на разрыв связей. Предположительно, первое изменение сигнала (4) характеризует разрыв связей между кантилевером и подложкой, а последнее (5) – между молекулами

антигена и антител. Использование полиэтиленгликоля (ПЭГ) как связующего элемента между кантилевером (слодой) и молекулами антигена (антител) обеспечивает разделение взаимодействий в пространстве, что позволяет выделить специфические взаимодействия [O. N. Willemsen et al., p. 2220], уменьшив влияние со стороны неспецифических сил, возникающих между кантилевером и слодой (например, электростатические, капиллярные силы и др.). Далее производился программный пересчёт сигнала DFL в пН.

Результаты исследований, их обсуждение. Результаты представлены в виде средних значений силы отрыва, площади между кривыми подведения и отведения (работа по разрыву всех связей), а также в виде гистограмм распределения сил отрыва (взаимодействия) и аппроксимирующих кривых силы отрыва (Табл. 1, Рис. 3).

Таблица 1

Количественная характеристика взаимодействия липополисахарида с моноклональными антителами

Оцениваемые показатели	Значение показателей для микросфер...	
	ЛПС – МКАт-2	ЛПС – МКАт-7
Сила взаимодействия, нН	0.711±0.542	0.474±0.250
Площадь под кривой	38.9±43.0	10.7±11.0

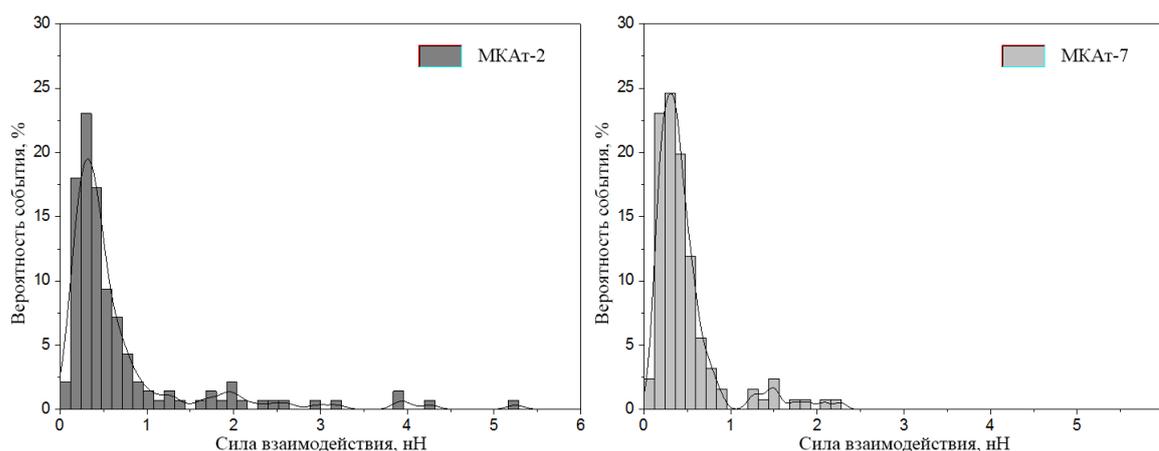


Рисунок 3. Гистограммы распределения сил взаимодействия.

На основе полученных данных о взаимодействиях ЛПС с препаратами МКАт-2 и МКАт-7 были установлены достоверные различия ($p \leq 0.01$) в средних значениях силы разрыва связей и соответствующих площадей между кривыми.

выми подведения и отведения. Для специфического взаимодействия в системе «ЛПС -МКАт-2» наблюдаются высокоамплитудные разрывы связей в диапазоне 2.5-5.5 нН, которые отсутствуют при взаимодействии ЛПС с неспецифическим препаратом МКАт-7.

Выводы. В результате проведенных исследований была отработана методика функционализации поверхностей кантилевера и слюды препаратами липополисахарида и антител с использованием полиэтиленгликоля. Был отработан метод количественной оценки сил межмолекулярного взаимодействия с использованием атомно-силовой микроскопии. Определена сила взаимодействия между липополисахаридом и двумя типами антител (комплементарными и гетерологичными) в системе «ПЭГ-антиген - антитело-ПЭГ». Данный метод может использоваться для исследований межмолекулярных взаимодействий антиген-антитело и др.

Библиографический список

1. Neuman K. C., Nagy A. Single-molecule force spectroscopy: optical tweezers, magnetic tweezers and atomic force microscopy // Nat. Methods. 2008. Vol. 5. P. 491–505.
2. Westphal O., Jann K. // Methods Carbohydr. Chem. 1965. Vol. 5. P. 83–91.
3. Gruber H. Functionalization of AFM tips with Acetal Linkers - JKU. Linz, 2013. P. 10. URL: <https://www.jku.at/biophysics/content/e54633/e54706/e201881/> (дата обращения 15.02.2018).
4. Simultaneous Height and Adhesion Imaging of Antibody-Antigen Interactions by Atomic Force Microscopy / O. H. Willemsen et al. // Biophysical Journal. 1998. Vol. 75. P. 2220–2228.

Подбор праймеров для идентификации *Borrelia garinii*, *Borrelia afzelii*, *Borrelia burgdorferi*

Бессолицына Е. А.^a, Копосова О. Н.^b

кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии^a
студент кафедры микробиологии^b

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a, b}

E-mail: bess2000@mail.ru^a, galeolya@mail.ru^b

Аннотация: Спирохеты рода *Borrelia* – возбудители опасного трансмиссивного заболевания, болезни Лайма. Заболевание характеризуется многообразием проявлений, что усложняет постановку диагноза. Разные виды боррелий отличаются тем, что при инфицировании вызывают наиболее характерные для них проявления: поражения суставов при *Borrelia burgdorferi*, кожные заболевания при *Borrelia afzelii*, нейроборрелиоз при *Borrelia garinii*. Поэтому необходима разработка точных методов диагностики боррелиоза, а также видовой диагностики боррелий для анализа распространения их видов. Целью данной работы является разработка набора праймеров для идентификации *B. garinii*, *B. afzelii* и *B. burgdorferi* методом ПЦР. В ходе работы были подобраны две пары праймеров для идентификации указанных видов боррелий и оптимальные условия для ПЦР-реакции. Эти праймеры могут быть использованы как для анализа инфицированности клещей-переносчиков разными видами боррелий, так и при диагностике боррелиоза.

Ключевые слова: боррелиоз, *Borrelia*, болезнь Лайма, трансмиссивные инфекции.

Введение. Иксодовый клещевой боррелиоз (ИКБ, клещевой боррелиоз, Лайм-боррелиоз, болезнь Лайма) относится к распространенным трансмиссивным клещевым инфекциям. Это заболевание вызывается спирохетами рода *Borrelia* [Лобзин Ю. В., с. 49]. Среди боррелий выявлены следующие возбудители болезни Лайма: *B. burgdorferi*, *B. garinii*, *B. afzelii*, *B. valaisiana*, *B. lusitaniae*, *B. spielmanii*, *B. bissetii*, *B. miyamotoi*, *B. mayonii* [Манзенюк И. Н., с. 5]. Из них в Европе и в европейской части Российской Федерации наиболее распространены *B. afzelii* и *B. garinii*, реже *B. burgdorferi* [Довнар-Запольская О. Н., Манкевич Р. Н., с. 10; Strain typing of *Borrelia burgdorferi*, *Borrelia afzelii* and *Borrelia garinii* by using multiple-locus variable-number tandem repeat analysis, с. 4612]. В 2011 году в России были выявлены случаи боррелиоза, вызванные *B. miyamotoi* [Meningoencephalitis from *Borrelia miyamotoi* in an Immunocompromised Patient, с. 241].

Клещевой боррелиоз отличается многообразием проявлений и осложнений. До 1975 года различные проявления этой болезни описывались как разные заболевания [Безбородов Н. Г., Половинкина Н. А., Попова С. П., с. 32].

Для каждого вида боррелий характерны свои симптомы вызванного ими заболевания. При заражении *B. burgdorferi* чаще всего поражаются суставы. Если возбудитель заболевания *B. afzelii*, то обычно возникают поражения кожи, а при *B. garinii* боррелиоз чаще сопровождается неврологическими проявлениями [Довнар-Запольская О. Н., Манкевич Р. Н., с. 10–11].

Есть различия и в резервуарных хозяевах, в популяциях которых циркулируют боррелии. *B. afzelii* чаще циркулируют в популяциях грызунов, а большинство штаммов *B. garinii* – у птиц [A new *Borrelia* species defined by multilocus sequence analysis of housekeeping genes, с. 5410]. Роль переносчиков боррелий в природных очагах выполняют клещи.

Основной переносчик боррелий – клещи рода *Ixodes*. В России это таёжный клещ *I. persulcatus* и лесной клещ *I. ricinus*. Уровень инфицированности клещей боррелиями зависит от географического региона и присутствия очагов инфекции. В Кировской области во всех районах выявлены очаги клещевых инфекций. Согласно данным Роспотребнадзора заболеваемость боррелиозом в области колеблется, при этом в 2017 и 2018 годах отмечено повышение заболеваемости боррелиозом. В 2018 году это 240 случаев заболеваний [8].

Диагностика боррелиоза затрудняется разнообразием проявлений заболевания и тем, что мигрирующая эритема, которая является наиболее точным симптомом, проявляется не во всех случаях. Поэтому необходима разработка наиболее точных методов диагностики этого заболевания. К таким методам относятся серологические реакции, которые наиболее распространены для диагностики боррелиоза, и молекулярные методы, такие как метод полимеразной цепной реакции (ПЦР) [Лайм-боррелиоз, с. 12].

Чувствительность для ПЦР-метода при лабораторной диагностике меньше, чем для серологических реакций, но он позволяет осуществлять этиологическую диагностику клещевого боррелиоза у иммуносупрессированных пациентов, оценивать эффективность противобактериальной терапии и широту распространения разных видов клещевого боррелиоза. Также этот метод проще и быстрее культивирования боррелий и, в отличие от серологических реакций,

позволяет выявить заболевание на ранних стадиях [Тимофеева Е. В., Дракина С. А., Орлова С. В., с. 10]. Кроме того, метод ПЦР удобен для определения инфицированности боррелиями клещей. ДНК-мишенями для разрабатываемых методов ПЦР-диагностики боррелиоза являются плазмидные гены боррелий, кодирующие синтез поверхностных липопротеинов А и В (OspA и OspB), а также хромосомные гены флагеллин, 16S rРНК и 23S rРНК, р66/Oms66 [Манзюк И. Н., с. 38].

Таким образом, боррелиоз – это распространенное и опасное инфекционное заболевание, диагностику которого на данный момент продолжают совершенствовать.

Цель исследования: разработать набор праймеров для идентификации *B. garinii*, *B. afzelii*, *B. burgdorferi* методом ПЦР.

Задачи исследования:

- 1) подобрать праймеры для ПЦР-реакции для идентификации *B. garinii*, *B. afzelii*, *B. burgdorferi*;
- 2) определить оптимальные условия для ПЦР-реакции с отобранными праймерами.

Методы исследования. На основе анализа литературы были отобраны последовательности генов боррелий, наиболее перспективные для подбора праймеров для их идентификации. Это гены, кодирующие 16S рРНК, 23S рРНК, гены RecA, RpoD, OspD, OspC, OspA [Современное состояние проблемы иксодового клещевого боррелиоза (болезни Лайма) у детей, с. 27; Phylogenetic analysis of *Borrelia* species based on flagellin gene sequences and its application for molecular typing of Lyme disease *Borreliae*, с. 898]. Получены нуклеотидные последовательности этих генов из базы данных NCBI и выполнены выравнивания в программе AliBee – Multiple Alignment на сайте GeneBee.

В полученных выравниваниях вручную проводился подбор праймеров с учётом требований к праймерам с проверкой на специфичность в BLAST.

Температура отжига для отобранных праймеров рассчитывалась по формуле:

$$T_m = [(A+T) \times 2^\circ\text{C}] + [(C+G) \times 4^\circ\text{C}]$$

Далее проводился подбор условий для ПЦР для выбранных праймеров. Матрицей служила ДНК, выделенная из клещей родов *Ixodes* и *Dermacentor*, собранных на территории Кировской области с травяного покрова и домашних животных, в которых в предыдущих исследованиях было выявлено присутствие ДНК боррелий. Изменялись два параметра: температура отжига и концентрация MgCl_2 в составе реакционной смеси для ПЦР. Использованные в ходе работы варианты температуры отжига праймеров: 42°C , 46°C , 50°C , 55°C , 60°C , 65°C и 72°C . MgCl_2 использовали в концентрациях по 1,5 мМ, 2 мМ, 2,5 мМ и 3 мМ.

Для детекции продуктов амплификации использовался метод вертикального электрофореза в 6,0 % полиакриламидном геле.

Результаты исследований, их обсуждение. Уровень специфичности, необходимый для различения видов боррелий, показали только праймеры к последовательностям генов *OspD* и *OspC* (использованные в работе последовательности с номерами в базе NCBI в Табл. 1 и Табл. 2).

Таблица 1

**Нуклеотидные последовательности гена *OspD*
Borrelia garinii, *Borrelia afzelii*, *Borrelia burgdorferi***

№ последовательности	Вид и штамм	Номер в базе данных NCBI
1	<i>Borrelia garinii G1</i>	U05337.1
2	<i>Borrelia garinii R-IP90</i>	U05325.1
3	<i>Borrelia garinii 20047</i>	U05323.1
4	<i>Borrelia afzelii VS461</i>	U05329.1
5	<i>Borrelia afzelii Pgau</i>	U05322.1
6	<i>Borrelia afzelii PKo</i>	CP000399.1
7	<i>Borrelia burgdorferi</i>	L34055.1
8	<i>Borrelia burgdorferi</i>	M97452.1
9	<i>Borrelia burgdorferi lp7</i>	U05327.1

Нуклеотидные последовательности гена OspC
Borrelia garinii*, *Borrelia afzelii*, *Borrelia burgdorferi

№ последовательности	Вид и штамм	Номер в базе данных NCBI
1	<i>Borrelia garinii strain 261K</i>	DQ064601.1
2	<i>Borrelia garinii strain E61</i>	DQ064600.1
3	<i>Borrelia garinii</i>	AF098941.1
4	<i>Borrelia afzelii</i>	KJ850255.1
5	<i>Borrelia afzelii</i>	AF098942.1
6	<i>Borrelia afzelii strain A91</i>	AF501318.1
7	<i>Borrelia bavariensis PBi</i>	CP000014.1
8	<i>Borrelia burgdorferi</i>	U04240.1
9	<i>Borrelia burgdorferi N40</i>	JN969070.1
10	<i>Borrelia burgdorferi HB19</i>	U04281.1
11	<i>Borrelia valaisiana QSYSP4</i>	EU135607.1
12	<i>Borrelia valaisiana QSDS4</i>	EU135606.1
13	<i>Borrelia valaisiana 1046</i>	JX888448.1
14	<i>Borrelia bissetii DN127</i>	CP002747.1
15	<i>Borrelia spielmanii A14S</i>	CP001467.1

В полученных выравниваниях были подобраны праймеры:

- для OspD, температура отжига 57°C:
 - OspD F 5'-GTTTATTTTAC(G/T/A)TA(T/G/C)CTCTCAATATC-3';
 - OspD R 5'-GCTTCTTTTAGTGAATTTGTAGTT-3';
- для OspC, температура отжига 55°C:
 - OspC F 5'-GCG(C/T/A)ATATTAATGACTTTATTTTAT-3';
 - OspC R 5'-CTGTAATTTTGTG(C/T/A)CTTATT(A/G/C)ACTGT-3'.

Кроме того, появилась возможность при помощи двух пар праймеров различить три исследуемых вида за счёт разной длины получаемых в ходе амплификации фрагментов ДНК:

- для праймеров OspD:
 - *Borrelia garinii* – 139 нк;
 - *Borrelia afzelii* – 139 нк;
 - *Borrelia burgdorferi* – 190 нк;
- для праймеров OspC:
 - *Borrelia garinii* – 124 нк;

- *Borrelia afzelii* – 133 нк;
- *Borrelia burgdorferi* – 130 нк.

В результате были получены оптимальные для отобранных праймеров условия. К ним относятся температура отжига 42°C и MgCl₂ в концентрации 1,5 мМ. Результат представлен на Рис. 1.

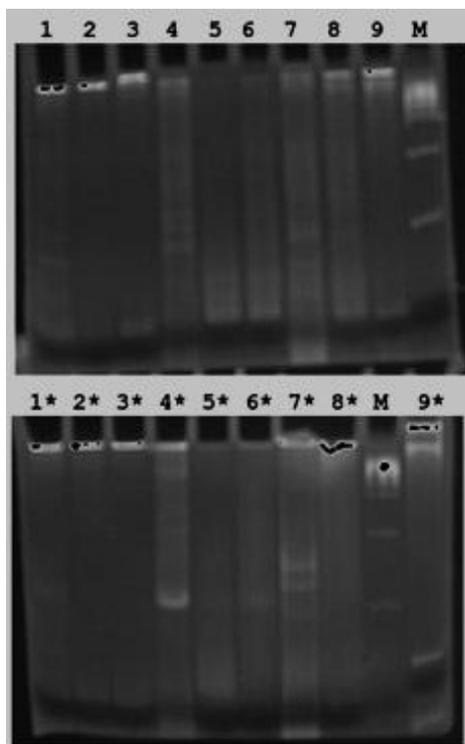


Рисунок 1. Гель электрофорез амплификации, праймеры OspCF/R и OspD F/R 42°C, 1,5 мМ. Дорожка 1–8 (OspD) – № 1570, 1568, 1566, 1565, 1563, 1560, 1558, 1556; дорожка 9 – отрицательный контроль; М – маркер; дорожка 1*–8* (OspC) – № 1570, 1568, 1566, 1565, 1563, 1560, 1558, 1556; дорожка 9* – отрицательный контроль; М – маркер.

Таким образом, в ходе работы были подобраны две пары праймеров для идентификации *Borrelia garinii*, *Borrelia afzelii*, *Borrelia burgdorferi* и определены оптимальные условия для ПЦР-реакции. В дальнейшем планируется проверка праймеров путём секвенирования и определение видов боррелий в клещах, собранных на территории Кировской области, методом ПЦР с использованием полученных праймеров.

Выводы:

- 1) В ходе работы подобраны две пары праймеров, с помощью которых возможно осуществить идентификацию *B. garinii*, *B. afzelii*, *B. burgdorferi*;

2) К полученным праймерам подобраны оптимальные условия ПЦР-реакции: температура отжига 42 °С и концентрация MgCl₂ 1,5 мМ.

Библиографический список

1. Лобзин Ю. В., Лобзин С. В., Козлов С. С. Неврологические аспекты клещевого боррелиоза // Неврологический журнал. 1996. №3. С. 49–52.
2. Манзенюк И. Н., Манзенюк О. Ю. Клещевые боррелиозы (болезнь Лайма). Кольцово: ЗАО «Вектор-Бест», 2005. 85 с.
3. Довнар-Запольская О. Н., Манкевич Р. Н. Клещевой боррелиоз у детей. Минск : БГМУ, 2017. 72 с.
4. Strain typing of *Borrelia burgdorferi*, *Borrelia afzelii* and *Borrelia garinii* by using multiple-locus variable-number tandem repeat analysis / J. Farlow et al. // Journal of Clinical Microbiology. 2002. № 12. С. 4612–4618.
5. Meningoencephalitis from *Borrelia miyamotoi* in an Immunocompromised Patient / Gugliotta J. L. et al. // N Engl J Med. 2013. С. 240–245.
6. Безбородов Н. Г., Половинкина Н. А., Попова С. П. Клинические особенности локализованной стадии клещевого боррелиоза (болезни Лайма) // Земский врач. 2013. № 3. С. 32–35.
7. A new *Borrelia* species defined by multilocus sequence analysis of housekeeping genes / G. Margos et al. // Appl Environ Microbiol. 2009. № 75 (16). С. 5410–5416.
8. Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Кировской области : официальный сайт. URL: <http://www.43.rospotrebnadzor.ru/> (дата обращения 15.01.2019).
9. Лайм-боррелиоз / Н. В. Соловей и др. Минск: БГМУ, 2015. 31 с.
10. Тимофеева Е. В., Дракина С. А., Орлова С. В. Лабораторная диагностика Лайм-боррелиоза на современном этапе // Медицинские новости. 2012. №12. С. 9–14.
11. Современное состояние проблемы иксодового клещевого боррелиоза (болезни Лайма) у детей / Н. Н. Зверева и др. // Детские инфекции. 2017. №1. С. 27–31.
12. Phylogenetic analysis of *Borrelia* species based on flagellin gene sequences and its application for molecular typing of Lyme disease *Borreliae* / Masahito F. et al. // International journal of systematic bacteriology. 1996. №4. С. 898–905.

Выращивание сеянцев сосны обыкновенной с закрытой корневой системой в условиях Кировской области

Домнина Е. А.^a, Коновалова И. А.^b, Смирнова Г. С.^c

кандидат биологических наук, с.н.с. Центра компетенций «Использование биологических ресурсов»^a

н.с. Центра компетенций «Использование биологических ресурсов»^b

магистрант кафедры биологии и методики обучения биологии^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация

E-mail: usr11493@vyatsu.ru

Аннотация: Оработана технология выращивания сосны обыкновенной с закрытой корневой системой (ЗКС) в условиях Кировской области с целью изучения влияния на биометрические показатели растений сроков посадки и прищипки главного корня. Установлено, что смещение сроков высева на позднеосенний период, в отличие от стандартных (апрель – май) в пределах I ротации, позволяет вырастить сеянцы сосны, имеющие в конце вегетационного сезона параметры, близкие к стандартным (высота – 12 см, диаметр корневой шейки – 2,5 см). Это позволяет создавать лесные культуры с помощью однолетних растений с ЗКС. Выяснено, что прищипка главного корня стимулирует его ветвление и рост надземной сферы (высоту и диаметр корневой шейки). При создании большого объема посадочного материала требуется механизация этого процесса.

Ключевые слова: сосна обыкновенная, закрытая корневая система, сеянцы, технология выращивания, прищипка главного корня.

Введение. Наиболее перспективным при лесовосстановлении является использование посадочного материала с закрытой корневой системой (ЗКС). При его выращивании широко используются многоротационные схемы. Установлено, что в режиме I ротации сеянцы достигают стандартных параметров (диаметр корневой шейки – 2,5 мм, высота растений – 12 см) к концу вегетационного сезона и имеют хорошо развитую верхушечную почку, в отличие от растений II и III ротаций [Федотов А. Н., Жигунов А. В., с. 80].

Опыт прошлого года показал, что в условиях Кировской области (при длительных низких положительных весенних температурах) в режиме I ротации при отсутствии отопительной системы в теплицах только единичные сеянцы сосны достигли необходимых биометрических параметров в конце вегетационного сезона [Шаклеина М. Н., Лелекова Е. В., Коновалова И. А., с. 235]. В связи с этим считаем необходимым для продления периода I ротации сместить высева на конец осени с последующей стратификацией семян и весенней пикировкой сеянцев. С последним мероприятием – совместить прищипку главного корня. Цель исследования – изучить влияние сроков высева и прищипки

главного корня на биометрические показатели сеянцев сосны обыкновенной в условиях Кировской области. Задачи: составить «дорожную карту» эксперимента; произвести посев семян с последующей весенней пикировкой и прищипкой главного корня; выделить критерии и провести инвентаризацию для оценки состояния сеянцев.

Материалы и методы. Шишки сосны обыкновенной были собраны в феврале 2017 года на территории памятника природы «Медведский бор» Нюльинского района Кировской области. В лаборатории они были высушены, семена извлечены. В ноябре 2017 года – высеяны в пластмассовые ящики со смесью торфа и песка в соотношении 3:1, перед посадкой – протравлены в 1% растворе перманганата калия в течение 30 минут. Зимой ящики располагались в открытом грунте под снегом. Дружные всходы (90%) отмечены 22 мая 2018 г. Сеянцы в стадии семядольных листьев были пропикированы 31 мая 2018 г. в специальные кассеты, часть растений – с прищипкой главного корня. После посадки субстрат был обработан препаратом «Превикур» – двухкомпонентным фунгицидом с защитным и ростостимулирующим эффектом. Уход за сеянцами осуществлен согласно «дорожной карте» эксперимента, где прописаны даты полива, подкормок комплексными и калийными удобрениями в соответствии с периодами роста растений. Инвентаризация каждой группы (с прищипкой и без нее) проведена 22 сентября 2018 г. по критериям: высота растения (замеряли линейкой надземную часть) и диаметр корневой шейки (замеряли штангенциркулем у основания стебля). В лабораторных условиях у отдельных растений изучены особенности развития корневой системы: проведены замеры длин главного и боковых корней, их число. Всего исследовано более 400 особей. Статистическая обработка данных проведена в программе Excel: для выявления различий между группами применяли критерий Стьюдента (различия достоверны при $p < 0,05$).

Результаты исследования и их обсуждение. Статистический анализ результатов показал, что средние значения высоты и диаметра корневой шейки

достоверно выше у сеянцев сосны обыкновенной с прищипкой главного корня (Табл. 1).

В целом растения обеих групп имеют высокие показатели (средняя высота – более 10,5 см, диаметр корневой шейки – более 1,5 см) по сравнению с однолетними соснами, выращенными в I ротацию 2017 года [Из опыта выращивания ..., с. 130]. Это позволяет высаживать в лесные культуры сеянцы первого года жизни, выращенные со смещением сроков высева на позднеосенний период с последующей весенней пикировкой (или без нее в случае высева сразу в кассеты), уменьшая их себестоимость в результате снижения затрат на выращивание и содержание на площадках закаливания.

Таблица 1

Биометрические показатели сеянцев сосны обыкновенной

№	Группа	Средняя высота растения, см	Средний диаметр корневой шейки, см	Длина главного корня, см	Длина боковых корней, см	Число боковых корней, шт.
1	Сеянцы без прищипки	10,92±0,20	1,69±0,03	10,00±2,08	13,42±1,08	7,00±0,58
2	Сеянцы с прищипкой	11,71±0,18	1,86±0,03	5,83±0,95	11,53±0,84	10,83±1,01

Анализ корневых систем сеянцев показал, что у растений с прищипкой при уменьшении длины главного корня увеличивается число боковых корней первого порядка (Табл.1). Разница значений длин боковых корней у сеянцев обеих групп достоверно незначима.

Всходы, имеющие показатели близкие к стандартным, 24 сентября 2018 года высажены в лесные культуры, остальные – вынесены на площадку закаливания.

Выводы.

1. Составлена «дорожная карта» эксперимента со сроками основных мероприятий (подготовка семян к посеву, посев, уход за сеянцами).

2. Произведен посев семян сосны обыкновенной под зиму с последующей весенней пикировкой и прищипкой главного корня у части растений.

3. Установлено, что в условиях Кировской области целесообразно выращивать сеянцы сосны обыкновенной с закрытой корневой системой со смещением сроков посева на позднеосенний период в пределах I ротации. Это позволяет создавать лесные культуры однолетними сеянцами, достигшими стандартных параметров в конце вегетационного сезона.

4. Выяснено, что прищипка главного корня увеличивает степень его ветвления и стимулирует рост надземной сферы: обеспечивает высокие показатели средних значений высоты растения и диаметра корневой шейки.

Библиографический список

1. Федотов А. Н., Жигунов А. В. Влияние длины дня на формирование верхушечных почек у однолетних контейнеризированных сеянцев сосны обыкновенной и ели европейской // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. № 215. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова, 2016. С. 80–91.
2. Шаклеина М. Н., Лелекова Е. В., Коновалова И. А. Морфологические и анатомические особенности саженцев сосны обыкновенной первого года жизни // Общество. Наука. Инновации (НПК-2018). [Электронный ресурс]: сб. ст.: XVIII Всерос. науч.-практ. конф., 2–28 апр. 2018 г. в 3 т. Киров: [Изд-во ВятГУ], 2018. 3 т. С. 235–241.
3. Домнина Е. А., Пересторонина О. Н., Забабурин Е. А., Смирнова Г. С. Из опыта выращивания посадочного материала *Pinus sylvestris* L. с закрытой корневой системой // Экология родного края: проблемы и пути их решения : материалы XIII всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Книга 2. (г. Киров, 23–24 апреля 2018 г.) Киров : ВятГУ, 2018. С. 130–132.

Отношение к раздельному сбору бытового мусора населения города Кирова (на примере жителей «Квартала 119»)

Дьяченко С. А.^a, Вылегжанина Е. А.^b, Москвин А. С.^c
студентка третьего курса кафедры промышленной и прикладной экологии^a,
студентка третьего курса направления «Социология»^b,
доцент кафедры культурологии, социологии и философии^c
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a,b,c}
E-mail: okinibori@gmail.com^b, usr04011@vyatsu.ru^a, am_moskvin@vyatsu.ru^c

Аннотация: Рассматривается проблема отношения к раздельному сбору мусора на территории города Кирова. Исследование проводилось среди жителей «Квартала 119». Он занимает территорию улиц Московская, Ломоносова, Лепсе и Студенческий проезд. В качестве метода исследования был выбран опрос в форме стандартизированного интервью. Анализ результатов показал, что большинство жителей квартала готовы перейти к системе селективного сбора мусора. На основе проведённого исследования даются рекомендации для дальнейшего улучшения системы: необходимость экономической мотивации и создания благоприятных условий для разделения мусора, включая такие, как размещение специализированных баков, обеспечение своевременного вывоза мусора и создание предприятий по переработке вторсырья. Актуальность выбранной темы обусловлена необходимостью улучшения экологической ситуации как на территории г. Кирова, так и в государстве в целом.

Ключевые слова: разделение мусора, раздельный сбор, социологическое исследование.

Введение. Экологически безопасное обращение с отходами является одной из основных задач государственной политики в области экологического развития [1]. Для работы в данном направлении важным пунктом является непосредственное взаимодействие с населением: изучение информированности, повышение экологического сознания и уровня экологической культуры населения в сфере обращения с отходами, а также дальнейшая подготовка к переходу на раздельный сбор мусора. В данной статье рассматривается проблема отношения к разделению мусора на территории города Кирова. Для выявления основных тенденций и мнений, существующих среди населения города Кирова, был проведён социологический опрос, в котором приняли участие жители «Квартала 119». Данный квартал находится в границах улиц Московская – Ломоносова – Лепсе – Студенческий проезд. Таким образом, объектом исследования данной статьи являются жители «Квартала 119». В качестве предмета выделяется отношение жителей к раздельному сбору мусора.

Цель исследования. Целью статьи является изучение отношения жителей «Квартала 119» к переходу на раздельный сбор ТБО.

Задачи исследования. Исходя из цели исследования, необходимо выделить следующие задачи:

- 1) выявить степень готовности населения к переходу на систему разделения бытового мусора;
- 2) обозначить наиболее эффективные методы проведения рекламных акций с целью привлечения внимания общественности;
- 3) выделить необходимые условия, при которых жителям будет удобно перейти на новую систему селективного сбора мусора.

Методы исследования. Генеральная совокупность исследования составляет около 2152 человек. Доверительная вероятность для исследования – 95%. Ошибка выборки – 15%. Выборочная совокупность – 42 человека. Была использована стихийная выборка. Исследование было проведено методом опроса в виде стандартизированного интервью.

Результаты исследований. Анализ мнений респондентов показал, что многие жители «Квартала 119» знакомы с понятием «раздельный сбор мусора». По данным опроса, подавляющее большинство респондентов (79%) сообщили о своей готовности перейти к разделению бытовых отходов. Это говорит о высоком уровне экологического сознания среди жителей района.

Стоит отметить, что существуют препятствия, которые мешают людям перейти на селективный сбор отходов. Одним из них является мусоропровод, находящийся на лестничных клетках в большинстве многоквартирных домов. Он считается одним из удобств, предоставляемых жильцам. Однако использование мусоропровода препятствует разделению бытовых отходов среди населения: простота использования данного оборудования привлекает жителей многоквартирных домов в разы больше, чем специализированные баки, находящиеся за пределами территории дома. Таким образом, в силу определённых психологических, погодных и других обстоятельств люди выбирают для себя путь, который является наиболее приемлемым в кратковременной перспективе. Отсутствие мусоропровода и дальнейшая установка специализированных контейнеров в местах нахождения мусорных баков в некоторых случаях могут стать ре-

шающими факторами для перехода жильцов к селективному сбору отходов. Большинство респондентов (86%) не считают наличие мусоропровода в доме необходимостью, а 76% от опрошенных готовы отказаться от мусоропровода вовсе и начать разделение отходов при наличии необходимых условий.

С 1 января 2019 года на территории Кировской области введена новая политика в отношении обращения с отходами, закреплённая в Федеральном законе «Об охране окружающей среды» [2]. Согласно данному закону, люди обязаны платить за вывоз мусора по квитанциям ежемесячно. В связи с этим для тех, кто самостоятельно сортирует мусор, могут ввести дифференцированные тарифы, которые помогут сократить плату за вывоз бытовых отходов. Однако данный тариф вступит в силу лишь том случае, если сортировать мусорные отходы будет каждый жилец дома. В связи с этим респондентам был задан вопрос о том, насколько они информированы об этом законодательном нововведении. Как оказалось, лишь половина респондентов (52% от опрошенных) знакома с условиями предстоящих изменений. Это объясняется тем, что на данный момент власти не освобождают полностью от выплат тарифа ту часть населения, которая занимается раздельным сбором отходов, а лишь предполагает о возможном сокращении выплат. Другим фактором малой заинтересованности населения является то, что данное сокращение выплат не зависит от личности конкретного человека. В обществе данная новость не вызывает резонанс, а значит, мало освещена в СМИ. Таким образом, люди, готовые сортировать мусор уже сейчас, идут на это не ради экономической выгоды, они, скорее, заинтересованы в сохранении окружающей среды.

Для дальнейшего распространения идеи о разделении мусора необходимо выяснить среди респондентов информацию о том, через какие каналы возможно формирование положительных тенденций в обществе. Значительная часть опрошенных (61%) считает, что снижение тарифа на вывоз мусора могло бы послужить неплохой мотивацией для них. Другой популярный аспект – пример окружающих (39%). Социальная реклама же, по мнению респондентов, не является рычагом влияния в данном вопросе.

Таким образом, жители «Квартала 119» в целом положительно относятся к внедрению системы селективного сбора бытовых отходов и готовы поучаствовать в данном процессе.

Следующий шаг в исследовании – выбор наиболее удобных координат расположения специализированных контейнеров. Для этого необходимо было выяснить, где чаще всего люди находятся перед работой или же учёбой. Наиболее популярное расположение способно как облегчить процесс разделения, так и привлечь к себе внимание. По результатам опроса, 81% респондентов пользуется услугами общественного транспорта. У 19% либо нет такой необходимости (пенсионеры, которые не ездят куда-то далеко), либо это респонденты, которые обладают личным транспортом. Половина жильцов района уезжает с остановки «Дом Печати» по улице Московской (54% выбрали этот вариант). На втором месте по популярности остановка «Парк Победы» по улице Лепсе (31%). Данные остановки находятся поблизости от различных улиц, а соответственно, и уехать там можно на абсолютно разных маршрутах общественного транспорта.

В таком случае, оптимальным решением для расположения мусорных контейнеров является размещение их в двух пунктах по пути к наиболее используемым остановкам.

Выводы. В связи с проведённым исследованием можно сделать несколько главных выводов:

- 1) в целом жители «Квартала 119» готовы к переходу на отдельную систему сбора бытовых отходов: в обществе существуют подходящие психологические установки и необходимые знания;
- 2) при проведении рекламной кампании для повышения заинтересованности к отдельному сбору бытовых отходов необходимо заострить внимание на том, что разделение мусора позволит сэкономить деньги из личного бюджета. Кроме того, необходимо осветить успешный опыт выборочного сбора мусора в качестве примера окружающих – к чему они в итоге привели и как добиться подобного результата;

- 3) для осуществления практической поддержки проекта следует установить контейнеры в двух точках, которые являются наиболее часто посещаемыми среди жителей района – около остановки «Дом печати» по улице Московской, а также около остановки «Парк Победы» по улице Лепсе.

Библиографический список

1. «Основы государственной политики в области экологического развития России на период до 2030 года» утв. Президентом РФ 30.04.2012 Доступ из справ.-поиск. системы «КонсультантПлюс».
2. Федеральный закон от 29.12.2015 N 404-ФЗ (ред. от 29.07.2017) «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации» Доступ из справ.-поиск. системы «КонсультантПлюс».

Оценка углеводородокисляющей активности изолятов бактерий, выделенных из почвы Кировской области

Козлова Т. В.^a, Дегтянникова Е. В.^b, Бузиков Р. М.^c

студент кафедры микробиологии^a

студент кафедры микробиологии^b

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a,b,c}

E-mail: kozlova.t.v@bk.ru^a, knopak2563@gmail.com^b, usr09360@vyatsu.ru^c

Аннотация: Антропогенное воздействие на окружающую среду неуклонно возрастает, растет и ущерб окружающей среде. В сложившейся ситуации актуальность разработки биопрепаратов, направленных на борьбу с ксенобиотиками и прочими поллютантами не вызывает сомнений. В связи с тем, что современная энергетика ориентирована на использование углеводородов, одними из самых распространенных видов загрязнений становятся разливы нефти и ее производных.

В почвах существуют микроорганизмы, потенциально способные использовать различные типы углеводородов в качестве источников питания, очищая тем самым окружающую среду, но природные условия, оптимальные для их жизнедеятельности, а также интенсивность их активности могут сильно различаться.

Целью данного исследования является поиск и отбор эффективных нефтеструктуров, максимально приспособленных к условиям Кировской области.

Экспериментально отработана методика выделения и отбора штаммов нефтеструктуров из образца почвы, а также проведена оценка интенсивности роста и эффективности полученных изолятов. В качестве материала для исследования нами использованы образцы местной почвы, загрязнённой нефтепродуктами. В результате работы были выделены и охарактеризованы 7 штаммов микроорганизмов-нефтеструктуров, перспективных для применения в качестве биодеградантов углеводородных соединений в местных природно-климатических условиях.

Ключевые слова: нефть, загрязнение, биоремедиация, нефтеструктуры.

Введение. Углеводороды нефти являются одними из наиболее распространенных поллютантов почвы в мире [Abioye P., с. 127]. Было подсчитано, что естественная утечка сырой нефти составляет около 0,6 млн тонн в год [Kvenvolden K. A., Cooper, C. K., с. 140].

Аварии при разливе нефти являются широко распространенной проблемой из-за обширной добычи, переработки, хранения и транспортировки нефтепродуктов. Наземные разливы нефти встречаются чаще, чем водные, хотя они, как правило, локализуются на определенной территории и получают меньшую огласку, чем происходящие инциденты с танкерами или платформами.

Восстановление загрязненной нефтью почвы имеет важное значение для поддержания устойчивого развития местной экосистемы. Контаминация почвы углеводородами наносит значительный ущерб, как своими общетоксичным

и нейротоксичным действием, так и канцерогенным влиянием (например, производные 1,2-бензантрацена) и [Павлов Б. А., Терентьев А. П., с. 544].

Восстановление почвы, загрязненной нефтепродуктами, имеет важное значение для устойчивого развития почвенной экосистемы. При контаминации грунта углеводородами нефти происходит изменение его свойств: минерального состава, инфильтрационной способности, окислительно-восстановительных условий, способности к проникновению кислорода и воды, вследствие чего почва теряет главное качество – плодородие [Микроорганизм – деструкторы нефти, с. 59]. Изменение кислотности грунта, влажности, его химического состава негативно влияет на сформированный микробиоценоз почвы, рост и нормальное развитие растений становятся затруднены, возможна тотальная элиминация почвенных животных [Das N., Chandran P., с. 1].

Технологии восстановления нефтезагрязненных почв классифицируются на *ex situ* (к ним можно отнести следующие методы: механическое разделение, сжигание отходов, термическая десорбция, экстракция, промывка почвы паром, дегазирование, химическое восстановление/окисление, использование биореакторов и др.), и *in situ* (например, применение систем сдерживания, реакционных стен, барьеров, изолирование загрязнения, промывка почвы, электромелиорация, биоремедиация, фитомелиорация, естественное разложение и др.) [Технологии восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами : справочник, с. 14].

Многие технологии обычно дорогие и могут привести к неполному устранению поллюантов, на фоне чего активно разрабатываются методы биоремедиации с использованием микроорганизмов, поскольку последние обладают широкими метаболическими возможностями [Effects of different remediation treatments on crude oil contaminated saline soil., с. 486].

Микроорганизмы играют ключевую роль в биотрансформации многокомпонентных загрязнений. Существует два основных подхода биоремедиации: биоаугментация (добавление бактерий, деградирующих нефть) и биостимуляция (стимулирование роста аборигенной микрофлоры за счет добавления пита-

тельных веществ или других вспомогательных субстратов, способствующих росту) [Effects of different remediation treatments on crude oil contaminated saline soil., с. 487].

Технология биостимуляции имеет ряд недостатков: необходимость проведения оценки уровня подземных вод; аборигенная микрофлора может не обладать метаболической активностью, необходимой для нефтедеструкции; высокий уровень загрязнения может привести к гибели микроорганизмов, что делает применение биостимуляции нецелесообразной [Технологии восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами : справочник, с. 35].

Биоаугментация является развивающимся методом деградации многих поллютантов, включая продукты нефтяной промышленности.

К достоинствам технологии биоаугментации относят возможность подбора штамма (или консорциума микроорганизмов) с необходимыми метаболическими возможностями в определенных экологических условиях; высокую скорость и степень деградации поллютанта; избирательность по отношению к субстратам; возможность проведения деградации до желаемых конечных продуктов (в том числе полная ассимиляция экотоксиканта); неинвазивность и рентабельность [Das N., Chandran P., с. 1].

Цель исследования: поиск и отбор эффективных нефтедеструкторов максимально приспособленных к условиям Кировской области.

Задачи исследования:

- 1) вывести чистые культуры микроорганизмов-нефтедеструкторов из почв Кировской области;
- 2) провести оценку роста и углеводородокисляющей активности выделенных культур;
- 3) на основании анализа полученных данных выбрать наиболее перспективные для разработки биопрепарата штаммы.

Методы исследования. Материалом для исследования послужили образцы загрязненной почвы (выбраны пробы с разной степенью загрязненности, у всех присутствовал характерный запах). Отбор материала произведен в непо-

средственной близости от контейнеров для сбора отработанного машинного масла. Для выделения штаммов микроорганизмов-нефтедеструкторов применили метод «ловушек» [8]. Нитроцеллюлозный фильтр, предварительно пропитанный нефтью, поместили на поверхность образца почвы массой 600 г. Полученный материал инкубировали в течение 30 суток при температуре 20 ± 2 °С и влажности воздуха $60 \pm 2,5$ %.

По истечении срока культивирования нитроцеллюлозный фильтр перенесли в пробирку, содержащую стерильный физиологический раствор хлорида натрия, встряхивали 5 минут, готовили серию последовательных разведений. Затем полученной суспензией засеивали чашки Петри с модифицированной плотной питательной средой КГКДА, содержащей в качестве модельного поллютанта керосин, эмульгированный при помощи Твин 80 [Ассимиляция микроорганизмами углеводородных субстратов и влияние ПАВ на биодеструкцию нефти в различных почвах, с. 150]. В результате нами получены изолированные колонии микроорганизмов, но их разнообразие и общее количество было не велико, что объясняется очень жесткими условиями отбора по устойчивости к нефти.

Для первичного отбора штаммов использовали визуальный метод: по культуральным и морфологическим признакам на разных типах питательных сред. Для изучения морфологии клеток применяли окраску по Граму с последующей микроскопией. Был изучен биохимический профиль каждого штамма, для этих целей использовали среды Гисса, а также тест-системы «Энтеротест 24Н», «Нефермтест 24» и «Окситест».

В качестве контрольного микроорганизма-нефтедеструктора был использован полученный из Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов штамм *Rhodococcus sp. AC-1558*.

Для количественного измерения остаточной концентрации нефтепродукта и интенсивности роста на питательной среде с углеводородами были использованы фотометрические методы. Выделенные изоляты культивировали во флаконах с жидкой питательной средой 8Е, содержащей керосин в качестве

единственного источника углерода и энергии. Культуры шуттелировались в течение 14 суток при температуре 20 ± 2 °С. По окончании инкубирования измеряли остаточную концентрацию керосина: из культуральной жидкости экстрагировали нефтепродукты перхлорэтиленом, разделяли экстракт на фракции и очищали пробы фильтрацией через колонки с оксидом алюминия, после чего производили анализ проб с помощью ИК концентратомера АН-2 [Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в воде на анализаторе АН-2, с. 3]. Для нивелирования погрешности вызванной испарением керосина из образцов применяли контрольные стерильные пробы. Вся представленная в статье информация обработана с учетом этой поправки.

Параллельно с оценкой углеводородокисляющей активности все пробы оценивали на интенсивность роста микроорганизмов, использовали классическую методику, основанную на определении оптической плотности культуральной жидкости при помощи фотоколориметра КФК-2 [Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2, с. 25].

Результаты исследований. Было выделено 7 аборигенных изолятов микроорганизмов, на практике проявивших приспособленность к местным природно-климатическим условиям, при этом способных как переносить загрязнение нефтепродуктами своих биотопов, так и разлагать поллютант на безвредные продукты.

Результаты опыта по оценке нефтедеградирующей активности интенсивности роста на минеральной питательной среде с добавлением керосина в качестве единственного источника углерода представлены в таблице 1. Таким образом нам удалось с аналитической точностью определить остаточную концентрацию нефтепродукта в образце, на основании чего вычислить долю утилизированным каждым микроорганизмом углеводов.

Заметна прямая зависимость интенсивности роста микроорганизмов от количества использованного ими углеводорода. На основании анализа полу-

ченных данных в качестве наиболее перспективных были выбраны изоляты под номерами 1,2,3,5,6.

Таблица 1

Интенсивность роста и углеводородокисляющей активности выделенных микроорганизмов-нефтедеструкторов

Изолят	Остаточная концентрация керосина, мг/л	Степень утилизации керосина, %	Оптическая плотность, при $\lambda=540$ нм
1	1282,7 \pm 2,1	66,9	0,118 \pm 0,0011
2	744,0 \pm 0,8	80,8	0,440 \pm 0,0021
3	1810,7 \pm 1,2	53,3	0,158 \pm 0,0011
4	2024,3 \pm 3,3	47,8	0,021 \pm 0,0011
5	1781,3 \pm 0,9	54,1	0,106 \pm 0,0011
6	1758,7 \pm 0,2	54,7	0,111 \pm 0,0011
7	1697,3 \pm 1,2	56,2	0,070 \pm 0,0011
<i>Rhodococcus sp. AC-1558</i>	1966,7 \pm 0,2	49,3	0,108 \pm 0,0030

На основании культурно-морфологических и биохимических свойств для окончательного типирования нами были применены следующие тест-системы: «Энтеротест 24Н», «Нефермтест 24» в совокупности с «Окситест». В результате удалось идентифицировать *Citrobacter braakii*, *Ochrobactrum anthropi*, *Serratia grimesii*, *Serratia sp.*

Заключение. В результате проведенной исследовательской работы из проб почвы получено 7 изолятов микроорганизмов-нефтедеструкторов, способных использовать керосин в качестве единственного источника углерода. Далее были отобраны 5 изолятов, как перспективные для применения в качестве биодегрантов углеводородных соединений. В сравнении со штаммом *Rhodococcus sp. AC-1558* выделенные микроорганизмы показали более высокую активность, что характеризует их как перспективные для разработки биопрепаратов, направленных на ремедиацию почв.

Библиографический список

1. Abioye P. Biological remediation of hydrocarbon and heavy metals contaminated soil // *InTech*, 2011. P. 127–142.
2. Kvenvolden K. A., Cooper, C. K. Natural seepage of crude oil into the marine environment // *Geo-Mar. Lett.* 2003. V. 23. P. 140–146.
3. Павлов Б. А., Терентьев А. П. Курс органической химии / Б. А. Павлов, А. П. Терентьев. М. : Химия, 1965. 686 с.
4. Микроорганизмы - деструкторы нефти / Т. А. Зайцева и др. // *Научные исследования и инновации.* 2010. Т. 4. № 4. С. 59-63.
5. Das N., Chandran P. 2011. Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants – an overview // *Biotechnol. Res. Int.* 2011. V. 11. P. 1–13.
6. Технологии восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами : справочник / S. Miertus и др. М. : РЭФИА, НИА-Природа, 2001. 185 с.
7. Effects of different remediation treatments on crude oil contaminated saline soil / Yong-chao Gao et al. // *Chemosphere.* 2014. V. 117. P. 486-493.
8. Патент № 2624667 Российская Федерация, МПК В09С1/10/. Способ выделения штаммов микроорганизмов-деструкторов нефти : заявл. 17.06. 2016 : опубл. 05.07.2017. / Лабутова Н. М. ; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет». 9 с.
9. Ассимиляция микроорганизмами углеводородных субстратов и влияние ПАВ на биодеструкцию нефти в различных почвах / А. С. Мурдян и [др.] // *Известия Оренбургского аграрного университета.* 2014. № 3. С. 147 – 150.
10. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в воде на анализаторе АН-2 АИП 2 840.056.1 : методические рекомендации. – СПб. : ООО «Нефтехимавтоматика СПб». 2011. 15 с.
11. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2 / «ЗОМЗ». Загорск, 1989. 38 с.

Изучение влияния стимуляторов роста на продукцию ферментов лигнолитического комплекса микромицетами

Козлова Ю. Л.^a, Скуднова Т. А.^b, Бессолицына Е. А.^c

студент института биологии и биотехнологии^a

студент института биологии и биотехнологии^b

кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a, b, c}

E-mail: ju.kozlova@mail.ru^a, bess2000@mail.ru^c

Аннотация. Ферменты лигнолитического комплекса применяются для обработки лигноцеллюлозных материалов и утилизации техногенных лигнинсодержащих отходов. Ферменты лигнолитического комплекса, вырабатываемые базидиомицетами, наиболее эффективно разлагают лигнин. Однако микромицеты, обладающие более высокой скоростью роста по сравнению с базидиальными грибами, являются более перспективными объектами для исследования. Целью статьи является изучение влияния стимуляторов роста на продукцию ферментов лигнолитического комплекса микромицетами. Использовались сравнительно-экспериментальные методы исследования. В статье представлено влияние стимуляторов роста на продукцию ферментов лигнолитического комплекса микромицетами. Рассмотрено влияние каждого из стимуляторов (арахионовая кислота, отвар коры дуба) по отдельности на гриб *Trichoderma viride*. Арахидоновая кислота наиболее эффективна.

Ключевые слова: микромицеты, ферменты лигнолитического комплекса, стимуляторы роста.

Введение. Лигнин является одним из наиболее устойчивых к химическому и микробиологическому разложению биополимером на основе фенилпропановых единиц. Это соединение очень медленно разлагается в естественных условиях [Глик Б., с. 589]. Данный факт обусловлен разнообразием связей, при помощи которых мономерные блоки соединяются друг с другом [Северин Е. С., с. 784].

Наибольшее количество лигнина содержится в древесине, которая широко используется в строительстве, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности. Применение лигнинсодержащего сырья для дальнейшей переработки является экономически невыгодным, что определяет необходимость его утилизации [22]. Наиболее безопасным для окружающей среды является микробиологический метод утилизации лигнина. Для этого чаще применяют базидиомицеты – возбудители белой гнили [Королева О. В., Федорова Т. В.]. Однако базидиомицеты обладают низкой скоростью роста, поэтому микромицеты являются более предпочтительным объектом для исследований. Применение стимуляторов роста микромицетов позволит повысить скорость

и интенсивность синтеза ферментов их лигнолитического комплекса, а значит, и увеличить скорость и эффективность утилизации лигнина.

Цель исследования: изучение влияния стимуляторов роста на продукцию ферментов лигнолитического комплекса микромицетами.

Задачи исследования:

- 1) провести поиск известных стимуляторов роста базидиальных грибов и подобрать наиболее подходящие из них для микромицетов;
- 2) исследовать изменение скорости продукции ферментов лигнолитического комплекса микромицетов при добавлении в питательную среду арахидоновой кислоты и отвара коры дуба как стимулятора роста.

Исследуемым объектом является лигнолитический комплекс ферментов гриба *Trichoderma viride* (Триходерма зеленая). *Trichoderma viride* является микромицетом, относящимся к роду Триходерма семейства Гипокрейнные [Сидорова И. И.]. В его лигнолитический комплекс ферментов входят марганец-пероксидаза, лигнин-пероксидаза и лакказа.

Посевной материал микромицета *Trichoderma viride* получали при поверхностном культивировании гриба-продуцента на плотной питательной среде с добавлением квасного суслу в течение 7 дней при температуре 27 °С.

Дальнейшее культивирование гриба в жидкой питательной среде производилось с целью более быстрого и эффективного накопления биомассы продуцента.

Вносили в чашку Петри с продуцентом 5 мл физиологического раствора хлорида натрия. Шпателем смывали мицелий и с помощью пипетки вносили полученную суспензию в колбы с жидкой питательной средой и стимуляторами. Эксперимент по изучению динамики секреции ферментов лигнолитического комплекса проводили на жидкой минимальной питательной среде с добавлением двух стимуляторов (отвар коры дуба и арахидоновая кислота) в двух повторностях. Среда без добавления стимуляторов являлась контрольной. Культивирование производили в шейкере при 27°С в течение 21 дня.

Для определения активности лигнолитических ферментов 5 мл культуральной жидкости пропускали через фильтровальную бумагу с целью освобождения от остатков мицелия и культуры.

Для определения активности фермента в фильтрате готовилась реакционная смесь, компоненты которой представлены в Табл. 1. Скорость реакции определялась с помощью спектрофотометрического измерения. Пересчёт не проводился, так как удельная активность измерялась на 1 мг белка. Регистрация результатов реакции проводилась в течение 2,5 минут, поглощение оценивалось в зависимости от длины волны, при которой совершалось измерение.

Таблица 1

Состав среды и характеристика продуктов реакции

Фермент	Компоненты реакционной среды		Спектральные характеристики продукта реакции	
	Буферный раствор	Субстраты	λ_{max} поглощения, нм	ϵ , $\text{мМ}^{-1}\text{см}^{-1}$
Лигнин пероксидаза	2,3 мл Na-ацетатного буфера + 0,3 мл среды культивирования	0,3 мл 10мМ H_2O_2 0,1 мл 40 мМ ABTS	436	36000
Лакказа	2,4 мл Na-цитратного буфера + 0,3мл среды культивирования	0,3 мл 10 мМ пирока-техина	410	740
Марганец пероксидаза	2,4 мл К-тарtratного буфера + 0,3 мл среды культивирования	0,3 мл 10мМ H_2O_2	238	7500

Вычисление активности осуществлялось с помощью построения касательных к самым крутым и ближайшим к началу времени кривым участкам, проводилась вычисления угла наклона по отношению ко времени. Активность рассчитывалась по формуле:

$$\text{Активность} = V_{\text{реакции}} = \frac{dP}{dt} = \frac{dD \cdot \lambda_{\text{max}}}{\epsilon \cdot l \cdot dt}$$

где: $dD \cdot \lambda_{\max}$ – изменение поглощения раствора при длине волны, соответствующей максимуму поглощения продукта в единицу времени;

ε – коэффициент экстинкции ($M^{-1}cm^{-1}$);

l – толщина кюветы (см).

За единицу активности ферментов принимали количество фермента, при котором образуется 1 мкМ продукта за 1 мин в пересчёте на 1 мл среды культивирования.

Измерение концентрации белка в фильтрате культуральной жидкости проводилось с помощью биуретовой реакции. К 0,5 мл фильтрата добавляли 2,5 мл биуретового реактива и выдерживали 30 минут. Затем регистрация результатов проводилась на спектрофотометре при $\lambda = 540$ нм. Поглощение оценивалось в зависимости от длины волны, при которой совершалось измерение.

Результаты исследований. Результаты исследования представлены на Рис. 1–4. На графиках представлены данные, полученные при обработке двух повторностей. Условные обозначения:

- К – контрольный образец, выращиваемый на питательной среде без добавления стимуляторов;
- АК – образец, выращиваемый на питательной среде с добавлением арахидоновой кислоты;
- КД – образец, выращиваемый на питательной среде с добавлением отвара коры дуба.

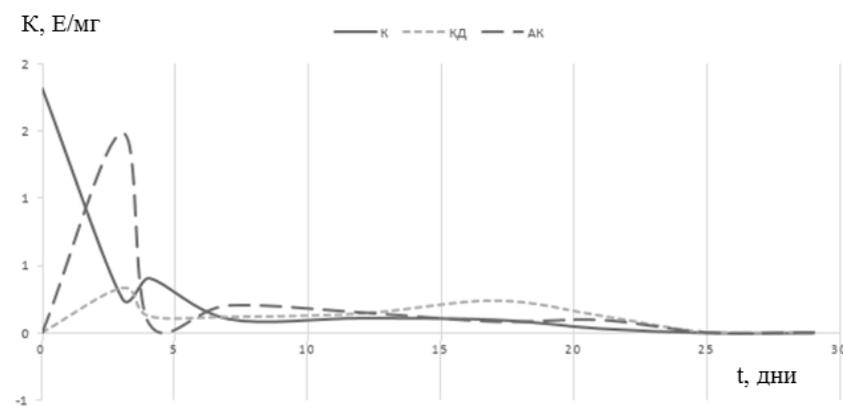


Рисунок 1. Динамика изменения активности фермента лигнин-пероксидазы

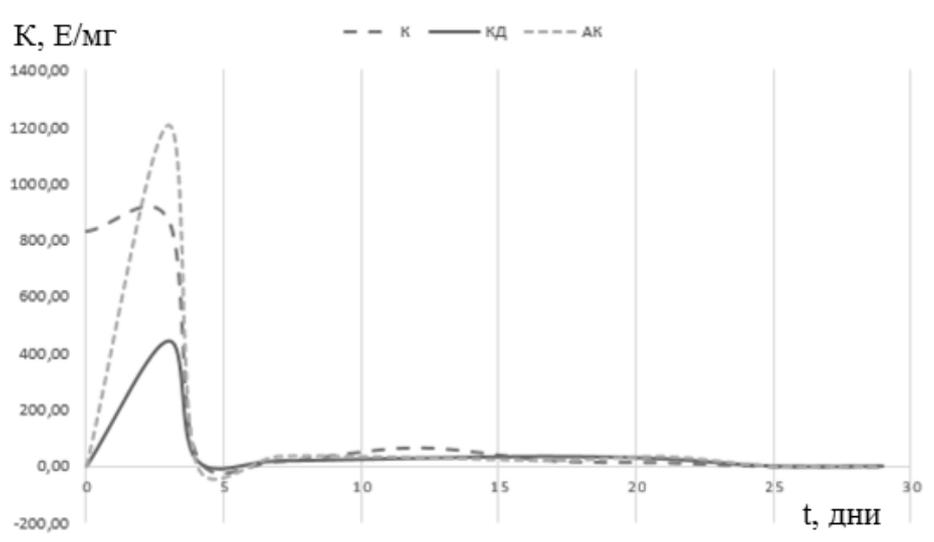


Рисунок 2. Динамика изменения активности фермента лакказы

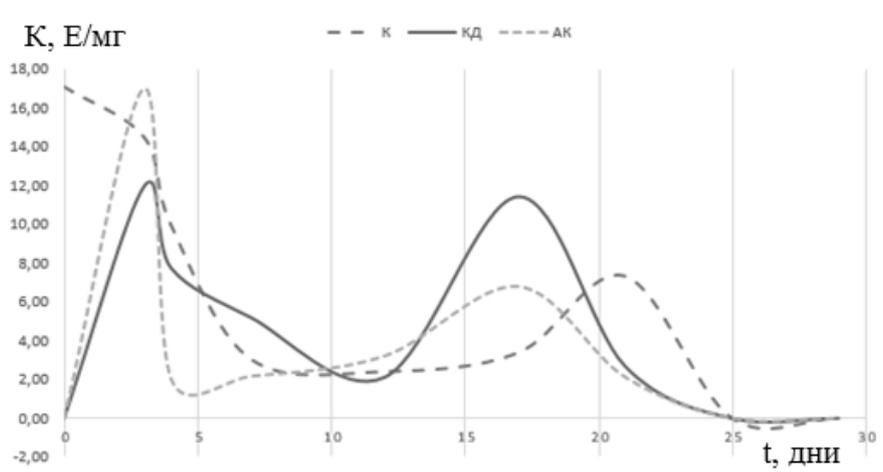


Рисунок 3. Динамика изменения активности фермента марганец-пероксидазы

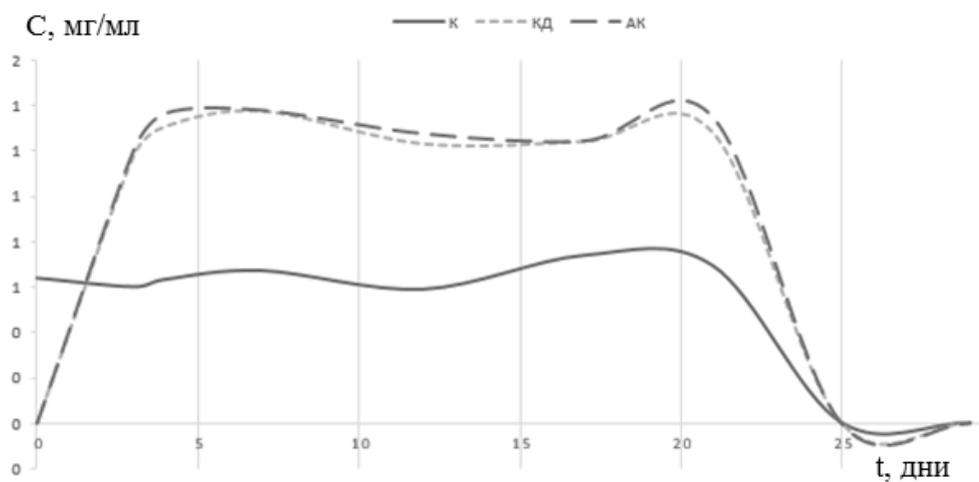


Рисунок 4. Динамика изменения концентрации белка

Обсуждение результатов. По результатам исследования наблюдается активная секреция ферментов лигнолитического комплекса у контрольного образца при культивировании на плотной питательной среде.

При добавлении в среду арахидоновой кислоты наблюдается возрастание активности лигнин-пероксидазы в начале культивирования (четвёртые сутки – 1,489 Е/мг), затем она снижается до нуля на пятые сутки культивирования. При дальнейшем культивировании она незначительно возрастает и является линейной. Активность лакказы изменяется аналогично (четвертые сутки – 1204,0787 Е/мг). В случае марганец-пероксидазы наблюдается два пика – на третьи (16,9896 Е/мг) и семнадцатые (6,7979 Е/мг) сутки культивирования. Концентрация белка резко возрастает, на четвёртые сутки рост прекращается (1,3612 мг/мл), и до семнадцатых суток значение концентрации не изменяется. На двадцатые сутки наблюдается пик (1,34 мг/мл). Затем концентрация белка резко снижается.

При добавлении в среду отвара коры дуба активность лигнин-пероксидазы возрастает в начале культивирования (четвертые сутки – 0,32747 Е/мг), затем она снижается приблизительно на пятые сутки культивирования и при дальнейшем культивировании остается линейной. Активность лакказы изменяется аналогично (четвёртые сутки – 444,2164 Е/мг). В случае марганец-пероксидазы наблюдается два пика – на третьи (11,9497 Е/мг) и семнадцатые (11,4076 Е/мг) сутки культивирования. Концентрация белка резко возрастает, на четвёртые сутки рост прекращается (1,3672 мг/мл), и до семнадцатых суток значение концентрации не изменяется. На двадцатые сутки наблюдается пик (1,3502 мг/мл). Затем концентрация белка резко снижается.

Максимальные показатели активности лигнин-пероксидазы (1,489 Е/мг) наблюдаются при добавлении в питательную среду арахидоновой кислоты. Минимальные (0,11443 Е/мг) – отвара коры дуба.

Максимальные показатели активности лакказы (1204,0787 Е/мг) наблюдаются при добавлении в питательную среду арахидоновой кислоты. Минимальные (18,8465 Е/мг) – отвара коры дуба.

Максимальные показатели активности марганец-пероксидазы наблюдаются при добавлении в питательную среду в первом пике арахидоновой кислоты (16,9896 Е/мг), во втором – отвара коры дуба (11,4076 Е/мг). Минимальные – при добавлении отвара коры дуба (2,1077 Е/мг).

Максимальные показатели концентрации белка (1,489 Е/мг) наблюдаются при добавлении в питательную среду арахидоновой кислоты. Минимальные (0,5089 мг/мг) – в контрольном образце.

Вывод. На продукцию ферментов лигнолитического комплекса микромицетов влияют такие стимуляторы, как арахидоновая кислота и отвар коры дуба.

Добавление в питательную среду арахидоновой кислоты позволяет наиболее эффективно повысить активность лигнин-пероксидазы и лакказы, а также марганец-пероксидазы в первом пике. Добавление отвара коры дуба позволяет наиболее эффективно повысить активность марганец-пероксидазы во втором пике.

Библиографический список

1. Глик Б. Молекулярная биотехнология. М. : Мир, 2002. 589 с.
2. Проблемы и пути утилизации лигнинсодержащих отходов : сайт. URL: <http://arbir.ru/miscellany/U18S920E57972-Проблемы-и-пути-утилизации-лигнинсодержащих-отходов> (дата обращения 25.12.2018).
3. Северин Е. С. Биохимия. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2005. 784 с.
4. Сидорова И. И. Порядок Гипокрейнные : сайт. URL: [http://molbiol.ru/wiki/\(жр\)_Порядок_гипокрейнные_\(Hypocreales\)](http://molbiol.ru/wiki/(жр)_Порядок_гипокрейнные_(Hypocreales)) (дата обращения 24.12.2018).
5. Королева О. В., Федорова Т. В. Использование биокаталитических процессов лигниноцеллюлозного действия для комплексной переработки отходов целлюлозно-бумажной промышленности. Фундаментальные и прикладные аспекты // Современные проблемы науки и образования. 2013. URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=10229> (дата обращения 24.12.2018).

Список таёжных и тундровых видов природной флоры, рекомендуемых для экстенсивного кровельного озеленения

Коновалова И. А.^a, Шаклеина М. Н.^b, Лелекова Е. В.^c

науч. сотрудник Центра компетенций «Использование биологических ресурсов»^a

ст. лаборант Центра компетенций «Использование биологических ресурсов»^b

к.б.н., ст. науч. сотрудник Центра компетенций «Использование биологических ресурсов»^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация

E-mail: S-dulcamara@yandex.ru^a, mariyashakleina@mail.ru^b, LelekovaEV1980@mail.ru^c

Аннотация: Выделены 16 критериев отбора видов для экстенсивного кровельного озеленения, ключевые из которых – жизненная форма по И. Г. Серебрякову, экологическая группа по отношению к влажности, тип подземных органов и высота надземной сферы. В связи с этим в исследовании не рассматривались деревья, кустарники, однолетние, сорные, паразитные и полупаразитные, стержнекорневые (за исключением растений-подушек), водные, высокие (более 50 см) и не имеющие декоративную ценность растения. В результате анализа 8 флор и четырех конспектов флор зон тайги и тундры создан флористический список из 99 видов растений из 27 семейств и четырех отделов (Моховидные, Плауновые, Папоротниковидные, Цветковые). Кроме растений, к озеленению рекомендованы три вида кустистых лишайников рода *Cladonia*.

Ключевые слова: Green Roof, зеленая эксплуатируемая живая крыша / кровля, кровельное озеленение, экстенсивный тип кровельного озеленения, растения зон тайги и тундры.

Введение: Зеленая кровля (Green Roof, экологическая, живая, растительная крыша) – это необычайный и инновационный прием ландшафтной архитектуры и дизайна; многослойная конструкция из посаженных в специальный грунт растений, дренажно-влагонакопительных, фильтрующих и защитных элементов [Левенко А., с. 110]. Известно два основных типа зеленых крыш: интенсивный и экстенсивный, которые отличаются, главным образом, толщиной слоя субстрата, стоимостью установки и эксплуатации, а также используемыми видами растений [Erik van Lennep, с. 5; Ting Sun T., с. 221]. Условия на крыше приравниваются к горным: высокая интенсивность солнечного света и ветра, резкие колебания температур и влажности, ограниченная мощность почвенного слоя.

В создании таких объектов особенно преуспели наиболее развитые страны Европы, Япония и США [Аткина Л. И., Агафонова Г. В., Баранов Д. С., с. 57]. В Нью-Йорке насчитывается более 8 тыс. зеленых кровель. В Германии и США существуют федеральные законы, которые обязывают проводить кровельное озеленение и оказывают финансовую поддержку для создания садов на

крыше в размере 25–100% от стоимости объекта [Богатова Т. В., Исанов В. О., с. 120].

Их создание требует решения проблемы правильного технологического подбора растений [Федорова Т. А., с. 105]. В Европе подобные исследования проводятся с 1980-х годов. В Америке и Сингапуре официально зарекомендованы для создания зеленых крыш представители родов Очиток (*Sedum*), Делосперма (*Delosperma*), Молочай (*Euphorbia*) и Молодило (*Sempervivum*) [Бубнова А. Б., Мельничук И. А., Игнатьева М. Е., с. 5; Тарасова А. А., Абакумов Е. В., Сейтс К. С., с. 142; Иоффе А. О., с. 4]. В России примеры зеленых кровель единичны, а подбор растений для них остается сложной и трудоемкой задачей.

Цель исследования: отбор таежных и тундровых видов природной флоры для экстенсивного кровельного озеленения. *Задачи:* выделить критерии отбора растений; провести анализ флор и конспектов флор зон тайги и тундры; создать флористический список.

Материалы и методы: Объект исследования – таёжные и тундровые виды природной флоры.

Основные методы исследования – разработанный И. Г. Серебряковым на базе сравнительно-морфологического анализа способ описания конкретных структур и биоморфологический метод [Шафранова Л. М., Гатцук Л. Е., с. 6.]. Тип ареала и эколого-ценотическая группа указаны по данным флор и конспектов флор; жизненная форма охарактеризована в соответствии с классификациями И. Г. Серебрякова [Серебряков И. Г., с. 146] и С. Raunkiaer [Raunkiaer С., 632 с.]; экологическая группа – по В. Г. Папченкову [Папченков В. Г., с. 23].

Результаты исследования, их обсуждение. Для экстенсивного типа кровельного озеленения с минимальным слоем субстрата, без потребности в интенсивном уходе (посещение крыш предусматривается только в целях обслуживания) определены критерии отбора видов: тип ареала; эколого-ценотическая группа; жизненная форма по И. Г. Серебрякову и С. Raunkiaer; положение побегов в пространстве; экологическая группа по отношению к влаге, свету, структуре субстрата, богатству почв; продолжительность жизни ли-

ствьев; высота растения; тип подземных органов; класс декоративности; цвет вегетативных и генеративных органов; период цветения / спороношения. На них установлены фильтры в программе Excel для отображения группы видов, способных произрастать в заданных условиях. Основными для отбора являются:

Жизненная форма по И. Г. Серебрякову. Озеленение при экстенсивном типе не предполагает использование кустарников и деревьев, поэтому при отборе растений предпочтение отдавали многолетним травам, полукустарничкам и кустарничкам. В анализе также не участвовали однолетние, сорные, растения-паразиты и полупаразиты, так как численность их ценопопуляций на крыше необходимо постоянно регулировать.

Тип подземных органов. На тонком грунте (5–20 см) при экстенсивном типе предпочтительно высаживать длинно- и коротко-корневищные виды. Исключение составляют стержнекорневые растения-подушки, имеющие высокую декоративную ценность.

Экологическая группа по отношению к влаге. Тонкий почвенный слой быстро теряет влагу, в связи с этим предпочтение отдавали мезо- и ксеромезофитам. Присутствие гигрофитов возможно в случае установки системы искусственного увлажнения или в тех зонах крыши, где необходимые условия создаются естественным путем.

Высота растения. Для создания разнотравных сообществ высота надземных побегов отобранных видов не должна превышать 50 см (предпочтение отдавалось почвопокровным видам).

В связи с особенностями экстенсивного типа кровельного озеленения нами были отбракованы деревья, кустарники, однолетние, сорные, паразитные и полупаразитные, стержнекорневые (за исключением растений-подушек), водные, высокие (более 50 см) и не имеющие декоративную ценность растения.

В результате анализа 8 флор (арктической, Северо-Востока Европейской части СССР, Сибири, Российского Дальнего Востока, Ленинградской, Мурманской, Архангельской областей, Вятского края) и четырех конспектов флор (Карелии, Свердловской, Вологодской и Пермской областей) создан флористиче-

ский список, растения в котором расположены на основе классической системы А. Энглера (Табл. 1). Виды внутри семейств расставлены в алфавитном порядке их латинских названий.

Таблица 1

Флористический список растений для кровельного озеленения

№	Название семейства	Название растений		Встречаемость
		русское	латинское	
1	Polytrichaceae (Политриховые)	Атрихум волнистый	<i>Atrichum undulatum</i> Beauv.	часто
2		Погонатум урновидный	<i>Pogonatum urnigerum</i> (Hedw.) P. Beauv.	часто
3		Политрихум обыкновенный	<i>Polytrichum commune</i> Hedw.	часто
4		Дикранум метловидный	<i>Dicranum scoparium</i> Hedw.	часто
5		Дикранум многожковый	<i>Dicranum polysetum</i> Sw.	часто
6	Lycopodiaceae (Плауновые)	Двурядник альпийский	<i>Diphasiastrum alpinum</i> (L.) Holub	редко
7		Двурядник сплюснутый	<i>Diphasiastrum complanatum</i> (L.) Holub	часто
8		Двурядник трехколосковый	<i>Diphasiastrum tristachyum</i> (Pursh) Holub	часто
9		Плаунок наскальный	<i>Selaginella rupestris</i> (L.) Spring	редко
10	Woodsiaceae (Вудсиевые)	Вудсия эльбская	<i>Woodsia ilvensis</i> (L.) R. Br.	редко
11	Aspleniaceae (Костенцовые)	Костенец постенный	<i>Asplenium ruta-muraria</i> L.	редко
12		Костенец зеленый	<i>Asplenium viride</i> Huds.	очень редко
13	Papaveraceae (Маковые)	Хохлатка плотная	<i>Corydalis solida</i> (L.) Clairv.	часто
14		Мак югорский	<i>Papaver lapponicum</i> ssp. <i>jugoricum</i> (Tolm.) Tolm.	редко
15	Ranunculaceae (Лютиковые)	Лютик ползучий	<i>Ranunculus repens</i> L.	часто
16	Caryophyllaceae (Гвоздичные)	Ясколка альпийская	<i>Cerastium alpinum</i> L.	часто
17		Ясколка енисейская	<i>Cerastium jenisejense</i> Hulten	часто
18		Ясколка Регеля	<i>Cerastium regelii</i> Ostenf.	часто
19		Гвоздика ползучая	<i>Dianthus repens</i> Willd.	часто
20		Гастролихнис безлепестный	<i>Gastrolychnis apetala</i> (L.) Tolm. & Kozhanch.	часто
21		Качим уральский	<i>Gypsophila uralensis</i> Less.	редко
22		Гонкения бутерлаковидная	<i>Honckenya peploides</i> (L.) Ehrh.	часто
23		Минуартия двуцветная	<i>Minuartia biflora</i> (L.) Schinz & Thell.	редко
24		Минуартия крупноплодная	<i>Minuartia macrocarpa</i> (Pursh) Ostenf.	часто
25		Минуартия прямостоячая	<i>Minuartia stricta</i> (Sw.) Hiern	редко
26		Мшанка лежачая	<i>Sagina procumbens</i> L.	часто
27	Смолевка бесстебельная	<i>Silene acaulis</i> (L.) Jacq.	часто	

28		Звездчатка толстоватая	<i>Stellaria crassipes</i> Hultén	часто
29	Crassulaceae (Толстянковые)	Очитник синий	<i>Hylotelephium cyaneum</i> (Rudolph) H. Ohba	часто
30		Бородник шароносный	<i>Jovibarba globifera</i> J. Parnell	часто
31		Очиток едкий	<i>Sedum acre</i> L.	часто
32		Очиток камчатский	<i>Sedum kamtschaticum</i> Fisch.	часто
33	Saxifragaceae (Камнеломковые)	Камнеломка дернистая	<i>Saxifraga cespitosa</i> L.	часто
34		Камнеломка Мерка	<i>Saxifraga merkii</i> Fisch. ex Sternb.	часто
35		Камнеломка супротивнолистная	<i>Saxifraga oppositifolia</i> L.	часто
36		Камнеломка ручейная	<i>Saxifraga rivularis</i> L.	часто
37		Камнеломка чабрецелистная	<i>Saxifraga serpyllifolia</i> Pursh	редко
38		Камнеломка колючая	<i>Saxifraga spinulosa</i> Adams	редко
39	Polygalaceae (Ис- тодовые)	Истод горьковатый	<i>Polygala amarella</i> Crantz	редко
40		Истод хохлатый	<i>Polygala comosa</i> Schkuhr	часто
41	Fabaceae (Бобо- вые)	Астрагал альпийский	<i>Astragalus alpinus</i> L.	часто
42		Астрагал зонтичный	<i>Astragalus umbellatus</i> Bunge	редко
43		Чина весенняя	<i>Lathyrus vernus</i> (L.) Bernh.	часто
44		Остролодочник грязноватый	<i>Oxytropis sordida</i> (Willd.) Pers.	часто
45		Клевер ползучий	<i>Trifolium repens</i> L.	часто
46	Rosaceae (Розо- вые)	Манжетка обыкновенная	<i>Alchemilla aggr. vulgaris</i> L.	часто
47		Незабудочник волосистый	<i>Eritrichium villosum</i> (Ledeb.) Bunge	часто
48		Земляника лесная	<i>Fragaria vesca</i> L.	часто
49		Земляника зелёная	<i>Fragaria viridis</i> (Duchesne) Weston	часто
50		Лапчатка гусиная	<i>Potentilla anserina</i> L.	часто
51		Лапчатка вильчатая	<i>Potentilla bifurca</i> L.	часто
52		Лапчатка распростёртая	<i>Potentilla humifusa</i> Willd. ex Schldtl.	часто
53		Лапчатка ползучая	<i>Potentilla reptans</i> L.	часто
54	Oxalidaceae (Кисличные)	Кислица обыкновенная	<i>Oxalis acetosella</i> L.	часто
55	Violaceae (Фиал- ковые)	Фиалка сомнительная	<i>Viola ambigua</i> Waldst. & Kit.	редко
56		Фиалка двуцветковая	<i>Viola biflora</i> L.	часто
57		Фиалка собачья	<i>Viola canina</i> L.	часто
58		Фиалка холмовая	<i>Viola collina</i> Besser	редко
59		Фиалка опушённая	<i>Viola hirta</i> L.	часто
60		Фиалка болотная	<i>Viola palustris</i> L.	часто
61	Euphorbiaceae (Молочайные)	Молочай кипарисовый	<i>Euphorbia cyparissias</i> L.	часто
62	Brassicaceae (Крестоцветные)	Бурачок обратнойцевидный	<i>Alyssum obovatum</i> (C.A. Mey.) Turcz.	редко
63		Резушка каменистая	<i>Arabidopsis petraea</i> (L.) V.I. Dorof.	часто
64		Брайя краснеющая	<i>Braya purpurascens</i> (R. Br.) Bunge	часто
65		Крупка сибирская	<i>Draba sibirica</i> (Pall.) Thell.	часто
66	Primulaceae (Первоцветные)	Проломник Лемана	<i>Androsace lehmanniana</i> Spreng.	часто
67		Вербейник монетный	<i>Lysimachia nummularia</i> L.	часто
68	Ericaceae (Верес- сковые)	Толокнянка обыкновенная	<i>Arctostaphylos uva-ursi</i> (L.) Spreng.	часто

69		Кассиопея четырёхгранная	<i>Cassiope tetragona</i> (L.) D. Don	часто
70		Гарриманелла моховидная	<i>Harrimanella hypnoides</i> (L.) Coville	часто
71		Багульник стелющийся	<i>Ledum decumbens</i> (Aiton) Lodd. ex Steud.	часто
72		Луазелёрия лежачая	<i>Loiseleuria procumbens</i> (L.) Desv.	часто
73		Филлодоце голубая	<i>Phyllodoce caerulea</i> (L.) Bab.	часто
74		Брусника обыкновенная	<i>Vaccinium vitis-idaea</i> L.	часто
75	Caprifoliaceae (Жимолостные)	Линнея северная	<i>Linnaea borealis</i> L.	часто
76	Compositae (Сложноцветные)	Кошачья лапка двудомная	<i>Antennaria dioica</i> (L.) Gaertn.	часто
77		Астра сибирская	<i>Aster sibiricus</i> L.	часто
78		Маргаритка многолетняя	<i>Bellis perennis</i> L.	часто
79		Скерда карликовая	<i>Crepis nana</i> Richardson	часто
80		Пепельник разнолистный	<i>Tephrosieris heterophylla</i> (Fisch.) Konechn.	часто
81	Scrophulariaceae (Норичниковые)	Вероника альпийская	<i>Veronica alpina</i> L.	часто
82		Вероника дубравная	<i>Veronica chamaedrys</i> L.	часто
83	Lamiaceae (Губоцветные)	Черноголовка обыкновенная	<i>Prunella vulgaris</i> L.	часто
84	Melanthiaceae (Мелантиевые)	Тофельдия ярко-красная	<i>Tofieldia coccinea</i> Richardson	часто
85		Тофельдия маленькая	<i>Tofieldia pusilla</i> (Michx.) Pers.	часто
86	Juncaceae (Ситниковые)	Ситник двухчешуйный	<i>Juncus biglumis</i> L.	часто
87		Ситник трехраздельный	<i>Juncus trifidus</i> L.	часто
88	Liliaceae (Лилейные)	Гусиный лук зернистый	<i>Gagea granulosa</i> Turcz.	часто
89		Гусиный лук Лиотарда	<i>Gagea liotardii</i> (Sternb.) Schult. & Schult. f.	часто
90		Гусиный лук жёлтый	<i>Gagea lutea</i> (L.) Ker Gawl.	часто
91		Гусиный лук маленький	<i>Gagea minima</i> (L.) Ker Gawl.	часто
92	Cyperaceae (Осоковые)	Осока пальчатая	<i>Carex digitata</i> L.	часто
93		Осока черная	<i>Carex nigra</i> (L.) Reichard	часто
94		Очеретник белый	<i>Rhynchospora alba</i> (L.) Vahl	часто
95	Poaceae (Злаки)	Полевица побегообразующая	<i>Agrostis stolonifera</i> L.	часто
96		Келерия азиатская	<i>Koeleria asiatica</i> Domin	часто
97		Мятлик укороченный	<i>Poa abbreviata</i> R. Br.	часто
98		Мятлик альпийский	<i>Poa alpina</i> L.	часто
99		Трищетинник колосистый	<i>Trisetum spicatum</i> (L.) K. Richt.	часто

Всего для экстенсивного кровельного озеленения отобрано 99 видов растений из 27 семейств и четырех отделов (моховидные, плауновые, папоротни-

ковидные, цветковые). По числу видов преобладают семейства Caryophyllaceae (13 видов), Rosaceae (8), Ericaceae (7), Saxifragaceae (6), Violaceae (6), остальные – малочисленны (1–4 вида). Кроме растений предлагаем использовать три вида кустистых лишайников рода Кладония (*Cladonia*): лесную (*C. arbuscula* (Wallr.) Flot), звездчатую (*C. stellaris* (Opiz) Pouzar et Vezda) и оленью (*C. rangiferina* (L.) F. H. Wigg.).

Отобранные виды рекомендуем для кровельного озеленения по экстенсивному типу в умеренных широтах. В зависимости от конструкций крыши, экспозиции ската и поставленной цели их выращивание возможно в монокультурных и в разнотравных сообществах.

Выводы.

1. Выделено 16 критериев отбора видов для экстенсивного кровельного озеленения, главные из которых – жизненная форма (многолетние травы, полукустарники, полукустарнички), высота растения (не более 50 см), тип подземных органов (корневище), отношение к влажности (мезо- и ксеромезофиты), свету (гелио- и сциогелиофиты), богатству почв (олиго- и мезотрофы); декоративность (декоративно-лиственные и декоративно-цветущие). Отбракованы деревья, кустарники, однолетние, сорные, паразитные и полупаразитные, стержнекорневые (за исключением растений-подушек), водные, высокие (более 50 см) и не имеющие декоративную ценность растения.

2. Проведен анализ 8 флор и четырех конспектов флор зон тайги и тундры; создан флористический список из 99 видов растений из 27 семейств и четырех отделов. Кроме растений для экстенсивного кровельного озеленения рекомендованы три вида кустистых лишайников рода *Cladonia*.

Работа выполнена по заказу и при финансовой поддержке ИП Зыкин А. Е.

Библиографический список

1. Аткина Л. И., Агафонова Г. В., Баранов Д. С. Использование злаков в озеленении кровель в условиях г. Екатеринбурга : сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции / Ред. Е. П. Ткачева // Закономерности развития современного естествознания, тех-

- ники и технологий. Белгород : ООО Агентство перспективных научных исследований, 2018. С. 57–60.
2. Богатова Т. В., Исанов В. О. Анализ отечественного опыта архитектурно-типологического формирования общественных зданий с зелеными крышами // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета: материалы межрегиональной научно-практической конференции «Высокие технологии в экологии». 2010. № 1. С. 120–122.
 3. Бубнова А. Б., Мельничук И. А., Игнатьева М. Е. Сообщества рода седум (*Sedum* L.) в озеленении эксплуатируемых кровель, их использование и динамика изменений // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Агрономия и животноводство. 2012. № 5. С. 5–12.
 4. Иоффе А. О. Технология создания зеленых крыш в условиях севера России // *Universum*: химия и биология. 2016. № 10(28). С. 4–8.
 5. Левенко А. Экологичное решение (Конструкции озелененных кровель) // Новый дом. 2013. № 2. С. 110–111.
 6. Папченков В. Г. Растительный покров водоёмов и водотоков Среднего Поволжья. Ярославль : ЦМП МУБиНТ, 2001. 200 с.
 7. Папченков В. Г. О классификации растений водоёмов и водотоков // Гидробиотаника: методология, методы : мат-лы Школы по гидробиотанике. Рыбинск, 2003. С. 23–26.
 8. Серебряков И. Г. Жизненные формы высших растений и их изучение // Полевая геоботаника. М. ; Л., 1964. Т. 3. С. 146–208.
 9. Современные походы к описанию структуры растения / Под ред. Н.П. Савиных и Ю. А. Боброва. Киров, 2008. 355 с.
 10. Тарасова А. А., Абакумов Е. В., Сейтс К. С. Почвоподобные тела «зеленых крыш» Санкт-Петербурга // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2015. Т. 24. № 4. С. 142–145.
 11. Федорова Т. А. Технологические принципы подбора растений и инженерные особенности озеленения кровель Европейской части России / Т. А. Федорова, А. Г. Столярова, П. С. Кордюков, М. С. Осинцева // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Агрономия и животноводство. 2013. № 5. С. 105–112.
 12. Шафранова Л. М., Гатцук Л. Е. Растение как пространственно-временная метамерная (модульная) система // Успехи экологической морфологии и ее влияние на смежные науки : межвузовский сборник научных трудов. М., 1994. С. 6–7.
 13. Lennep van E. Green Roofs Over Dublin. A Green Roof policy guidance paper for Dublin // *Терпи*. Dublin, 2008. P. 5–6.
 14. Raunkiaer C. The life forms of plants and statistical plant geography. Oxford : Clarendon Press, 1934. 632 p.
 15. Ting Sun T. Hydrometeorological determinants of green roof performance via a vertically-resolved model for heat and water transport // *Building and Environment*. 2013. № 60. P. 221–224.

Исследование требований и функциональных возможностей модуля контроля процесса питания спортсмена для информационной системы организации тренировочного процесса

Кротких И. А.^a, Петров И. Е.^b

студент кафедры систем автоматизации управления^a

кандидат технических наук, преподаватель кафедры экономики^b

Вятский государственный университет, г. Киров, Российская Федерация^{a,b}

E-mail: IlyaKrotkikh@yandex.ru^a, soft.rosko@mail.ru^b

Аннотация: В статье ставится задача исследования функциональных требований к модулю планирования и контроля информационной системы управления тренировочным процессом спортсмена. Для достижения данной цели проводится обзор действующих на рынке аналогичных специализированных информационных систем («АКАМ» Автоматизация спорта, «Управление профессиональным спортивным клубом», «Fitner»), позволяющих автоматизировать процессы, связанные с тренировкой спортсмена, хозяйственными и другими операциями в спортивном клубе. У каждой системы выделены сильные и слабые стороны с точки зрения наполнения функциональными возможностями и цели обзора. Для систематизации исследованных данных обзора систем и изучения литературы по организации рациона питания спортсмена была составлена интеллектуальная карта, а также сформулированы требования к функциональному наполнению модуля в контексте распределения по ролям, которые будут пользоваться данными функциями.

Ключевые слова: информационные системы управления тренировочным процессом спортсмена, управление питанием спортсмена, анализ требований, карта функциональных возможностей.

Введение. За последнее время роль спорта в повседневной жизни человека значительно увеличилась, наметилась положительная тенденция в показателях развития физической культуры и спорта, была реализована целевая программа "Развитие физической культуры и спорта в Российской Федерации на 2006-2015 годы". По итогам деятельности комитета по физической культуре и спорту (на примере деятельности правительства Санкт-Петербурга) был выявлен рост числа людей, которые систематически занимаются спортом. В итоге на конец 2015 года удельный вес данной группы людей составил 32,1%, а к 2020 году планируется поднять данную планку до 40% [1].

В соответствии со стратегией развития физической культуры и спорта на период до 2020 года [2] можно выделить основные цели и задачи в данной отрасли, а именно:

- 1) создание новой национальной системы физкультурно-спортивного воспитания населения;

- 2) разработка и реализация комплекса мер по пропаганде физической культуры и спорта;
- 3) модернизация системы физического воспитания различных категорий и групп населения;
- 4) совершенствование подготовки спортсменов высокого класса и спортивного резерва для повышения конкурентоспособности российского спорта на международной спортивной арене;
- 5) развитие организационно-управленческого, кадрового, научно-методического, медико-биологического и антидопингового обеспечения физкультурно-спортивной деятельности;
- 6) развитие инфраструктуры сферы физической культуры и спорта;
- 7) создание системы обеспечения общественной безопасности на объектах спорта и организации работы с болельщиками и их объединениями.

В соответствии с данными целями можно сделать вывод, что внедрение и автоматизация процессов управления и контроля тренировки спортсменов в самых различных отраслях спорта, организация контроля здоровья и социальной поддержки спортсмена является актуальной темой для исследования.

Цель исследования. Целью данного исследования является получение информации о будущей структуре модуля контроля питания спортсмена информационной системы организации тренировочного процесса и его функциональных возможностях с точки зрения каждого из пользователей системы.

Задачи исследования. Для выполнения исследования были поставлены следующие задачи:

- поиск и анализ информационных систем, позволяющих автоматизировать тренировочную деятельность спортсмена и хозяйственную деятельность спортивного клуба;
- структурирование и формирование выводов по функциональным возможностям выбранных систем;

- на основе анализа функций составить карту функциональных требований необходимых для реализации модуля питания спортсмена.

Методы исследования. Объектом исследования стали информационные системы, позволяющие в какой-либо степени автоматизировать процессы деятельности спортивного клуба. Предметом исследования являются функциональные возможности выбранных информационных систем. При решении указанных задач использованы эвристические методы, а для формирования карты функциональных требований – метод построения интеллектуальных карт.

Ход исследования был разделён на два основных этапа: первый этап включает в себе анализ и систематизацию функционального наполнения рассматриваемых информационных систем; второй этап предполагает составление карты функциональных возможностей модуля питания информационной системы на основе выявленных закономерностей.

Результаты исследования и их обсуждение. На текущий момент существует ряд информационных систем, помогающих в той или иной мере автоматизировать и организовать управление спортивным клубом. На рынке существуют решения:

- 1) «АКАМ» Автоматизация спорта на базе «1С: CRM ПРОФ» [3]. Преимущества данной конфигурации состоят в том, что продукт основан на российской платформе, стал уже готовым решением для внедрения, имеет типовой интерфейс. Данный продукт позволяет автоматизировать управление персональными данными, составление расписания, управление членами клуба, управлением финансами и запасами. В конфигурации проработаны решения, связанные с хозяйственной деятельностью клуба, однако очень сильно утрируются функции, связанные с самим тренировочным процессом, распределением нагрузки на тренировочный арсенал/помещения и пр. Отсутствует возможность контроля за состоянием здоровья участников, а это делает невозможным процесс контроля питания спортсмена.

2) «Управление профессиональным спортивным клубом» – решение компании «НОРБИТ» [4]. Реализовано на базе продуктов от Microsoft Dynamics AX и Microsoft Dynamics CRM. Данное решение позволяет автоматизировать работу множества процессов спортивного клуба, таких как, работа с болельщиками, спонсорами, СМИ. Присутствует возможность ведения медицинских карт участников клуба, учёт спортивных мероприятий, составление статистических отчётов, их вывод в графической и текстовой форме, полный спектр автоматизации почти всех хозяйственных операций. Однако в системе утрируется процесс тренировки спортсменов.

Данный продукт достаточно плотно охватывает процессы, поддерживающие управление спортивным клубом, однако упущены такие моменты, как составление личных тренировочных планов и составление рациона питания спортсмена. Не указывается также возможность построения тренировочного процесса для некоторых подотраслей спортивной деятельности. Продукт построен на основе зарубежных разработок.

3) информационная система «Fitner» [5]. Данная система предоставляет Web-интерфейс к функциям планирования и контроля тренировочного процесса спортсменов. Система полностью фокусирует внимание на функциях планирования процесса тренировок, а также уделяет внимание поддерживающим процессам проведения цикла тренировок, таким, как составление дневника питания, в котором находится расписание приёма пищи спортсмена, назначенное тренером или самим спортсменом. Присутствует возможность анализа и учёта физического состояния спортсмена путём ввода его физических данных, присутствует анализ выполнения плана по тренировкам, питанию и физическому состоянию, графическая суммарная визуализация результатов. Система предоставляет возможность общения и обмена опытом между её пользователями.

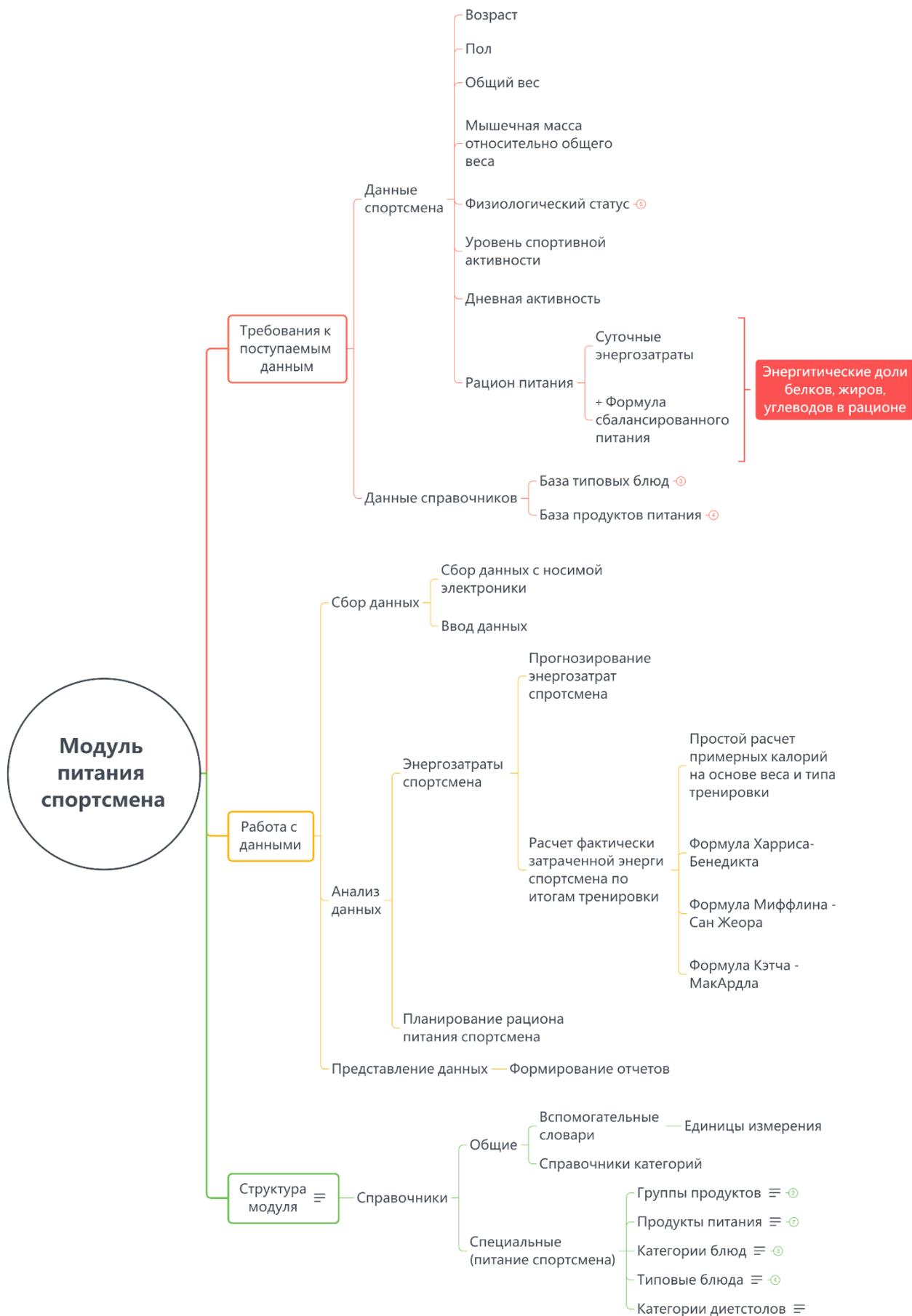


Рисунок 1. Интеллектуальная карта требований к модулю информационной системы по контролю процесса питания спортсмена.

Анализ представленных информационных систем показал, что наиболее проработанной с точки зрения планирования процесса тренировки спортсмена является система «Fitner». Она полностью фокусирует своё внимание на этом вопросе и реализует его лучше других. Однако эта система не совсем подходит для корпоративного использования из-за особенностей монетизации: для проведения тренировки требуется приобрести необходимый курс.

Другие аналогичные продукты имеют функционал одного из приведённых продуктов, но комплексное решение в виде информационной системы, которая бы могла использоваться на всём жизненном цикле спортсмена для контроля его биологических данных и результатов, отсутствует.

Исходя из обзора существующих решений и потребностей спортсменов, в процессе исследования построена интеллектуальная карта требований к функциональным возможностям системы, относящимся к анализу и построению рациона питания спортсмена (Рис. 1).

Выводы. В ходе данного исследования было выявлено, что модуль должен иметь следующие основные возможности:

- 1) позволять осуществлять планирование диетического курса спортсмена для пловцов, спортивного плавания разной комплектации и направленности пловца, учитывая индивидуальные особенности тела и возраст спортсмена;
- 2) уметь хранить, обрабатывать и анализировать информацию о спортсмене, то есть необходимо учитывать следующие показатели:
 - возраст спортсмена.
 - пол
 - общий вес и относительную долю мышечной массы
 - физиологический статус спортсмена (Здоровый, болеющий, травмированный и т.д)
 - уровень спортивной активности:
 - лёгкая активность (немного дневной активности + легкие упражнения 1–3 раза в неделю);

- средняя активность (тренировки 3–5 раз в неделю);
 - высокая активность (активный образ жизни и тяжелые тренировки 6–7 раз в неделю);
 - экстремально-высокая активность (спортивный образ жизни, физический труд, ежедневные тренировки и тд);
- 3) текущий рацион питания, на основе которого рассчитываются текущие показатели белков, жиров, углеводов в рационе;
 - 4) также система должна содержать богатую информационную базу типовых блюд, на основе которых будет формироваться будущий рацион питания спортсмен;
 - 5) для автоматизации и упрощения получения физиологических данных спортсмена предлагается использование носимой электроники, позволяющей в режиме реального времени получать данные о физическом состоянии спортсмена. Соответственно информационная система должна иметь интерфейс, посредством которого будет выполняться процесс обмена данными между устройствами.

Основными пользователями модуля контроля процесса питания спортсмена будут являться сам спортсмен, тренер или (в частном случае) диетолог.

Спортсмен должен иметь доступ к расписанию приёма пищи, позволяющему просмотреть примерный рацион питания на выбранный период, если данный рацион был заранее построен и назначен тренером. Также спортсмен должен иметь доступ к возможности расчёта рекомендованного меню на основе результатов тренировки. Для произведения расчётов и подбора оптимального блюда спортсмен должен иметь возможность записи и учёта своих актуальных физиологических показателей.

С точки зрения тренера/диетолога должны присутствовать возможности составления плана питания спортсмена, возможности подбора рекомендованных блюд в зависимости от расписания и плана тренировок конкретного спортсмена. Система должна предоставить возможность пополнения информационной базы типовых блюд и всех специализированных справочников, необходи-

мых для полного описания типового блюда. Для анализа физического состояния спортсмена система должна предоставлять отчёт в удобочитаемой форме по спортсменам, которых курирует тренер/диетолог.

Система должна иметь команду обслуживания, которая будет контролировать её работоспособность и возможность проведения технических консультаций по обратной связи с другими пользователями системы.

Для внешних пользователей целесообразно предоставить доступ к просмотру типовых блюд и возможности расчёта рекомендованного рациона питания на основе введённых физиологических данных. К этим функциональным возможностям целесообразно предоставить открытый доступ для демонстрации возможностей системы.

Все выявленные требования были сформулированы в виде технического задания на разработку информационной системы. Дальнейшее проектирование представляет собой статическое и динамическое описание предметной области и процессов взаимодействия основных пользователей с системой.

Библиографический список

1. Итоги работы комитета по физической культуре и спорту в 2015 году // Правительство Санкт-Петербурга : официальный сайт Комитета по физической культуре и спорту. URL: kfis.spb.ru/statistika (дата обращения 30.01.19).
2. Распоряжение Правительства РФ «Об утверждении Стратегии развития физической культуры и спорта в Российской Федерации на период до 2020 года» от 07.08.2009 № 1101-р // Собрание законодательства Российской Федерации. «Собрание законодательства РФ», 17.08.2009, N 33, ст. 4110 г. № 33. Ст. 4110.
3. Интегратор по CRM решениям – АКAM : официальный сайт. URL: http://www.akam.ru/products/sport_1c_crm/ (дата обращения 30.01.19).
4. Управление профессиональным спортивным клубом – НОРБИТ : официальный сайт. URL: norbit.ru/industries/decisions_26.html (дата обращения 30.01.19).
5. Fitner – дневник тренировок и контролёр питания : официальный сайт. URL: <http://www.fitner.ru/> (дата обращения 02.02.2019).

Исследование температурной реакции кисти на холодовую пробу методом инфракрасной термографии

Морозова М. А.^a, Беспятых О. Ю.^b, Заболотских О. А.^c

доцент, кандидат биологических наук, заведующий кафедрой медико-биологических дисциплин^a
доктор биологических наук, доцент кафедры медико-биологических дисциплин^b
магистрант группы ФЗм-2301-51-00^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация
E-mail: usr11390@vyatsu.ru^a, usr11355@vyatsu.ru^b, usr20801@vyatsu.ru^c

Аннотация: Индивидуальные особенности центральной и периферической гемодинамики являются маркерами адаптационных возможностей человека и предикторами снижения резервных возможностей за счёт нарушений макро- и микрогемодинамики. В данной статье представлен материал, характеризующий картину температурного распределения на тыльной и ладонной поверхностях кисти (с учётом пола) у молодых людей 20-21 года, выразивших согласие на проведение холодовой пробы. Показаны качественные особенности распределения и количественные характеристики термограмм, описаны особенности и выраженность холодовых реакций у юношей и девушек. Результаты исследования имеют практическое значение для формирования методики и интерпретации результатов холодовых проб с целью проведения спортивного отбора и оценки эффективности тренировочного процесса, связанного с длительным пребыванием в условиях низких температур или при контакте с холодными поверхностями (ледолазание, альпинизм).

Ключевые слова: термограмма, холодовая проба, сосудистые реакции, температура поверхности кисти.

Введение. Актуальность разработки неинвазивных дистантных методов исследований эффективности гемодинамики сохраняется до настоящего времени в связи с высоким влиянием патологии сердечно-сосудистой системы на общую картину смертности, а также необходимости профессионального отбора людей для работы и прохождения военной службы в экстремальных условиях северных территорий России. В последнее время проводится всё больше исследований с использованием медицинской термографии для оценки эффективности применяемых в клинической практике лекарственных средств, хирургических вмешательств и других манипуляций. В качестве объекта исследования часто используется термограмма кисти пациента как достаточно объективного источника информации о выраженности сосудистых реакций, оценки функционального состояния периферического кровообращения путём определения исходного инфракрасного излучения и применения пробы с охлаждением [Алексеев П. П., с. 62]. По мнению многих авторов, высокой информативностью обладает качественная и количественная картина динамики изменений

температуры, обусловленная сосудистыми и метаболическими реакциями, возникающими при охлаждении [Евдокимов В. Г., с. 68; Лабутин Н. Ю., с. 26].

Температура кожи кисти определяется особенностями васкуляризации дермы, активностью метаболических процессов, которая зависит в том числе и от возраста [Попов В. А., с. 128], особенностью распределения и выраженностью подкожных тканей, в том числе жировой клетчатки [Ураков А. Л., с. 5]. В этом отношении кисть можно рассматривать как оптимальный объект в связи с минимальной толщиной кожно-жировой складки, неглубоким расположением вен, артерий и артериол, наличием выраженной артериоло-капиллярной сети в области пальцев и значительным (в пределах 60–75 см у взрослого человека) удалением от теплового ядра. Известно, что кратковременное охлаждение приводит к визуальному эффекту термоампутации, вызванному сужением кожных сосудов, уменьшением интенсивности образования сосудорасширяющих метаболитов, повышением сосудистого тонуса и увеличением вязкости крови [Попова Н. В., Попов В. А., Гудков А. Б., с. 52]. Использование холодной пробы обычно проводится по методике Алексеева [Алексеев П. П., с. 62], однако работающим в условиях северного региона и спортсменам в некоторых зимних видах спорта приходится сталкиваться с длительным (предельным) охлаждением как экстремальным фактором внешней среды, оказывающим неблагоприятное воздействие, в том числе в сочетании с высокой влажностью [Кривошеков С. Г., с. 75]. Способность к перенесению этого длительного воздействия во многом определяет успешность и результативность деятельности даже при условии использования специального снаряжения.

Цель и задачи исследования состояли в изучении качественных и количественных характеристик термограмм здоровых молодых людей обоего пола при и после предельного (до появления болевых ощущений) охлаждения кистей рук.

Методы исследования. В исследовании приняли участие 25 молодых здоровых людей обоего пола, 10 из которых, не имевших ранее на протяжении жизни опыта работы в условиях низких температур, выразили добровольное со-

гласие на проведение холодной пробы с предельным охлаждением до появления выраженных ощущений холода и/или болевых ощущений.

Тепловизионное исследование кисти проводили с тыльной и ладонных сторон при помощи АПК «Пергамед» (Россия) с соблюдением условий термографии до и сразу после охлаждения путём помещения кистей рук в снег ($t=4^{\circ}\text{C}$), а также через 5 минут после его окончания с фиксацией времени охлаждения. Получение термографического изображения кожи проводили после её осушения хлопчатобумажным полотенцем.

Качественный анализ проводили по характеру распределения цветовых пятен и наличию или отсутствию эффекта термоампутации пальцев.

Количественный анализ полученных снимков проводили по средним температурным значениям в разных звеньях кисти, определяя разницу температур до и после проведения пробы. Полученные результаты количественного анализа подвергнуты статистическому анализу по t-критерию Стьюдента.

Результаты исследования, их обсуждение. Распределение температур на поверхности кисти до проведения холодной пробы было стандартным: с локализацией высоких ($29,6\text{--}32,5^{\circ}\text{C}$) температур в области центра ладони независимо от пола испытуемых, что согласуется с данными литературы [Попов В. А., с. 145-148; Ураков А. Л., с. 5].

Особенности температурного распределения сразу после проведения холодной пробы появлялись в основном в области пальцев и характеризовались эффектом термоампутации с понижением температуры на $12\text{--}15^{\circ}\text{C}$. Температурные перепады в центре кисти были менее выраженными (около 10°C) и характеризовались сдвигом теплой зоны в проксимальном или медиальном направлении.

Таблица 1

Средние значения ($M\pm m$) температуры ($^{\circ}\text{C}$) поверхности кожи дистальных (Д), средних (С) и проксимальных (П) фаланг 1–5 пальцев кисти молодых людей до, при и после предельной холодной пробы

Область исследования			Температура			Достоверность
	Палец	Фаланга	До пробы	Сразу после	Через 5 ми-	

			пробы			различий
			1	2	нут после 3	
Тыльная поверхность	1	Д	30,47±2,32	15,68±1,66	19,83±1,52	1-2,3
		П	31,46±1,65	18,77±2,03	21,11±1,44	1-2,3
	2	Д	30,15±2,15	17,72±1,95	20,10±1,43	1-2,3
		С	30,29±1,77	17,85±2,41	19,47±1,67	1-2,3
		П	30,58±1,53	16,98±1,89	19,69±1,80	1-2,3
	3	Д	29,73±2,42	17,55±2,95	20,46±2,33	1-2,3
		С	30,09±2,11	17,16±2,17	20,26±1,99	1-2,3
		П	30,57±1,77	15,82±0,83	19,31±1,35	1-2,3
	4	Д	30,18±2,54	16,59±2,75	19,67±1,79	1-2,3
		С	30,23±2,10	15,63±3,25	18,10±2,03	1-2,3
		П	30,57±1,87	16,37±2,10	18,55±2,23	1-2,3
	5	Д	29,87±2,45	15,79±2,84	19,02±1,82	1-2,3
		С	30,47±2,32	15,68±1,66	19,83±1,52	1-2,3
		П	31,46±1,65	18,77±2,03	21,11±1,44	1-2,3
	Ладонная поверхность	1	Д	28,68±2,09	16,88±1,60	20,82±1,33
П			30,24±1,90	19,04±1,44	22,70±1,50	1-2,3
2		Д	28,89±1,96	16,54±1,86	22,73±1,69	1-2
		С	29,92±1,88	17,65±1,69	21,75±1,40	1-2,3
		П	30,38±1,66	17,37±1,15	22,58±1,09	1-2,3
3		Д	28,81±2,09	15,72±2,21	23,06±2,49	1-2
		С	29,91±2,06	18,59±1,80	22,64±1,93	1-2,3
		П	30,56±1,69	19,46±1,34	23,52±1,43	1-2,3
4		Д	28,61±2,38	13,66±0,96	21,42±1,40	1-2,3
		С	29,88±2,22	15,33±1,16	19,86±1,33	1-2,3
		П	30,44±1,89	16,42±1,12	20,76±1,12	1-2,3
5		Д	28,56±2,60	14,29±1,77	2,03±1,97	1-2,3
		С	29,57±2,30	16,57±2,19	21,24±1,58	1-2,3
		П	30,19±2,00	18,09±1,77	21,49±1,52	1-2,3

Восстановление температуры в проведённом нами исследовании отличалось от результатов классической холодной пробы, описанных ранее у Алексева [Алексеев П. П., с. 62] и начиналось в основном с ладонной стороны медиальных поверхностей пальцев, что логично объясняется расположением *aa. digitales palmares proprii*. По данным литературы [Попов В. А., с. 145-148; Ураков А. Л., с. 5], у молодых людей период восстановления температуры рук после охлаждения составляет $10,9 \pm 0,9$ мин, что, по мнению автора, свидетельствует о хорошей компенсаторной реакции сосудистой системы, направленной на восстановление нарушенного кровообращения при охлаждении.

В наших исследованиях к концу 5 минуты температура восстановилась до уровня 64,6–80,5% от исходной, при этом значения восстанавливались быст-

рее в области дистальных фаланг, чем проксимальных (Табл. 1, Рис. 1), что совпадает с данными литературы.

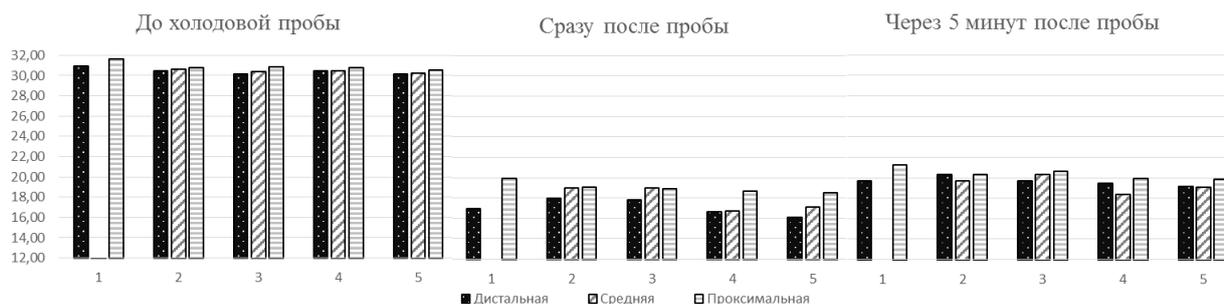
Количественный анализ распределения температуры до, при и после пробы не выявил достоверных проявлений асимметрии у левой и правой руки, поэтому реакции на холодовую пробу можно анализировать лишь по ведущей руке в случае отсутствия патологии [Хижняк Л. Н., Хижняк Е. П., Маевский Е. И.] В связи с тем, что все обследованные были правшами, количественные характеристики распределения температур далее представлены по ведущей (правой) руке.

Как видно из Таблицы 1, сразу после прекращения пробы температура во всех отделах пальцев статистически значимо снизилась ($p < 0,05$) и продолжала оставаться таковой и через 5 минут после её окончания за исключением дистальных фаланг 2 и 3 пальцев.

Следует отметить, что нами показано отсутствие выраженного градиента температур с понижением температурных значений от центра к периферии на тыльной стороне кисти: распределение температурных значений как во время пробы, так и после её окончания было более стабильным (Рис. 1).

Как видно из Рисунка 1, в процессе предельной холодовой пробы сосудистая реакция с градиентом от центра к периферии (от проксимальных фаланг к дистальным) происходит наиболее выражено с ладонной стороны особенно в области 3 и 4 пальцев в области *Arcus palmaris superficialis* и её ветвей – *aa. digitales palmares propriae*.

А.



Б.

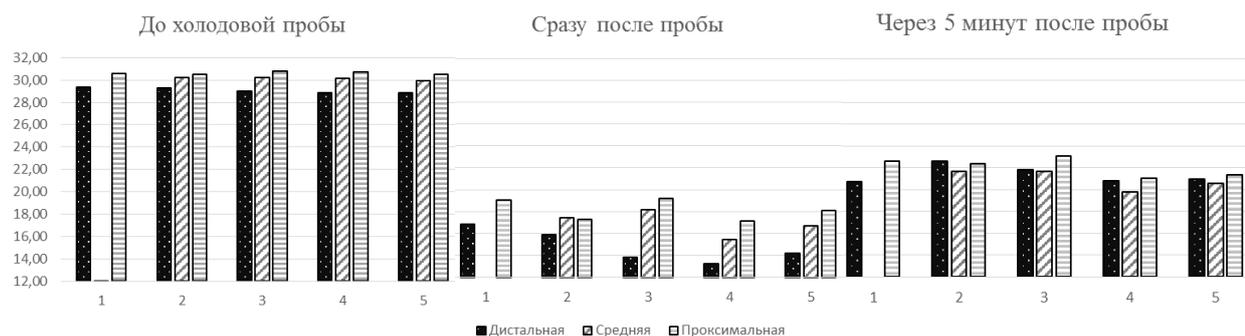


Рисунок 1. Средние значения температуры пальцев (1-5) кисти ведущей руки на тыльной (панель А) и ладонной (панель Б) поверхностях.

Выводы. В результате проведенного исследования выявлены качественные характеристики распределения тепловых полей поверхности кожи рук молодых людей, не имевших ранее опыта длительного взаимодействия с низкими температурами. Не выявлено особенностей распределения температурных значений, связанных с полом и асимметрией. Можно утверждать, что наиболее выраженные градиентные сосудистые реакции, связанные с охлаждением, выявлены только у 3-5 пальцев ладонной поверхности кистей рук. Выявленная особенность может быть использована к применению для совершенствования экипировки людей, которые по роду деятельности работают в условиях охлаждения и контакта с холодными поверхностями.

Библиографический список

1. Попов В. А. Клинико-физиологическая характеристика теплового излучения человека в диагностике и лечении поражений кровеносных сосудов: дисс. докт. мед. наук. Архангельск. 1997. 265 с.
2. Попова Н. В. Диагностические возможности тепловидения при соматической патологии : автореф. дис. ... канд. мед. наук: 14.00.05. Север. гос. мед. ун-т. Архангельск. 2001. 18 с.
3. Алексеев П. П. Методы диагностики заболеваний сосудов конечностей. Л. : Наука. 1971. С. 60–64.
4. Евдокимов В. Г. Естественная адаптация к холоду и реакция на холодное воздействие // Тез. докл. 2-й Межд. школы семинара / Труды КНЦ УРО АН СССР. Архангельск. 1992. С. 68–69.
5. Лабутин Н. Ю. Физиологическая характеристика резервов гемодинамики и внешнего дыхания при долговременной и срочной адаптации у здоровых

мужчин в условиях Европейского Заполярья: автореф. дисс. док. мед. наук. Архангельск. 2002. 34 с.

6. Ураков А. Л. Инфракрасная термография и тепловая томография в медицинской диагностике: преимущества и ограничения // Вестник Здоровье и образование в XXI веке. 2013. № 11. С. 1–7.
7. Попова Н. В., Попов В. А., Гудков А. Б. Тепловизионная оценка ишемической болезни сердца // Экология человека. 2012. № 5. С. 51–54.
8. Кривошеков С. Г. Особенности сосудистой реакции на локальное охлаждение у человека в полярных районах // Тез. докл. III Всесоюзн. конф. «Адаптация человека в различных климатогеографических и производственных условиях». Новосибирск. 1981. Т. 1. С. 75–76.
9. Хижняк Л. Н., Хижняк Е. П., Маевский Е. И. Возможность применения миниатюрных инфракрасных камер нового поколения в медицинской диагностике // ВНМТ. 2018. № 4. С.101–109.

Влияние кастрации, проведённой в возрасте 2,5 месяцев у бычков чёрно-пёстрой породы, на весовые показатели эндокринных органов

Орлов М. М.^a, Савинков А. В.^b

Студент 4 курса факультета биотехнологии и ветеринарной медицины, специальность «ветеринария»^a
Доктор ветеринарных наук, профессор, заведующий кафедрой «Эпизоотология, патология и фармакология»,^b

ФГБОУ ВО Самарская государственная сельскохозяйственная академия,
Самара, Российская Федерация

E-mail: meod.adir@yandex.ru^a, a_v_sav@mail.ru^b

Аннотация: Эндокринная система наряду с нервной деятельностью обладает выраженным регуляторным влиянием на все сферы жизнеобеспечения органов и систем, способствует сохранению гомеостаза и необходимым адаптационно-компенсаторным изменениям в организме на всех уровнях существования. В данной работе отображены результаты исследований, проведённых на бычках чёрно-пёстрой породы, на предмет влияния кастрации в возрасте 2,5 месяцев на показатели веса различных эндокринных органов. Установлено угнетение роста щитовидной железы и надпочечников.

Ключевые слова: эндокринные железы, обмен веществ, вес, динамика, кастрация, крупный рогатый скот.

Введение. Такая операция, как тестисэктомия вносит определенный разлад в деятельность всеобщего аппарата эндокринной регуляции, что привносит определённые изменения в показатели функционирования отдельных органов внутренней секреции. Это, безусловно, должно отразиться на возрастной динамике их развития с соответствующими изменениями в обмене веществ и на развитии всего организма [Здор В. В., Тихонов Я. Н., с. 55, Волков В. П., с. 47]. Исходя из этого, оправдан интерес к данному направлению научных изысканий [Литвицкий П. Ф., Мальцева Л. Д., с. 96].

Цель работы – установить влияние кастрации в возрасте 2,5 месяцев на показатели возрастной динамики веса эндокринных желёз у молодняка крупного рогатого скота.

Исходя из поставленной цели, мы определили задачу: провести исследование показателя удельного веса эндокринных желёз в посткастрационный период.

Материалы и методы исследования. Исследования были выполнены на базе крупного хозяйства, находящегося на территории Самарской области. Исследования проводились на 30 телятах чёрно-пёстрой породы до достижения

ими возраста 18 месяцев в период с мая 2017 г. по ноябрь 2018 г. Подопытных животных подбирали по принципу аналогов с учётом породы, возраста и живого веса (средняя масса составляла 86 кг).

Для проведения исследований было сформировано две группы животных. Животные первой, контрольной, группы (n=15), были использованы как интактные особи. Животных второй, опытной, группы (n=15) кастрировали в возрасте 2,5 месяцев. Кормление и содержание для обеих групп было одинаковым. Показатели микроклимата находились в пределах нормативных.

Убой животных производился планоно, в соответствии с принятой на производстве технологией, в 6, 12 и 18 месяцев. После убоя животных нами были проведены гравиметрические исследования эндокринных желёз. Железы внутренней секреции экстирпировались из боенского материала и взвешивались на электронных весах SF-400D (Китай). Оценивалась масса вилочковой, поджелудочной, щитовидной желез, гипофиза и надпочечников.

Статистическую обработку полученных данных выполняли на ПК при помощи приложения Microsoft Office Excel 2010. Полученные результаты анализировали в соответствии с нормами вариационной статистики.

Результаты исследований. Данные исследования массы вилочковой железы представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Возрастная динамика веса вилочковой железы

Группа	Возраст, мес.		
	6	12	18
I (контроль)	286,8±14,76	459,1±35,21	313,0±56,33
II (опыт)	352,5±19,55*	331,8±29,32*	563,2±48,25**

Примечание: * $P < 0,05$; ** $P < 0,01$ по отношению к контролю.

Как видно из полученных данных, к 18-месячному возрасту вес вилочковой железы у животных опытной группы был выше, чем у животных контрольной на 79,9% ($P < 0,01$). В то время мы не наблюдали выраженной динамики ни в одной из групп, что объясняется возрастным колебанием веса железы. В 12-месячном возрасте вес железы у опытной группы был ниже, чем у контрольной

на 27,88% ($P < 0,05$). А в 6-месячном возрасте показатели опытной группы были выше на 22,9% ($P < 0,05$).

Результаты гравиметрических исследований поджелудочной железы представлены в Таблице 2.

Таблица 2

Возрастная динамика веса поджелудочной железы

Группа	Возраст, мес.		
	6	12	18
I (контроль)	166,4±0,41	302,9±20,25	242,1±23,61
II (опыт)	169,7±0,53	241,0±18,36*	321,5±25,22*

Примечание: * - $P < 0,05$ по отношению к контролю.

Полученные данные свидетельствуют о чёткой динамике роста у животных опытной группы (в среднем железа увеличивалась на 15,73% каждые 6 месяцев). Также мы видим, что в 12-месячном возрасте размер поджелудочной железы животных контрольной группы был ниже на 25,7% ($P < 0,05$), чем у животных опытной. В остальные периоды исследования (6-ти и 18-месячном возрасте) показатели опытной группы были выше на 2% и 32,8% ($P < 0,05$) соответственно.

При исследовании массы щитовидной железы (Табл. 3) отмечено, что у обеих групп наблюдается выраженная положительная динамика её роста. У животных контрольной группы в среднем каждые 6 месяцев железа увеличивалась на 32,2%, в то время у животных опытной группы на 33,8%.

Таблица 3

Возрастная динамика веса щитовидной железы

Группа	Возраст, мес.		
	6	12	18
I (контроль)	16,5±2,33	21,7±3,64	24,3±1,35
II (опыт)	13,3±3,58	18,2±2,44	20,1±1,01*

Примечание: * - $P < 0,05$ по отношению к контролю.

Но несмотря на более высокий процент увеличения, щитовидная железа животных опытной группы была меньше, чем у животных контрольной во все периоды исследования (на 24,1%, 19,2% и 20,9% ($P < 0,05$) соответственно). Что, безусловно, указывает на угнетение деятельности железы оперативным вмеша-

тельством. По данным Таблицы 4 видно, что у животных обеих групп также наблюдается положительная динамика роста гипофиза.

Таблица 4

Возрастная динамика веса гипофиза

Группа	Возраст, мес.		
	6	12	18
I (контроль)	1,43±0,92	1,67±0,54	1,80±0,04
II (опыт)	1,42±0,37	1,71±0,38	1,89±0,11

У животных контрольной группы в среднем каждые 6 месяцев железа увеличивалась на 20,55%, в то время у животных опытной группы на 24,9%. Также мы видим, что гипофиз у опытной группы был больше, чем у контрольной, за исключением 6-месячного возраста, где разница составила менее 1% (0,7%). При этом, несмотря на устойчивую тенденцию увеличения показателя в опытной группе, достоверных изменений по отношению к контролю установлено не было.

При исследовании массы надпочечников (Табл. 5) видим, что весовые показатели желёз у животных контрольной группы были больше, чем у животных опытной в 6-месячном возрасте на 32,9% ($P < 0,05$), в 12-месячном на 14,3%, в 18-месячном на 27,2% ($P < 0,05$).

Таблица 5

Возрастная динамика веса надпочечники

Группа	Возраст, мес.		
	6	12	18
I (контроль)	9,7±0,22	15,2±1,43	20,6±1,23
II (опыт)	7,3±0,78*	13,3±0,51	16,2±0,87*

Примечание: * - $P < 0,05$ по отношению к контролю.

Это вновь указывает на угнетение роста органов из-за проведения кастрации.

Исходя из полученных сведений, мы установили, что кастрация, проведённая в возрасте 2,5 месяцев, неоднозначно влияет на рост желёз эндокринного аппарата. Щитовидная железа и надпочечники у испытуемых особей при наличии положительной динамики развивались на всём протяжении исследований хуже, чем у животных контрольной группы. При исследовании гипофиза было установлено недостоверное увеличение его массы на протяжении всего

экспериментального цикла. При оценке массы тимуса и поджелудочной железы кастрированных животных не установлено прямолинейной тенденции её отличия от контрольных аналогов. Однако у животных опытной группы эти железы были достоверно больше в 6 и 18 месяцев.

Таким образом, учитывая, что надпочечники и щитовидная железа играют ключевую роль в регуляции обмена веществ, можно сделать вывод, что кастрация бычков в возрасте 2,5 месяцев сдерживает их полноценное развитие.

Библиографический список

1. Волков В. П. Новый подход к оценке морфофункционального состояния эндокринных желёз // *Universum: медицина и фармакология*. 2014. С. 45–57.
2. Здор В. В., Тихонов Я. Н. Иммунные и гистологические изменения в железах внутренней секреции при экспериментальном тиреотоксикозе и гипотиреозе // *Клиническая и экспериментальная тиреоидология*. 2014. С. 55–57.
3. Литвицкий П. Ф., Мальцева Л. Д. Нарушения обмена белков, аминокислот и нуклеиновых кислот // *Вопросы современной педиатрии*. 2015. С. 95–107.

Характер роста и развития микроводоросли спирулины, произрастающей в искусственной среде

Петряков В. В.

Кандидат биологических наук, доцент кафедры «Биоэкология и физиология с/х животных»
ФГБОУ ВО Самарская государственная сельскохозяйственная академия,
Самара, Российская Федерация
E-mail: petr Vlad.79@mail.ru^a

Аннотация: В настоящее время, во многих отраслях промышленности, медицине осуществляется возможность широкого использования ряда водорослей – рода одноклеточных сине-зелёных организмов. В качестве изучаемого объекта выступала микроводоросль спирулина, выращенная в лабораторных (искусственных) условиях. Результаты проведённых исследований показали, что микроводоросль спирулина представляет собой спиралевидную, закручивающуюся структуру со средним диаметром 4-10 мкм, реагирующую на характер изменения освещённости. На основании проведённой научно-исследовательской работы было установлено, что исследуемый штамм микроводоросли спирулина платенсис (*Spirulina platensis*), полученный в искусственных лабораторных условиях, является жизнеспособным. Полученные данные дают возможность использовать микроводоросль спирулину в качестве биологически активной добавки как в рационах кормления животных, так и в рационе питания человека.

Ключевые слова: микроводоросль спирулина, клетка, жизнеспособность, среда, лабораторные условия.

Введение. В настоящее время, во многих отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, в медицине осуществляется возможность широкого использования ряда водорослей рода одноклеточных сине-зелёных организмов [Хакимов И. Н., Живалбаева А. А., с. 72]. Морские водоросли уникальны своим составом – ни одно растение из растущих на земле по содержанию полезных веществ не может сравниться с ними. В водорослях есть практически всё, что требуется организму человека для нормальной работы. Эти растения помогут решить любую проблему со здоровьем или с внешностью.

Одним из таких одноклеточных организмов является микроводоросль спирулина. Спирулина имеет микроскопические размеры, невооружённым глазом увидеть её невозможно. Она богата белком и витаминами, а главное – содержит рекордно высокое количество хлорофилла – растительного пигмента зелёного цвета, участвующего в процессе фотосинтеза [Богданов, Н. И., с. 95; Орлов М. М., с. 97]. По своей питательности спирулина не уступает мясу и значительно превосходит пшеницу. Кроме витаминов, в состав хлореллы входят железо, цинк, фосфор, калий, сера, медь, кобальт, йод, кальций, магний и мар-

ганец. Спирулина обладает способностью к очень быстрому размножению: за сутки, благодаря процессам фотосинтеза, её биомасса может увеличиться почти в 5 раз [Гадиев Р. Р., Корнилова В. А., Габзаилова Ю. И., с. 104]. Следовательно, применение биологически активных веществ на основе спирулины как в рационах кормления животных, так и в рационах питания человека является актуальным.

Цель работы: изучение морфологических особенностей и жизнеспособности клеток микроводоросли спирулины, произрастающей в лабораторных условиях.

Исходя из поставленной цели, *задача* исследований включала изучение характера жизнеспособности микроводоросли спирулины, выращенной в искусственной среде.

Материал и методы исследований. В работе была исследована спирулина платенсис (*Spirulina platensis*). Условия для роста: исходную культуру поддерживали в колбе в жидкой культуре со средой $\frac{1}{2}$ Тамия, которая применяется для разведений зелёных водорослей при температуре 29–31⁰С и с постоянным освещением 30 мкмоль квантов света на м² сек.

При изучении биолого-морфологических характеристик учитывались признаки фотореакции с применением микроскопии разного увеличения (x8, x15, x40).

Жизнеспособность клеток микроводоросли определяли по периодическому пересеву штаммов. Культуру микроводоросли пересевали в свежую среду. По прошествии 14 суток пересеянную культуру клеток проверяли на жизнеспособность (жизнеспособная культура – культура клеток, в которой заметен рост пересеянного материала) путём изменения оптической плотности среды при 750 нм. Методика основана на регистрации различий в величине оптической плотности исследуемой культуры водоросли спирулины при посадке в живую среду в первые сутки и через 14 суток в процессе её роста биомассы с помощью фотоэлектроколориметра.

Результаты исследований, их обсуждение. Живую культуру микроводоросли спирулины можно легко рассмотреть под микроскопом. Микроскопирование по изучению биолого-морфологических признаков микроводоросли спирулины показало, что она представляет собой спиралевидную, закручивающуюся структуру диаметром от 2 до 10 мкм.

Дальнейшие наблюдения показали, что процессы деления микроводоросли осуществлялись, как правило, один раз в сутки, однако в условиях интенсивной культуры она способна и к более активному размножению (4–8 делений в сутки). Такой интенсивный рост обеспечивает термофильный штамм этой водоросли, для которого оптимальной для роста является температура, порядка 29–31°C. Наблюдения показали, что в таких условиях регулярно пересеваемая культура водоросли спирулины за счёт опережающего роста её клеток может на протяжении длительного времени сохраняться альгологически чистой без применения специальных приёмов очистки и стерилизации.

Дальнейшие наблюдения за изучаемой культурой показали, что клетки спирулины способны к движению – фотокинезу, то есть изменению скорости движения в зависимости от интенсивности света. У неё обнаружена фотофобная реакция, которая выражается в нарушении линейного поступательного движения клеток при изменении интенсивности падающего света.

Кроме того, проводились исследования роста биомассы микроводоросли путём оценивания изменения оптической плотности суспензии спирулины при 750 нм и по накоплению биомассы микроводоросли. На Рисунке1 представлен график изменения оптической плотности культуры, в процессе роста биомассы исследуемой микроводоросли.

Полученный график роста биомассы спирулины показывает, что оптическая плотность исследуемой культуры по прошествии 14 суток увеличилась в 2 раза, что свидетельствует о жизнеспособности культуры.

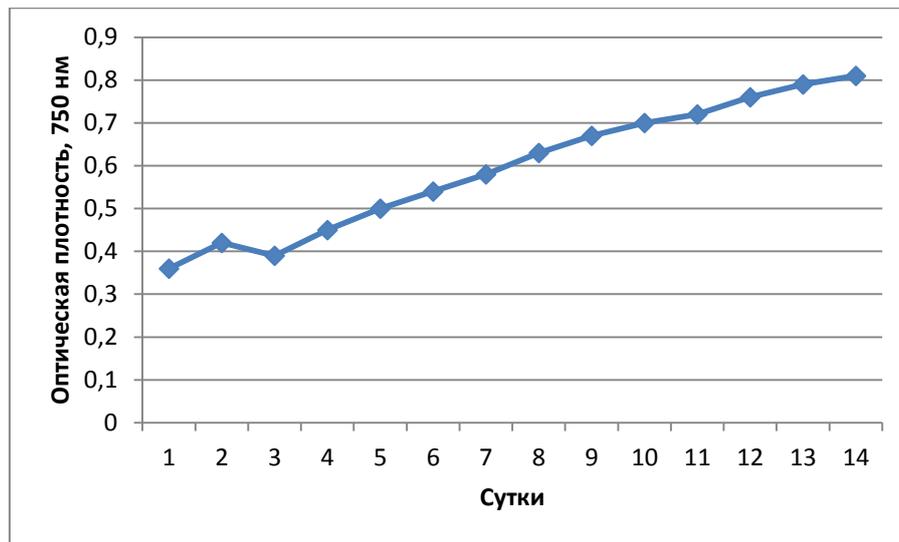


Рисунок 1. Оптическая плотность биомассы спирулины при 750 нм исследуемой культуры при посадке в жидкую среду на первые сутки и через 14 суток её роста.

Выводы. Результаты проведённых исследований показали, что микроводоросль спирулина представляет собой спиралевидную, закручивающуюся структуру со средним диаметром 4-10 мкм, реагирующую на характер изменения освещённости. На основании проведённой научно-исследовательской работы было установлено, что исследуемый штамм микроводоросли спирулина платенсис (*Spirulina platensis*), полученный в искусственных лабораторных условиях, является жизнеспособным. Данные дают возможность использовать микроводоросль спирулину в качестве биологически активной добавки, как в рационах кормления животных, так и в рационе питания человека.

Библиографический список

1. Хакимов И. Н., Живалбаева А. А. Живая масса и абсолютные приросты молодняка гетерофордской породы разных генотипов // Известия Самарской государственной сельскохозяйственной академии. 2017. Т.2. № 1. С. 72–77.
2. Богданов Н. И. Суспензия хлореллы в рационе сельскохозяйственных животных. Пенза, 2006. С. 95–98.
3. Орлов М. М. Влияние процедуры дебикирования на устойчивость домашней птицы к стрессам и подверженности расклёву // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Вклад молодых учёных в аграрную науку». Кинель, 2018. С. 205–207.
4. Гадиев Р. Р., Корнилова В. А., Габзаилова Ю. И. Эффективность использования биологически активных добавок в рационах цыплят-бройлеров и кур-несушек. Кинель, 2017. С.102–106.

Влияние добавления микроэлементов в рацион сельскохозяйственной птицы на показатели сохранности, среднесуточного прироста и среднего живого веса

Петряков В. В.^a, Орлов М. М.^b

Кандидат биологических наук, доцент, кафедры «Биоэкология и физиология с/х животных»^a
Студент 4 курса факультета биотехнологии и ветеринарной медицины, специальность ветеринария^b
ФГБОУ ВО Самарская государственная сельскохозяйственная академия,
Самара, Российская Федерация
E-mail: petr Vlad.79@mail.ru^a, meod.adir@yandex.ru^b

Аннотация: Птицеводческая отрасль является одной из важнейших составляющих агропромышленного комплекса России, которая создавалась как комплексная интегрированная система, обеспечивающая все процессы от воспроизводства птицы до производства готовой продукции и её реализации. На сегодняшний день повышение сохранности молодняка, среднесуточного прироста и среднего живого веса выступают весомыми задачами для птицеводческих фабрик и предприятий. В этой связи целью данной работы явилось изучение влияния введения в рацион сельскохозяйственной птицы породы русская белая микроэлементов CoCl_2 и MnSO_4 на показатели сохранности молодняка, среднесуточных приростов и среднего живого веса. Включение в рационы кормления CoCl_2 и MnSO_4 благоприятно влияет на данные показатели.

Ключевые слова: микроэлемент, рацион, кормление, живая масса, сохранность.

Введение. На сегодняшний день птицеводство выступает одним из наиболее перспективных и наукоёмких отраслей сельского хозяйства [Савинков А. В., Гусева О. С., Семенов М. П., с. 20]. Повышение сохранности молодняка, среднесуточного прироста и среднего живого веса выступают весомыми задачами для птицеводческих фабрик и предприятий, что в свою очередь благоприятно сказывается на повышении прибыли для промышленников [Айметов Р. В., Якимов О. А., с. 7].

Исходя из этого, оправдан как прикладной, так и научный интерес к использованию в кормлении сельскохозяйственной птицы природных биологически активных добавок [Карапетян А. К., с. 90].

Цель работы – установить влияние введения в рацион сельскохозяйственной птицы породы русская белая микроэлементов CoCl_2 и MnSO_4 на показатели сохранности молодняка, среднесуточных приростов и среднего живого веса.

Исходя из поставленной цели, *задачами* исследования стали:

- 1) изучение показателей микроклимата содержания промышленной птицы;
- 2) изучение влияния микроэлементов CoCl_2 и MnSO_4 на показатели сохранности молодняка, среднесуточного прироста и среднего живого веса.

Материал и методы исследований. Для проведения исследований было сформировано 4 группы из суточных цыплят породы русская белая по 150 животных в каждой. Продолжительность исследований составила 3 месяца (с октября по декабрь 2018 года). Все цыплята размещались в клеточных батареях типа БКМ-36 по 10 животных в каждой. Условия кормления: первая группа, контрольная, получала только основной рацион из комбикормов, заготовленных на птицефабрике, которые соответствовали ВНИИП. Данная группа выступала контролем и получала только основной рацион в виде заготовленных комбикормов. Во второй опытной группе, помимо основного рациона, птица получала ежедневно 4,8 мг хлористого кобальта (CoCl_2) на 1 кг корма. В третьей опытной группе к основному рациону добавлялось 50 мг сернокислого марганца (MnSO_4) ежедневно на 1 кг сухого корма. В четвертой опытной группе, помимо основного рациона, ежедневно добавлялся как хлористый кобальт (CoCl_2), так и сернокислый марганец (MnSO_4), соответственно в тех же дозировках, что и во второй и третьей опытных группах.

Все добавки микроэлементов давались цыплятам ежедневно (в период проведения исследований) в утреннее кормление с добавлением в смеси с комбикормом. Количество вводимых микроэлементов с учётом возрастных групп птицы в период опыта представлено в Табл. 1.

Таблица 1

Расход микроэлементов за период опыта (в мг)

Группа	Микроэлементы	Возраст, дней				Всего за 42 дня, г
		1-21		21-42		
		За 1 день	За 21 день	За 1 день	За 21 день	
II	CoCl_2	18	378	55	1155	1,53
III	MnSO_4	192	4032	575	12075	16,11
IV	$\text{CoCl}_2 + \text{MnSO}_4$	18+192	378+4032	55+575	1155+12075	1,53+16,11

Поение птицы осуществлялось от центрального водопровода. В каждой клетке было установлено по две микрочашечные поилки клапанного типа.

В течение всего опыта велся учёт павших цыплят. В суточном возрасте, в 10-дневном, 21-дневном, 31-дневном и 42-дневном возрасте проводилось взвешивание птицы.

Результаты исследований, их обсуждение. При проведении исследований влияния добавок микроэлементов на показатели сохранности молодняка, среднесуточного прироста и среднего живого веса учитывались условия содержания сельскохозяйственной птицы с определением параметров микроклимата, результаты которых представлены в Табл. 2.

Таблица 2

Показатели микроклимата

Параметр	Показатель
Температура, °С	16-18
Влажность, %	60-70
Скорость движения воздуха, м/с	0,3-0,6
Освещённость, люкс	20-25
Предельная концентрация вредных газов не превышала:	
Углекислоты, %	0,25
Аммиак, мг/м ³	15
Сероводород, мг/м ³	5

Результаты проведённых исследований, представленные в Табл. 2, показали, что условия содержания сельскохозяйственной птицы были в пределах нормы и все изученные параметры микроклимата соответствовали рекомендациям ВНИИП.

Помимо определения условий содержания птицы в задачи исследований входило изучить сохранность цыплят за период проведения исследований, результаты которых представлены в Табл. 3.

По данным Табл. 3 видно, что показатели сохранности во всех опытных группах был выше, чем у птицы контрольной группы на 2,63% во второй опытной группе, на 3,3% в третьей опытной группе и 1,96% в четвёртой опытной группе, получавших в рационах кормления добавки микроэлементов.

Таблица 3

Сохранность цыплят за исследуемый период

Группа	Количество цыплят, гол.			Сохранность, %
	Начало опыта	Павших	Конец опыта	
I (контроль)	150	8	142	94,7
II		4	146	97,33
III		3	147	98,0
IV		2	148	96,66

Существенно значимыми показателями в птицеводстве выступают показатели продуктивности сельскохозяйственной птицы, результаты которых представлены в Табл. 4.

Таблица 4

Изменение среднего живого веса цыплят по периодам роста

Группа Воз- раст, дн.	I (контроль)		II		III		IV	
	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%
Суточные	30,5	100	30,6	100,32	30,5	100	30,3	99,34
10	68,3		70,0	102,48	70,0	102,48	73,3	107,32
21	102,5		110,0	107,31	112,5	109,75	117,5	114,63
31	271,0		295,0	108,85	290,0	107,0	303,0	111,8
42	434,4		470,4	108,28	467,2	107,55	478,0	110,1
Ср. за опыт	181,34		195,2	107,64	194,0	107,0	200,42	110,5

Результаты проведённых исследований по изменению среднего живого веса цыплят по периодам роста, представленные в Табл. 4, показали, что значения среднего живого веса у сельскохозяйственной птицы по периодам роста были выше, чем в контрольной группе (исключением являются суточные цыплята в четвёртой опытной группе). За период опыта в среднем значения среднего живого веса во второй опытной группе были выше на 5,45%, в третьей опытной группе – на 5,3% и в четвёртой опытной группе – на 6,77%, получавших дополнительно к основному рациону добавки микроэлементов.

Таблица 5

Изменение среднесуточного привеса цыплят по периодам роста

Возраст, дней	Среднесуточный привес, гр.			
	Группы			
	I (контроль)	II	III	IV
Суточные	-	-	-	-
10	3,78	3,94	3,95	4,3
21	3,4	4,0	4,25	4,42

31	16,85	18,5	17,75	18,55
42	16,34	17,54	17,72	17,5
Ср. за опыт	8,1	8,8	8,73	8,95

Наиболее объективно показатели продуктивности сельскохозяйственной птицы можно проследить по значениям среднесуточных привесов, представленные в Табл. 5.

По данным Таблицы 5 видно, что показатели среднесуточного привеса во второй опытной группе были выше, чем в контрольной группе на 4,3% в 10-дневном возрасте, на 17,6% в 21 день, на 9,8% в 31-дневном возрасте и на 7,34% в 42 дня. В третьей опытной группе наблюдалась аналогичная ситуация: на 4,5% в возрасте 10 дней) на 25% в 21 день, на 5,34% в 31 день и на 8,44% в возрасте 42 дней. Наилучшие показатели среднесуточных привесов были отмечены в четвертой опытной группе: на 13,75% в 10 дней, на 30% в 21 день, на 10,1% в 31 день и на 7,1% в 42 дня.

Выводы. Исходя из полученных данных, можно заключить, что включение в рационы кормления русской белой породы кур добавок микроэлементов хлористого кобальта (CoCl_2) в количестве 4,8 мг и сернокислого марганца (MnSO_4) в количестве 50 мг благоприятно влияют на показатели сохранности молодняка, способствуя повышению показателей среднесуточного прироста и среднего живого веса.

Библиографический список

1. Савинков А. В., Гусева О. С., Семенов М. П. Влияние пробиотических препаратов различного ряда на уровень фагоцитарной активности поросят-гипотрофиков в период отъема // Ветеринария и кормление. 2013. № 3. С. 20–22.
2. Карапетян А. К. Разработка и использование биологически активных добавок в кормлении сельскохозяйственной птицы // Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование. 2014. С. 89–91.
3. Айметов Р. В., Якимов О. А. Применение кормовых добавок в кормлении индюшат-бройлеров // Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н. Э. Баумана. 2017. С. 6–9.

Исследование влияния защитных сред высушивания на выживаемость лактобактерий в процессе хранения в составе пробиотического препарата

Сорокожердьева М. М.^a, Позолотина Н. В.^b

магистрант кафедры микробиологии^a

кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии^b

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a, b}

E-mail: msorokozherdeva@mail.ru^a, shnadic@yandex.rub

Аннотация: Производство пробиотиков на основе живых микроорганизмов, преследуя цели удобства реализации продукции и повышения сроков её хранения, направлено на выпуск лиофильно высушенных форм препаратов. Процесс лиофилизации отрицательно сказывается на биологической активности микроорганизмов, поэтому актуальным является выбор наиболее эффективных сред высушивания, максимально сохраняющих жизнеспособность бактерий. Целью данного исследования является оценка влияния различных защитных сред высушивания на выживаемость штамма *Lactobacillus paracasei* в процессе хранения при температуре -7°C . Лучше всего процесс лиофилизации перенесли образцы, в которые в качестве защитных сред высушивания были добавлены обезжиренное молоко, а также обезжиренное молоко и сахароза (7 %). Спустя пять месяцев хранения наибольшая выживаемость лактобактерий наблюдалась в экспериментальном образце с добавлением обезжиренного молока и сахарозы (7 %).

Ключевые слова: защитная среда высушивания, пробиотик, выживаемость микроорганизмов, лактобактерии.

Введение. Пробиотики – препараты на основе живых микроорганизмов, которые улучшают кишечный микробный баланс, обменные и иммунные процессы. Пробиотические препараты создаются на основе видов, входящих в состав нормальной микрофлоры пищеварительного тракта животных, поэтому являются безвредными и экологически безопасными [Бондаренко В. М., с. 13].

В соответствии с современными представлениями пробиотики – это монокультуры или сложные культуры живых микроорганизмов, действие которых направлено на восстановление или формирование естественных биотопов микроорганизмов.

В настоящее время пробиотики выпускаются в следующих лекарственных формах: лиофильно высушенная биомасса во флаконах или ампулах; лиофильно высушенная биомасса в желатиновых капсулах; суппозитории ректальные, вагинальные с лиофильно высушенной биомассой; лиофильно высушенная биомасса, спрессованная в таблетки; сублингвальные таблетки, рассасываемые под языком; жидкая суспензия живых пробиотических бактерий. Следует отметить, что пробиотики, содержащие лиофильно высушенную биомассу,

сохраняют пробиотические свойства при значительно большем сроке хранения, чем жидкие пробиотики [Зрячкин Н. И., с. 59].

Повышению стабильности препаратов после сушки и в процессе хранения способствуют различные соединения. Это полисахариды, тиомочевина, натриевые соли глутаминовой, лимонной, аскорбиновой кислот, желатин и др. Они создают защитные барьеры для клеток в процессе сушки и после высушивания, что позволяет повышать срок хранения пробиотического препарата. В связи с этим исследование защитных сред различного компонентного состава является актуальным [Грачева И. В., с. 11].

Целью данного исследования является оценка влияния различных защитных сред высушивания на выживаемость штамма *Lactobacillus paracasei* в процессе хранения при температуре -7°C . Объектом исследования является штамм *Lactobacillus paracasei*, который был выделен из кишечного содержимого молочного поросёнка. Данный штамм лактобацилл депонирован во Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов ГосНИИ Генетики (В-11821) (г. Москва).

Методы исследования. Культуру *Lactobacillus paracasei* засеивали в колбу ёмкостью 1000 см^3 с жидкой питательной средой MRS на капустном отваре. Полученную культуральную жидкость инкубировали в течение 48 часов при температуре $(37\pm 1)^{\circ}\text{C}$. По окончании инкубирования определяли биологическую концентрацию лактобактерий в культуральной жидкости. Она составила $(1,2\cdot 10^9)$ КОЕ/мл. Полученную суспензию разливали в пластиковые пробирки и центрифугировали в течение 10 мин при 3000 оборотов в минуту, а надосадочную жидкость удаляли. К концентрату культуральной жидкости добавляли защитные среды высушивания в соотношении 1:1. Компонентный состав сред представлен в Табл. 1 [Разработка технологии производства симбиотического препарата Пролизэр на основе *Escherichia coli* VL-613, с. 177].

Полученные суспензии разливали в стеклянные пенициллиновые флаконы по $0,5\text{ см}^3$, а затем замораживали при температуре -70°C . Затем флаконы взвешивали на аналитических весах и помещали в стерильный пластиковый

бикс для проведения лиофилизации по общепринятой методике с использованием лиофильной сушилки FreeZone 12 (Labconco, США).

Таблица 1

Компонентный состав защитных сред высушивания

Защитная среда	Компонентный состав
№1	Обезжиренное молоко
№2	Обезжиренное молоко, сахара (7 %)
№3	Сахара (10 %), желатин (0,5 %), тиомочевина (0,5 %), калий фосфорнокислый двузамещенный (0,5 %), калий фосфорнокислый однозамещенный (0,16 %), дистиллированная вода
№4	Желатин (6 %), тиомочевина (6 %), лактоза (39 %), дистиллированная вода
№5	Желатин (1 %), сахара (10 %), дистиллированная вода
№6	Полиглюкин (25 %), лактоза (25 %), глицерин (50 %), калий фосфорнокислый двузамещенный, калий фосфорнокислый однозамещенный, дистиллированная вода
№7	Желатин (1,5 %), сахара (10 %), хитозан (2 %), калий фосфорнокислый двузамещенный, калий фосфорнокислый однозамещенный, дистиллированная вода

Результаты исследований. Внешний вид препарата представляет собой порошок желтоватого оттенка. После лиофильного высушивания флаконы плотно закрывали резиновыми пробками и оставляли для хранения при температуре -7 °С. Для определения концентрации живых лактобактерий культуры высевали на чашки Петри с плотной питательной средой МРС. Срок наблюдения составил 5 месяцев. Результаты исследований представлены в Табл. 2.

Таблица 2

Выживаемость лактобактерий в экспериментальных образцах с различными защитными средами высушивания

Номер опыта	Концентрация живых лактобактерий, КОЕ/мл			
	До высушивания	После высушивания	Через 2 месяца хранения	Через 5 месяцев хранения
1	$1,2 \cdot 10^9$	$2,5 \cdot 10^8$	$5,9 \cdot 10^7$	$3,9 \cdot 10^7$

2	$1,2 \cdot 10^9$	$5,7 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$
3	$1,5 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^7$	$6,6 \cdot 10^7$
4	$1,5 \cdot 10^8$	$7,2 \cdot 10^6$	$7,2 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^6$
5	$1,5 \cdot 10^8$	$7,0 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$	$7,2 \cdot 10^6$
6	$1,2 \cdot 10^9$	$6,1 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$
7	$1,2 \cdot 10^9$	$7,0 \cdot 10^7$	$8,1 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^6$

Из представленных в Табл. 2 данных следует, что лучше всего высушивание перенесли экспериментальные образцы №1 (с добавлением обезжиренного молока) и №2 (с добавлением обезжиренного молока и сахарозы). Концентрация живых лактобактерий составила $2,5 \cdot 10^8$ КОЕ/мл и $5,7 \cdot 10^8$ КОЕ/мл. Хуже всего высушивание перенесли экспериментальные образцы №4 (с добавлением желатина, тиомочевины и лактозы) и №6 (с добавлением полиглюкина, лактозы и глицерина). Концентрация живых лактобактерий составила $7,2 \cdot 10^6$ КОЕ/мл и $6,1 \cdot 10^6$ КОЕ/мл соответственно. Через 2 месяца хранения наибольшая выживаемость лактобактерий наблюдалась в экспериментальном образце №2 (с добавлением обезжиренного молока и сахарозы). Концентрация живых лактобактерий составила $2,7 \cdot 10^8$ КОЕ/мл. Спустя 5 месяцев хранения наибольшая выживаемость лактобактерий так же наблюдалась в экспериментальном образце №2 (с добавлением обезжиренного молока и сахарозы). Концентрация живых лактобактерий составила $1,6 \cdot 10^8$ КОЕ/мл.

Вывод. Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что для обеспечения максимальной выживаемости лактобацилл в составе пробиотического препарата при температуре $-7 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 месяцев в качестве защитной среды высушивания целесообразно использовать среду, в состав которой входят обезжиренное молоко и сахароза.

Библиографический список

1. Бондаренко В. М. Характеристика и терапевтический потенциал пробиотиков по данным клинических испытаний // Биопрепараты. 2007. № 1. С.11–15.
2. Зрячкин Н. И. Новый подход к классификации пребиотиков, пробиотиков и синбиотиков // Фарматека. 2007. № 2. С. 58–61.

3. Грачева И. В., Осин А. В. Механизмы повреждений бактерий при лиофилизации и протективное действие защитных сред // Проблемы особо опасных инфекций. 2016. № 3. С.5–12.
4. Разработка технологии производства симбиотического препарата Пролизэр на основе *Escherichia coli* VL-613 / И. В. Павленко и др. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 9. Ч. 2 «Оптимизация условий сохранения жизнеспособности *Escherichia coli* VL-613 в симбиотическом препарате Пролизэр». С. 176–180.

Влияние введения гидролизованного ила в рацион кормления утят пекинской породы на показатели живой массы, расход корма в сутки и среднесуточного привеса

Тарабрин В. В.^a, Орлов М. М.^b

кандидат биологических наук, доцент кафедры «Биоэкология и физиология с/х животных»^a
студент 4 курса факультета биотехнологии и ветеринарной медицины, специальность ветеринария^b
ФГБОУ ВО Самарская государственная сельскохозяйственная академия,
Самара, Российская Федерация
E-mail: tarabrin.v.v@yandex.ru^a, meod.adir@yandex.ru^b

Аннотация: На сегодняшний день выращивание сельскохозяйственной птицы является одним из самых распространённых направлений в сельском хозяйстве. Кроме того, птицеводство является наиболее наукоёмкой и быстро набирающей свои обороты отраслью агропромышленного комплекса. Исходя из этого, оправдан как научный, так и практический интерес к исследованию и введению новых добавок в кормление птицы, что позволило бы повысить показатели живого веса и расход корма в сутки. В данной работе отображены результаты исследования на предмет введения гидролизованного ила в рацион кормления в количестве 1% и 10% от общего рациона.

Ключевые слова: гидролизированный ил, рацион, кормление, расход корма, живой вес.

Введение. В настоящее время весьма актуальным вопросом в птицеводстве является повышение прироста живой массы сельскохозяйственной птицы и снижение затрат корма на одну птицу в сутки [Петряков В. В., с. 108]. Сдвиг данных показателей в положительную сторону является одним из приоритетных, что толкает животноводов на поиск и применение новых добавок, которые способны повысить привес живой массы поголовья и обладать хорошими питательными свойствами, что будет способствовать снижению затрат на кормление птицы [Петряков В. В., с. 92].

Исходя из этого, оправдан как прикладной, так и научный интерес к использованию в кормлении сельскохозяйственной птицы природных биологически активных добавок [Петряков В. В., с. 142].

Цель работы – установить влияние введения в рацион пекинской утки гидролизованного ила на показатели привеса живой массы, среднесуточного привеса и затраты корма.

В соответствии с поставленной целью *задачей* исследований стало изучение влияния гидролизованного ила на показатели привеса живой массы, среднесуточного прироста и расход корма.

Материал и методы исследований. Для проведения исследований было сформировано 2 группы из утят 10-дневного возраста пекинской породы по 150 особей в каждой (в опыте с введением 1% гидролизованного ила) и 2 группы по 50 особей (в опыте с введением 10% гидролизованного ила). Продолжительность исследований составила 2 года (с января 2017 года по декабрь 2018 года). Все утята размещались в клеточных батареях типа БКМ-3б по 10 животных в каждой.

Условия кормления: первая группа – контрольная, которая получала только основной рацион из комбикормов, заготовленных на птицефабрике, которые соответствовали ВНИИП.

В первой опытной группе помимо основного рациона птица получала ежедневно гидролизированный ил в количестве 1% от всего рациона. Во второй опытной группе от основного рациона количество гидролизованного ила составляло 10%.

Результаты исследований, их обсуждение. При проведении исследований влияния гидролизованного ила на показатели живого веса, среднесуточного прироста и расход корма учитывались условия содержания сельскохозяйственной птицы с определением параметров микроклимата, результаты которых представлены в Табл. 1.

Таблица 1

Показатели микроклимата

Параметр	Показатель
Температура, °С	16-18
Влажность, %	60-70

Было установлено, что все изученные параметры микроклимата соответствовали рекомендациям ВНИИП.

Исходя из полученных данных (Табл. 2), мы видим, что показатели I опытной группы в начале опыта были ниже, чем у контрольной на 8,6%. Но в конце опыта показатели опытной группы были выше, чем у контрольной

на 3,9%. В показателях среднесуточный привес на 7,04%. А в показателе расход корма на 1 голову ниже, чем в контрольной на 30,65%, что является доказательством действенности и эффективности предлагаемой методики.

Таблица 2

Эффективность применения активного гидролизного ила в количестве 1%

Показатели	Группы	
	Контроль	I опытная
В начале опыта	196,9	181,3
В конце опыта	2131,2	2213,5
Среднесуточный привес, г	51,1	54,7
Расход корма на 1 голову в сутки, г	177,3	135,7

По данным Табл. 3 видно, что показатели опытной группы в начале эксперимента были ниже, чем в контрольной. Но в результате показатели II опытной группы оказались ниже на 5,27%, что указывает на ухудшение показателей из-за повышения процента содержания в рационе гидролизованного ила.

Таблица 3

Эффективность применения активного гидролизного ила в количестве 10%

Показатель	Группы	
	Контрольная	II опытная
Число особей	50	50
Вес, гр.		
В начале опыта	251,9	246,8
В конце опыта	2098	1995
% к контролю	100	94,83

Выводы. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что включение в рационы кормления пекинской утки 1% гидролизованного ила благоприятно влияет на показатели живой массы и среднесуточного привеса, при этом снижается расход корма на 1 птицу, что является весомым показателем с экономической точки зрения. Также в ходе исследования было установлено снижение показателей опытной группы, которой в рацион было введено 10% гидролизованного ила, что указывает на наличие определённых рамок в использовании данной кормовой добавки.

Библиографический список

1. Петряков В. В. Биологическая ценность и качество мяса свиней при скармливании биологически активного комплекса *Spirulina platensis* // Известия Самарской государственной сельскохозяйственной академии. 2015. № 1. С. 108–111.
2. Петряков В. В. Анализ физических свойств и состава питательных веществ микроводоросли *Spirulina platensis* // Современное общество, образование и наука. 2015. С. 92–93.
3. Петряков В. В. Ветеринарно-санитарная оценка качества мяса молодняка кур под влиянием биологически активной добавки спирулины // Актуальные проблемы и вопросы ветеринарной медицины и биотехнологий в современных условиях развития. 2016. С. 142–145.

Роль эпителия и макрофагов в патогенезе воспалительных заболеваний кишечника (обзор литературы)

Хасаншина З. Р., Волкова М. В.

магистранты 2 курса ВятГУ, кафедра биотехнологии
Вятский Государственный университет, Киров, Российская Федерация
e-mail: hasanchinazr@mail.ru^a

Аннотация: Точное описание патогенеза воспалительных заболеваний кишечника до настоящего времени остаётся одной из наиболее актуальных научных проблем. Известно, что эпителий кишечника и макрофаги играют важную роль в процессе воспаления. Целью настоящей работы является анализ данных литературы, посвященных изучению роли кишечных эпителиальных клеток и макрофагов в патогенезе кишечного воспаления. В настоящем обзоре описаны основные функции кишечных эпителиальных клеток и клеток иммунной системы кишечника. Рассмотрена роль кишечных эпителиальных клеток и макрофагов в процессе воспаления. Кратко описана возможность использования пектиновых полисахаридов для профилактики воспалительных заболеваний кишечника.

Ключевые слова: воспалительные заболевания кишечника, кишечные эпителиальные клетки, клетки Панета, клетки Гоблета, макрофаги, пектины.

Введение. Воспалительные заболевания кишечника (ВЗК) – это идиопатическое воспаление стенки кишечника, которое состоит из двух основных форм: язвенного колита (ЯК) и болезни Крона (БК). Воспаление при БК может поражать любые отделы желудочно-кишечного тракта (ЖКТ), но тонкая и толстая кишка являются наиболее распространёнными поражаемыми отделами. При ЯК поражения ограничиваются слизистой оболочкой толстого кишечника. Заболевание характеризуется чрезмерной активацией и дисрегуляцией иммунной системы слизистой кишечника. Хроническое воспаление кишечника вызывает страдания пациента в течение всей жизни, а также увеличивает риск развития колоректального рака [Baumgart D., с. 3; Фиокки К., с. 5; Deuring J. J., с. 799].

В настоящее время преобладает мнение о том, что на возникновение ВЗК влияют генетические, иммунные факторы, популяционный состав микрофлоры кишечника и факторы окружающей среды. При этом ключевым звеном в развитии ВЗК является взаимодействие между клетками кишечника и интестинальными лейкоцитами [Okamoto R., с. 11].

Цель. Целью данной работы является анализ данных литературы, посвященных изучению роли кишечных эпителиальных клеток и макрофагов в патогенезе ВЗК.

Результаты и обсуждения. Эпителий кишечника покрывает всю внутреннюю поверхность ЖКТ. У человека ее площадь может составлять порядка 32 м², это самая большая по площади часть организма, которая соприкасается с внешней средой. Кишечные эпителиальные клетки (КЭК) происходят из мультипотентных стволовых клеток, которые находятся в криптах. Они образуют 4 основных вида КЭК: абсорбирующие энтероциты, бокаловидные клетки, энтероэндокринные клетки и клетки Паннета [Allaire J. M., с. 2]. Абсорбирующие энтероциты отвечают за всасывание питательных веществ и воды. Энтероэндокринные клетки связывают центральную и кишечную нейроэндокринную систему путем выделения гормональных регуляторов. Бокаловидные клетки или клетки Гоблета секретируют высокогликозилированный муцин, который покрывает эпителий кишечника и создает первую линию защиты. Барьерная функция КЭК усиливается секрецией энтероцитами противомикробных пептидов как, например, дефензины, лизоцим [Allaire J. M, с. 2, Peterson L. W, с. 143].

Контакт между КЭК обеспечивают три типа соединений: десмосомы, адгезивные соединения и плотные соединения. Адгезионные соединения и десмосомы играют важную роль в механическом сцеплении соседних клеток. Плотные соединения являются апикальным комплексом и отвечают за герметизацию межклеточного пространства и регулирование селективного параклеточного ионного транспорта. Эпителиальный монослой кишечника защищает толстый слой слизи, который состоит из муцинов. Слизистый слой препятствует прямому микробно-эпителиальному связыванию, агрегирует прилипшие бактерии и способствует удалению бактерий, уменьшая силы сдвига в просветном потоке. Муцины также содержат специфические белок-связывающие домены, которые связывают и стабилизируют факторы роста (на-

пример, фактор роста эпидермиса и фактор трилистника кишечника), чем способствуют восстановлению кишечного эпителия.

Таким образом, КЭК способны эффективно поддерживать физический и биохимический барьер между организмом и средой полости пищеварительного тракта.

Иммунную систему ЖКТ часто называют кишечной лимфоидной тканью (GALT- gut associated lymphoid tissue). Её можно разделить на две основные группы: врожденный и адаптивный иммунитет. Адаптивное звено иммунной системы представлено Т- и В-клетками. Т-клетки секретируют большое количество провоспалительных цитокинов и уничтожают инфицированные клетки. Регуляторные Т-клетки (Tregs) являются субпопуляцией Т-клеток, которые модулируют иммунную систему, поддерживая толерантность к собственным антигенам. В В-лимфоцитах GALT наблюдается преобладающая экспрессия класса IgA. Его секреторная форма, попадая в просвет, связывается с комменсальными и потенциально патогенными бактериями. Такое связывание (опсонизация) способствует опосредованному М-клетками поглощению бактерий и презентации их кишечным макрофагам, обеспечивая иммунную защиту от бактериальной инвазии [Blumberg R., с. 240]. Клетки врожденного иммунитета макрофаги (Мф) и нейтрофилы (Нф) участвуют в утилизации апоптотических или стареющих клеток и ремоделирование тканей. Они продуцируют различные цитокины и другие растворимые факторы, которые поддерживают гомеостаз тканей. В отличие от других тканевых Мф, кишечные – не продуцируют провоспалительные цитокины: IL12, IL23, IL6. Они проявляют бактерицидную и фагоцитарную активность, которая не сопровождается выделением цитокинов, как в других тканях организма [Bain C. C., с. 102; Grainger J. R., с. 529]. Не играют важную роль в борьбе против вторжения патогенных микроорганизмов путем доставки антимикробных молекул и промежуточных соединений активного кислорода. Кроме того, Нф помогают регулировать другие аспекты иммунного ответа, генерируя сигналы, которые рекрутируют моноциты и денд-

ритные клетки, и помогают определять дифференцировку Мф [Blumberg R., с. 240].

Современные представления о патогенезе ВЗК предполагают, что начало заболевания основано на четырёх факторах: генетическая восприимчивость, нарушение иммунитета, дисбаланс микрофлоры и влияние факторов окружающей среды (еда, курение, лекарственные препараты и т. д.).

При этом кишечный эпителий стоит в перекрестке факторов патогенеза ВЗК. Во-первых, он является границей между внешней и внутренней средой организма, следовательно, он непосредственно взаимодействует с комменсальными и патогенными микроорганизмами и факторами окружающей среды, например, пищевыми антигенами. Во-вторых, кишечный эпителий взаимодействует с иммунными клетками посредством прямого контакта или с помощью цитокинов. В-третьих, на функцию эпителиальных клеток влияют генетические факторы [Okamoto R., с. 13].

Острое воспаление при ВЗК вызвано повреждением тканей вследствие травмы, воздействия токсичных соединений или микробной инвазии. Хроническое воспаление, напротив, может быть единственным воспалительным ответом, наблюдаемым при некоторых вирусных инфекциях и реакциях гиперчувствительности. Хронические заболевания сохраняются в течение нескольких месяцев или дольше, в то время как острые длятся обычно от 7 до 14 дней [Baumgart D., с. 49].

Потеря целостности эпителиального барьера является характерной особенностью ВЗК. Исследования показывают, что нарушения в плотных контактах и адгезионных соединениях провоцируют развитие воспаления [Laukoetter M. G., с. 405]. Истощение бокаловидных клеток, нарушения в секреции и образовании муцина слизистой кишечника является распространенной патологией при ВЗК [Surawicz C. M., с. 758; Okamoto R., с. 19]. У мышей с нокаутом гена MUC2 (основной муцин толстого кишечника) самопроизвольно развивается хронический колит [Van, с. 121; Okamoto R., с.

19]. Показано, что стресс вызывает дисфункцию клеток Панета и способствует развитию ВЗК [Adolph T. E., с. 274; Okamoto, с. 21].

Таким образом, нарушение целостности кишечного барьера увеличивает проницаемость эпителия и приводит к бактериальной инвазии стенки кишечника. Как следствие развивается иммунно-воспалительный ответ.

Процесс воспаления опосредуется иммунными клетками, цитокинами, сигнальными молекулами. Этот ответ позволяет иммунным клеткам, таким как нейтрофилы, мигрировать в пораженную ткань через стенку капилляра (диapedез) и элиминировать чужеродные агенты [Jäger S., с. 73].

При нарушении функционального состояния интестинальных лейкоцитов воспаление приобретает хронический характер, сопровождающийся дисбалансом про- и противовоспалительных цитокинов. Возникают некротические изменения в кишечном эпителии. Как правило, исходом кишечного воспаления является замещение нормальной функциональной ткани на новую соединительную ткань [Heinsbroek S. E., с. 4; Lissner D., с. 1299; Bain C. C., с. 102; Blumberg R., с. 127; Al-Ghadban S., с. 8].

Таким образом, ВЗК характеризуется увеличением количества провоспалительных цитокинов, секретируемых КЭК и лейкоцитами. Чрезмерное и длительное преобладание провоспалительных цитокинов стимулирует повреждение стенки, замедляет регенерацию и восстановление функционального состояния кишечника.

Выделяют следующие пути при терапии ВЗК:

- 1) улучшение и поддержание общего состояния пациента;
- 2) лечение заболевания: купирование симптомов и минимизация побочных эффектов; уменьшение кишечного воспаления и, если это возможно, заживление слизистой оболочки;
- 3) поддержание свободных от кортикостероидов ремиссий (уменьшение частоты и тяжести рецидивов и зависимости от кортикостероидов);
- 4) предотвращение развития осложнений, госпитализации и хирургического лечения;

5) поддержание состояния хорошего питания [Bernstein, с. 16].

Стандартом лечения ВЗК является использование 5-аминосалициловой кислоты, обладающей противовоспалительным действием и оказывающей заживляющий эффект на поврежденный эпителий. При неэффективности данного вида терапии назначаются гормональные препараты. В ряде случаев, эффективным оказывается назначение иммуносупрессоров. В последние годы все большее развитие получает применение биопрепаратов, например, анти-TNF- α терапия. Однако у всех указанных групп препаратов имеются недостатки: невосприимчивость части больных, постепенно развивающаяся устойчивость, снижение противоинфекционной защиты и др. Поэтому, остается актуальным поиск новых соединений с противовоспалительной и регенерирующей активностью в отношении ЖКТ [Greenwood, с. 159].

Перспективными кандидатами для профилактики ВЗК являются пектиновые полисахариды. Известно, что они обладают широким спектром физиологической активности, включая иммуномодулирующее действие. Исследования показывают способность некоторых пектинов ингибировать развитие воспаления толстой кишки у лабораторных животных, ускорять регенерацию эпителия толстой кишки. Известно, что противовоспалительное действие пектинов обусловлено галактуронановым фрагментом их макромолекулы [Popov S. V., с. 20, 60; Markov P. A., с. 819]. Однако применение пектинов для лечения и профилактики ВЗК требует понимания молекулярных механизмов действия полисахаридной молекулы на клетки, участвующие в патогенетическом процессе.

Заключение. Большое число исследований показывает, что КЭЖ и лейкоциты играют важную роль в развитии и сохранении ВЗК. Более глубокое изучение патогенеза, связанного с кишечным эпителием, может привести к разработке новой категории лекарственных препаратов, которые влияют на функции КЭЖ, усиливают регенерацию кишечного эпителия и способствуют восстановлению барьерной функции.

Библиографический список

1. Adolph T. E. et al. Paneth cells as a site of origin for intestinal inflammation // *Nature*. 2013. Т. 503. №. 7475. С. 272.
2. Al-Ghadban S. et al. Cross-talk between intestinal epithelial cells and immune cells in inflammatory bowel disease // *Scientific reports*. 2016. Т. 6. С. 29783.
3. Allaire J. M. et al. The intestinal epithelium: central coordinator of mucosal immunity // *Trends in immunology*. 2018.
4. Bain C. C., Mowat A. M. I. Macrophages in intestinal homeostasis and inflammation // *Immunological reviews*. 2014. Т. 260. №. 1. С. 102–117.
5. Baumgart D., Baumgart D. C. *Crohn's Disease and Ulcerative Colitis*. Springer, 2017.
6. Bernstein Ch. Практическое руководство Всемирной организации гастроэнтерологов Воспалительные заболевания кишечника // *Воспалительные заболевания кишечника (перевод с англ)*. 2005.
7. Blumberg R., Neurath M. F. (ed.). *Immune mechanisms in inflammatory bowel disease*. Springer Science & Business Media, 2007. Т. 579.
8. Deuring J. J. et al. The cell biology of the intestinal epithelium and its relation to inflammatory bowel disease // *The international journal of biochemistry & cell biology*. 2013. Т. 45. №. 4. С. 798–806.
9. Grainger J. R. et al. Macrophages in gastrointestinal homeostasis and inflammation // *Pflügers Archiv-European Journal of Physiology*. 2017. Т. 469. №. 3-4. С. 527–539.
10. Heinsbroek S. E. M., Gordon S. The role of macrophages in inflammatory bowel diseases // *Expert reviews in molecular medicine*. 2009. Т. 11.
11. Jäger S., Stange E. F., Wehkamp J. Inflammatory bowel disease: an impaired barrier disease // *Langenbeck's archives of surgery*. 2013. Т. 398. №. 1. С. 1–12.
12. Laukoetter M. G., Nava P., Nusrat A. Role of the intestinal barrier in inflammatory bowel disease // *World journal of gastroenterology: WJG*. 2008. Т. 14. №. 3. С. 401.
13. Lissner D. et al. Monocyte and M1 macrophage-induced barrier defect contributes to chronic intestinal inflammation in IBD // *Inflammatory bowel diseases*. 2015. Т. 21. №. 6. С. 1297–1305.
14. Markov P. A. et al. Anti-inflammatory activity of pectins and their galacturonan backbone // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2011. Т. 37. №. 7. С. 817–821.
15. Okamoto R., Watanabe M. Role of epithelial cells in the pathogenesis and treatment of inflammatory bowel disease // *Journal of gastroenterology*. 2016. Т. 51. №. 1. С. 11–21.
16. Peterson L. W., Artis D. Intestinal epithelial cells: regulators of barrier function and immune homeostasis // *Nature Reviews Immunology*. 2014. Т. 14. №. 3. С. 141.
17. Popov S. V. et al. Anti-inflammatory activity of low and high methoxylated citrus pectins // *Biomedicine & Preventive Nutrition*. 2013. Т. 3. №. 1. С. 59–63.

18. Popov S. V. et al. Protective effect of comaruman, a pectin of cinquefoil *Comarum palustre* L., on acetic acid-induced colitis in mice // *Digestive diseases and sciences*. 2006. Т. 51. №. 9. С. 1532.
19. Surawicz C. M. et al. Mucosal biopsy diagnosis of colitis: acute self-limited colitis and idiopathic inflammatory bowel disease // *Gastroenterology*. 1994. Т. 107. №. 3. С. 755–763.
20. Van der Sluis M. et al. Muc2-deficient mice spontaneously develop colitis, indicating that MUC2 is critical for colonic protection // *Gastroenterology*. 2006. Т. 131. №. 1. С. 117–129.
21. Фиокки К. Этиопатогенез воспалительных заболеваний кишечника // *Колопроктология*. 2015. №. 1. С. 5–20.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Исследование лакокрасочных композиций на основе пигмента, полученного из цинкового купороса

Камалов К. О.^a, Ахмаров Ф. И.^b

старший преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств^a

кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологий^b

Вятский государственный университет, Киров, Российская федерация^{a,b}

E-mail: usr00705@vyatsu.ru^a, fahmarov@inbox.ru^b

Аннотация: Пигментный оксид цинка из раствора сульфата может быть получен по гидрометаллургической технологии, заключающейся в осаждении основного карбоната цинка из купороса и его терморазложении. Для исследований были составлены лакокрасочные композиции на основе оксида цинка, полученного из цинкового купороса. Для испытаний были выбраны рецептуры масляных красок МА-25 и МА-22 для внутренних отделочных работ. В качестве эталона были приготовлены масляные краски МА-22 и МА-25 на основе БЦ-0. Образцы масляных красок диспергировались на лабораторной бисерной машине со стеклянным бисером. Степень диспергирования определяли по прибору «Клин». Вязкость и укрывистость были определены по стандартным методикам. В качестве плёнкообразователя использовали олифы марок «К-4» и «Оксоль». Красочные системы составили белого, голубого и синего цветов. Установлено, что краска МА-22, приготовленная из оксида цинка, полученного из купороса, по качественным показателям не уступает композициям из стандартного оксида цинка. Кроющая способность исследуемого образца пигмента выше, чем у стандартного образца белил марки БЦ-0. Краски МА-25, приготовленные из исследуемого образца пигмента, имеют повышенную условную вязкость по сравнению с краской из стандартного пигмента. Также кроющая способность исследуемого пигмента в белой и синей красках несколько уступает краске из стандартного оксида цинка. По остальным показателям краска МА-25 на основе пигмента не имеет существенных отличий от краски МА-25, приготовленной из стандартного оксида цинка.

Ключевые слова: лакокрасочные композиции, вязкость, укрывистость, водостойкость, твердость плёнки.

Введение. В лакокрасочных композициях в составе белых красок и эмалей традиционно используется пигментный оксид цинка, получаемый возгонкой и окислением металлического цинка. В свою очередь цинк получают электролизом растворов сульфата цинка. Вследствие значительных энергозатрат на стадии электролиза происходит существенное повышение стоимости пигмента и самой лакокрасочной композиции. Кроме того, не все виды цинксодержащего сырья могут быть использованы для получения сульфата цинка из-за жестких требований к качеству электролита и отсутствия экономичной и несложной технологии удаления вредных примесей. В то же время оксид цинка из раствора сульфата может быть получен по гидрометаллургической техноло-

гии, заключающейся в осаждении основного карбоната цинка из купороса и его терморазложении [Камалов К.О., Лаптев В. М., Ахмаров Ф. И., с. 29].

Цель исследования. Испытание лакокрасочной композиции на основе оксида цинка, полученного из купороса по гидрометаллургической технологии.

Задачи исследования. Экспериментально установить возможность использования оксида цинка, полученного из цинкового купороса по гидрометаллургической технологии в составе масляных красок.

Методы исследования. При производстве лакокрасочных композиций контролируется качество лакокрасочных материалов и покрытий в соответствии с техническими условиями и стандартами. К контролируемым параметрам относятся: вязкость лакокрасочных материалов, их укрывистость, цвет лакокрасочного материала и покрытия, глянец покрытия, его толщина, твердость, эластичность, термостойкость, прочность при ударе, адгезия к подложке и др. Разработано большое число методов и приборов для контроля качества лакокрасочных материалов и покрытий, используя которые можно быстро определить качество покрытия.

Для физико-химических исследований были составлены лакокрасочные композиции на основе оксида цинка, полученного из цинкового купороса. Для испытаний были выбраны рецептуры масляных красок МА-25 и МА-22 для внутренних отделочных работ [ГОСТ 10503-71]. В качестве эталона были приготовлены масляные краски МА-22 и МА-25 на основе БЦ-0. Образцы масляных красок диспергировались на лабораторной бисерной машине со стеклянным бисером. Степень диспергирования определяли по прибору «Клин». Вязкость и укрывистость были определены по стандартным методикам. В качестве плёнкообразователя использовали олифы марок «К-4» и «Оксоль». Красочные системы составили белого, голубого и синего цветов.

Результаты исследований, их обсуждение. Одним из основных показателей, характеризующих качество лакокрасочного материала, является вязкость. В зависимости от вязкости лакокрасочного материала изменяется толщина однослойного покрытия.

При контроле качества лакокрасочных материалов определяют их условную вязкость – продолжительность истечения лакокрасочного материала через калиброванное сопло резервуара определенного объема при температуре 20°С и при температуре, указанной в технических условиях. Измеряют условную вязкость в секундах. Для определения условной вязкости лакокрасочных материалов применяют вискозиметры ВЗ-1 и ВЗ-4.

На антикоррозионные и декоративные свойства покрытий оказывает большое влияние степень перетира лакокрасочных материалов. Покрытие, полученное из груботертого лакокрасочного материала, более влагопроницаемо и менее стойко к механическим воздействиям, чем покрытие, образованное тонкорастертым материалом.

Краски и процесс диспергирования контролируют по степени перетира в условных единицах прибора «Клин». Прибор представляет собой стальную пластину с точно обработанной шлифованной плоской поверхностью, в которой сделан паз – клиновидный канал шириной 12 мм. Шкала прибора градуирована по глубине канала (в мкм). Измерение на приборе проводят следующим образом. Установив прибор на горизонтальную поверхность, на верхний предел шкалы помещают небольшое количество готовой к употреблению краски, достаточное для заполнения паза. Скребок устанавливают перпендикулярно к поверхности пластины за краской с небольшим нажимом и равномерной скоростью перемещают его вдоль всей длины канала в течение не более 3 сек., заполняя канал краской и снимая её избыток с поверхности пластины. Поверхность слоя краски в канале сразу же осматривают на свету под углом зрения 22-30° и за время не более 6 сек. определяют границу, за которой на протяжении 10 -13 мм по длине канала на глянцевой поверхности краски выступает не более 5 частиц.

Степень перетира лакокрасочной композиции в основном зависит от диспергируемости пигмента в дисперсионной среде в лаках на основе синтетических полимеров или в натуральных и в синтетических олифах. Первичные частицы пигментов – монокристаллы и кристаллические сростки – имеют размеры

0,5-5 мкм, то есть меньше допустимых в красках размеров частиц, однако они агрегированы в крупные агрегаты. При смешении пигментов с плёнкообразующими веществами получается грубая суспензия, которую подвергают обработке в диспергаторах для разрушения агрегатов и повышения кроющей, красящей и разбеливающей способности пигментов.

Диспергируемость пигментов обычно определяют при условно принятых дисперсионной среде и режимах диспергирования на лабораторных бисерных машинах. Определение может быть проведено двумя методами. По первому методу принимают нормированную продолжительность диспергирования (10-30 мин) и определяют соответствие достигнутой степени перетира (в единицах прибора «Клин»), нормированной для данного пигмента. По второму методу определяют продолжительность диспергирования до достижения нормируемой степени перетира. Вторым методом позволяет установить производительность диспергатора по пигменту в единицу времени.

Одним из основных показателей пигментов является кроющая способность – свойство пигментов, введённых в плёнкообразующие вещества делать невидимым цвет закрашиваемой поверхности. Количественно кроющая способность оценивается по площади поверхности, цвет которой может сделать невидимым нанесённая на неё однопигментная краска, содержащая 1 кг пигмента ($\text{м}^2/\text{кг}$).

Величина, обратная кроющей способности, то есть расход однопигментной краски в пересчете на пигмент на единицу площади ($\text{кг}/\text{м}^2$) называется укрывистостью. Кроющая способность пигмента зависит от ряда факторов. В этой связи необходимо отметить, что для цинковых белил с повышением степени перетира от 50 до 10 единиц прибора «Клин» кроющая способность повышается на 20-25 % [Горловский И. А., Бочарова А. М., Суворова В. Д., с. 223].

Укрывистость определяют визуальным или фотометрическим методом. Точность визуального метода 5-10%. При данном методе определения укрывистости пигмент диспергируют в плёнкообразующем веществе и полученную

однопигментную краску наносят слоем равномерной толщины на стеклянную пластинку. Сущность метода заключается в постепенном увеличении толщины невысохшего слоя краски на пластинке до прекращения просвечивания белых и чёрных квадратов, нанесённых на подложку, на которую накладывается пластинка. Определив расход краски, необходимой для укрытия 1 м^2 поверхности, и зная содержание в ней пигмента, рассчитывают укрывистость пигмента. В качестве дисперсионной среды нормирована натуральная льняная олифа.

Для выявления противокоррозионных свойств лакокрасочных покрытий определяют водостойкость, набухание и водопаропроницаемость. Качественно водостойкость плёнок определяют следующим образом: металлические пластины 50×100 мм окрашивают и после высыхания подвешивают вертикально на $2/3$ высоты в стеклянную ванночку с дистиллированной водой (при температуре 20°C). Осмотр состояния плёнок производят через 2 часа после удаления пластинок из воды и высушивания на воздухе; отмечают поматовение, побеление и начало разрушения плёнок (образование сыпи, пузырей, морщин, отслаивание и т. п.).

Кроме вышперечисленных существует ряд других показателей качества лакокрасочных материалов и покрытий. На основании полного анализа показателей качества определяется конкретная область применения той или иной композиции.

Для исследования малярно-технических свойств оксида цинка, полученного по предлагаемой технологии, были составлены и испытаны пасты пигмента и плёнкообразователя в массовом соотношении 1:1. Установлено, что при одинаковой степени перетира по прибору «Клин» укрывистость пигмента, полученного из купороса, меньше, чем у стандартного оксида цинка. Таким образом, можно сделать вывод, что размер частиц исследуемого образца оксида цинка меньше, чем у стандартного. Данный вывод подтверждается также тем, что условная вязкость композиции, составленной из исследуемого образца пигмента выше, чем величина вязкости стандартной композиции. Но поскольку условная вязкость прямо пропорционально зависит от маслоёмкости, а, в свою

очередь, маслоёмкость – от размеров частиц пигмента, то и величина вязкости характеризует размер агрегатов частиц пигмента.

В результате проведённых исследований установлено, что краска МА-22, приготовленная из оксида цинка, полученного из купороса, по качественным показателям не уступает композициям из стандартного оксида цинка. Кроющая способность исследуемого образца пигмента выше, чем у стандартного образца белил марки БЦ-0. Краски МА-25, приготовленные из исследуемого образца пигмента, имеют повышенную условную вязкость по сравнению с краской из стандартного пигмента. Также кроющая способность исследуемого пигмента в белой и синей красках несколько уступает краске из стандартного оксида цинка. По остальным показателям краска МА-25 на основе пигмента не имеет существенных отличий от краски МА-25, приготовленной из стандартного оксида цинка.

Выводы. Таким образом, исследования лакокрасочных композиций на основе оксида цинка, полученного из купороса, показали, что краски МА-22 и МА-25 соответствуют ГОСТ 10503-71, по качеству не уступают краскам, полученным из оксида цинка марки БЦ-0. Краски МА-22 и МА-25 могут быть использованы для внутренних отделочных работ.

Библиографический список

1. Камалов К. О., Лаптев В. М., Ахмаров Ф. И. Переработка цинксодержащих пылей медеплавильного производства на цинковые пигменты // Цветные металлы. 2015. № 7. С. 29-32.
2. ГОСТ 10503-71. Краски масляные готовые к применению. Технические условия. Прин. 05.08.1971; действ. с 01.07.1972. М. : Стандартинформ, 2008. URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-10503-71> (дата обращения 01.02.2019).
3. Горловский И. А., Бочарова А. М., Суворова В. Д. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов. Л. : Химия, 1978. 223 с.

Изучение условий получения поверхностных сплавов системы эрбий-никель в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития и калия

Кондратьев Д. А.^a, Зайцев М. А.^b, Камалов К. О.^c
заведующий кафедрой, кафедра технологии неорганических веществ
и электрохимических производств^a,
доцент, кафедра фундаментальной химии и методики обучения химии^b
старший преподаватель, кафедра технологии неорганических веществ
и электрохимических производств^c
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a,b,c}
E-mail: usr06935@vyatsu.ru^a, usr11467@vyatsu.ru^b, usr00705@vyatsu.ru^c

Аннотация: в работе представлены результаты исследования, выполненного методом гравиметрии, определена зависимость между изменением массы образцов из никеля и температурой, при которой протекает процесс их диффузионного насыщения эрбием в расплаве эвтектоидной смеси хлоридов калия и лития с внесением в реакционную систему 5 масс. % хлорида эрбия ($P = \Delta m / S$, где Δm – увеличение массы образца, S – площадь поверхности образца). Установлена математическая зависимость P от времени насыщения в диапазоне температур 773 – 973К. В ходе эксперимента на поверхности никелевых образцов был сформирован сплав-покрытие, состав которого был определён с применением сканирующего микроскопа и рентгенофлуоресцентного спектрометра.

Ключевые слова: бестоковый перенос, эрбий, диффузионное насыщение, никель, поверхностный сплав.

Введение. Редкоземельные элементы известны науке с XVIII века, с момента обнаружения в 1787 году Карлом Аррениусом ранее неизвестного чёрного минерала, который получил название «иттербит», это открытие стало первым в череде определения целого ряда редкоземельных металлов (РЗМ) и их дальнейшего применения в практической химии. Ближе к концу века, в 1794 году, финским профессором Ю. Гадолином в составе иттербита была выделена ранее неизвестная примесь, которая по внешним характеристикам была похожа на оксиды кальция и алюминия, однако по результатам химического анализа ими не являлась, Гадолин назвал её иттриевой землёй. Позднее шведский химик А. Экберг предложил переименовать минерал иттербит в гадалинит. В настоящее время эти факты находят своё отражение в названиях РЗМ иттербия и гадолия.

Со второй половины XX века интерметаллические соединения (ИМС) и сплавы редкоземельных металлов всё более широко применяются в металлургии, электронике, электромашиностроении, химическом синтезе, поскольку их комплекс свойств, таких как жаростойкость, каталитическая активность, сорб-

ционная способность, важны при разработке новых материалов и совершенствовании технологий. Наиболее перспективным из известных методов формирования сплавов на основе никеля и РЗМ является диффузионное насыщение никелевой основы редкоземельным элементом в расплавленной солевой среде.

Процессы, которые протекают в системах эвтектоидных смесей хлоридов различных щелочных металлов на настоящий момент изучены достаточно полно. Однако требуется изучение влияния температурных и временных режимов на кинетические характеристики процессов формирования сплавов. В настоящей работе отражено подобное исследование для процессов бестокового диффузионного насыщения никелевой подложки эрбием в эвтектоидном расплаве LiCl-KCl-ErCl_3 .

Цель исследования. Изучить условия, при которых возможно формирование на подложке из никеля поверхностных сплавов системы эрбий-никель в расплаве эвтектической смеси хлоридов калия и лития.

Задачи исследования. Методом бестокового диффузионного насыщения эрбием в расплавленной смеси эвтектики LiCl-KCl с добавлением хлорида эрбия (5 масс. %) сформировать на поверхности никелевых образцов сплав в диапазоне температур 773–973К и определить его состав.

Методы исследования. При проведении исследований особое внимание было отведено чистоте исходных компонентов реакционной системы, были использованы хлориды калия, лития и эрбия квалификации «ХЧ», а также эрбий и никель марок ЕрМ-1 и НП-2. Опыты проводили в среде аргона, который дополнительно очищали от возможного присутствия в нём кислорода, пропуская через нагретые кварцевые трубки, заполненные магниевой стружкой. Поскольку соли лития весьма гигроскопичны, хлорид лития предварительно обезвоживали методом переплавления, затем смешивали с хлоридом калия, плавил в пробирке из кварцевого стекла и, для удаления из расплавленной системы следов кислорода, продували осушенным хлороводородом, затем вводили в систему 5 масс.% хлорида эрбия.

Эксперимент осуществляли в пробирке из кварцевого стекла закрытого типа, навеска солевой системы (30 ± 2 г) помещалась в тигель из оксида бериллия, закреплённый внутри кварцевой пробирки. Для процесса диффузионного насыщения в токе аргона в полученный расплав на подвесе из молибдена вводили пластины из никеля и эрбия, расположенные параллельно друг другу, на минимальном расстоянии, исключая вероятность контакта между ними. Нагрев проводили с помощью печи СШОЛ, оборудованной автоматической системой регулирования температуры. Диапазон температур задавали от 773 до 973 К, такой интервал был выбран на основании анализа диаграммы фазового состояния систем Er–Ni, а также результатов, проведённых ранее предварительных точечных опытов. Для снятия кинетических зависимостей, выдержку металлических пластин в солевом расплаве задавали от 1 до 8 часов с интервалом в 1 час. После чего образцы извлекали, охлаждали в среде аргона и отмывали от солей в этиловом спирте. Для того чтобы количественно охарактеризовать эффективность процесса формирования сплава рассчитывали удельное изменение массы металла-подложки в заданный промежуток времени.

Результаты исследований, их обсуждение. Полученные в ходе работы результаты по выявлению зависимости удельного изменения массы никелевой подложки от времени процесса насыщения её эрбием в заданном температурном диапазоне представлены в виде рисунка 1. Зависимость P от τ для каждой температуры в выбранном интервале обрабатывалась с применением уравнения вида:

$$P = k_m \tau^n, \quad (1)$$

где k_m ($\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}^n)$) – константа скорости процесса;

n – показатель степени.

Также была определена величина относительной ошибки ($\Delta P/P_{\text{расч.}}$, %) для оценки рассеивания экспериментально-установленных значений относительно кривой (1).

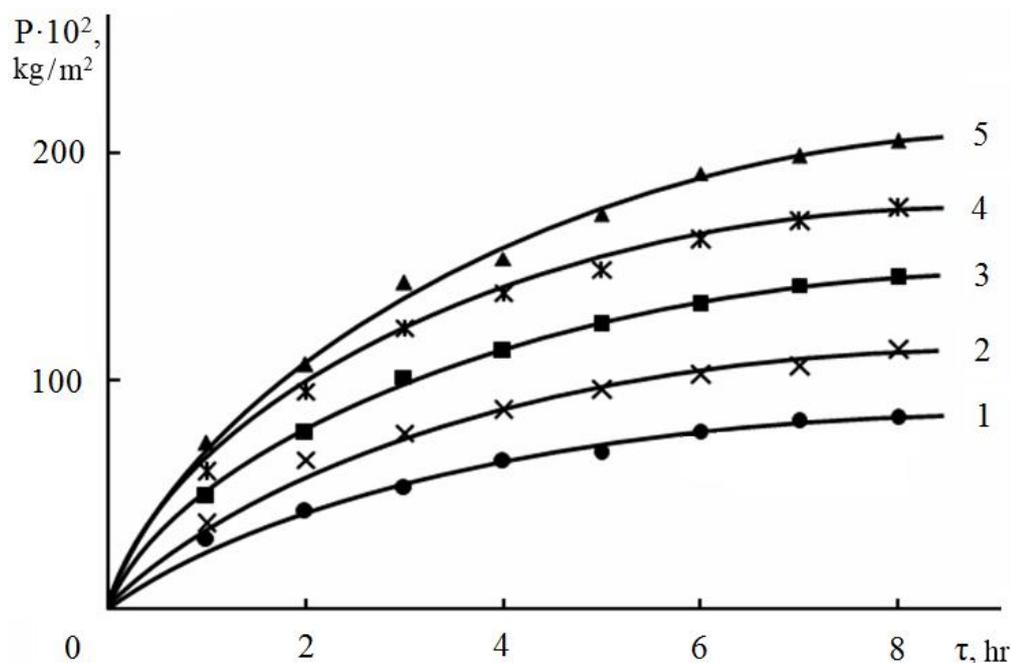


Рисунок 1. Зависимость удельного привеса (P) никелевого образца от продолжительности насыщения (τ) эрбием при температурах: 1 – 773; 2 – 823; 3– 873 К; 4 – 923К; 5 – 973К.

Из представленных на рисунке зависимостей видно, что процесс формирования сплава на поверхности никелевой подложки интенсифицируется с ростом температуры в реакционной системе, что объясняется тем, что вследствие роста температуры увеличивается и скорость диффузии эрбия в твёрдой фазе.

В применённом уравнении (1) константа k_m представляет собой сложную функцию, которая зависит от природы металла-подложки и насыщающего элемента, а также температуры проведения эксперимента, все эти параметры влияют на скорость протекания процесса. Рассчитанные при обработке результатов опытов величины констант скорости сопоставимы с теми, что были получены ранее группой исследователей при изучении процессов диффузионного насыщения никеля иттрием, самарием, гадолинием [Ковалевский А. В., Елькин О. В., Чебыкин В. В. с. 37].

В таблицу 1 сведены коэффициенты уравнения (1), вычисленные из опытно-экспериментальных данных о величине P, а также максимальные из рассчитанных значения $\Delta P/P_{\text{расч.}}$. Из таблицы видно, что значения показателя степени n близки к 0,5, значит диффузия в твердой фазе лимитирует процесс.

Значения коэффициентов уравнения (1)

T, K	k_m	n	$\Delta P/P_{\text{расч.}}, \%$
773	0,30	0,51	5,1
823	0,42	0,50	4,8
873	0,53	0,52	3,2
923	0,65	0,51	4,7
973	0,76	0,50	4,5

Следовательно, в изученных режимах бестоковый перенос РЗМ идёт со скоростью, которая обеспечивает выполнение условия:

$$\beta \gg D, \quad (2)$$

где β – коэффициент массопереноса в солевой среде;

D – коэффициент диффузии в твердой фазе.

Выводы. В процессе выполнения работы проведена серия опытов по формированию на поверхности никелевой подложки сплава покрытия методом её бестокового диффузионного насыщения эрбием в расплавленной солевой смеси хлоридов калия и лития с введением 5 масс. % хлорида эрбия в температурном диапазоне 773–973К и временем насыщения от 1 до 8 часов. По результатам проведённого комплексного анализа полученных сплавов-покрытий Er–Ni, определено, что в заданных условиях на поверхности никелевой подложки формируется интерметаллидное покрытие, состоящее из одной структурной зоны – ErNi₂.

Библиографический список

1. Ковалевский А.В., Елькин О.В., Чебыкин В.В. Бестоковое диффузионное насыщение никеля гадолинием в расплаве LiCl-KCl-GdCl₃ // Известия вузов. Цветная металлургия. 2011. № 5. С. 35–39.

Исследование питтинговой коррозии нержавеющей стали 12X18Н10Т в средах производства нитрата калия

Лихачев В. А.^a, Стариков С. С.^b

кандидат химических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств^a

магистрант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств^b

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a,b}

E-mail: lihachev@vyatsu.ru^a

Аннотация: На производственной площадке филиала КЧХК компании «УРАЛХИМ» рассматривается возможность получения нитрата калия из минерального концентрата «Сильвин» (хлорида калия, добываемого компанией «Уралкалий») и нитрата кальция, производимого филиалом КЧХК. В данной статье приведены экспериментальные данные по исследованию стойкости стали марки 12X18Н10Т в хлорид содержащих средах планируемого производства нитрата калия. Исследование склонности нержавеющей стали к питтинговой коррозии проводилось электрохимическим методом путем снятия общих анодных поляризационных кривых и кривых с циклированием. Кривые снимались при температуре 90°C, более приближённой к реальным условиям конверсии нитрата калия. Из анодных кривых определялись потенциалы свободной коррозии, потенциалы питтингообразования и репассивации в модельных растворах, содержащих хлориды и нитраты кальция и калия. Устойчивость стали 12X18Н10Т к питтинговой коррозии определялась по характеру общей анодной поляризационной кривой и по величинам потенциалов питтингообразования и репассивации. Показано, что присутствие в модельных средах, ингибирующих питтинговую коррозию нитрат-ионов, уменьшает склонность стали к питтинговой коррозии в хлорид содержащих средах, но не предотвращают её полностью.

Ключевые слова: питтинговая коррозия, анодные поляризационные кривые с циклированием, потенциалы питтингообразования и репассивации, сталь 12X18Н10Т.

Введение. Нитрат калия – очень ценное НК-удобрение, которое планируется производить на Кирово-Чепецком химическом комбинате (филиал КЧХК). При организации такого производства необходимо решить целый ряд технологических задач, одной из которых является оценка устойчивости к питтинговой коррозии наиболее широко применяемой при производстве минеральных удобрений нержавеющей стали марки 12X18Н10Т в средах производства нитрата калия.

Цель исследования. Исследование стойкости стали 12X18Н10Т к питтинговой коррозии в средах, моделирующих среды производства нитрата калия.

Задачи исследования. Методом снятия полных и циклических поляризационных кривых с последующим определением потенциалов питтингообразования исследовать стойкость стали 12Х18Н10Т к питтинговой коррозии в растворах нитрата калия, нитрата кальция, хлорида калия, хлорида кальция и смешанных растворах.

Методы исследования. Нитрат калия получают при конверсии растворов хлорида калия и нитрата кальция. С учётом концентрации растворов, используемых при конверсии хлорида калия, модельными растворами для исследования питтинговой коррозии стали 12Х18Н10Т выбраны следующие среды: раствор хлорида калия (15,0%), раствор хлорида кальция (15,0%), раствор нитрата кальция (16,3%), раствор нитрата калия (5,4%), раствор хлоридов кальция и калия (15,0% + 15,0%), конверсионный раствор, содержащий хлориды кальция и калия (по 15%) и нитраты кальция и калия (16,3% и 5,4%).

В качестве основного метода исследования был выбран метод снятия полных и циклических поляризационных кривых с последующим определением потенциалов питтингообразования (E_{po}) и репассивации (E_{rp}) в соответствии с государственным стандартом 9.912-89 [ГОСТ 9.912-89, с. 7].

В качестве материала электрода использовали проволоку из стали марки 12Х18Н10Т. Испытанию подвергали поверхность сечения проволоки диаметром 2 мм, остальную поверхность защищали эпоксидной смолой и фум-лентой от контакта с раствором электролита. Рабочую поверхность шлифовали с последовательно убывающей величиной зерна. Размер зерна для заключительной обработки составлял 10-14 мкм. После обработки поверхность очищали этиловым спиртом и сушили фильтровальной бумагой. Шлифование поверхности осуществляли перед каждым последующим измерением.

Испытания проводили в трехэлектродной стеклянной ячейке с рубашкой при температуре 90 °С. Такая температура приближена к условиям конверсии. В качестве вспомогательного электрода использовали электрод в виде платиновой сетки площадью 2 см², в качестве электрода сравнения – насыщенный

хлорсеребряный с потенциалом – +0,2В по НВЭ. Температуру испытаний поддерживали при помощи термостата Thermo Haake С 10. Измерения проводили при помощи потенциостата Elins PX-40.

После погружения образца в раствор проводили измерение потенциала исследуемого металла в режиме «вольтметр» потенциостата в течение 1 часа. Установившееся значение потенциала принимали за потенциал свободной коррозии ($E_{кор}$). Далее включали линейную развёртку потенциала со скоростью 1 мВ/с в анодном направлении. Измерение проводили в 2 этапа: на первом этапе снимали поляризационную кривую в широкой области потенциалов (от установившегося значения ($E_{кор}$) до силы тока, равной 50 мА), определяя наличие потенциал питтингообразования ($E_{по}$) исследуемой стали. Отсутствие на общей анодной поляризационной кривой потенциала питтингообразования показывает, что сталь устойчива в данной коррозионной среде и не подвергается питтинговой коррозии. На втором этапе в случае наличия потенциала питтингообразования снимали анодную поляризационную кривую с циклированием.

Результаты исследований, их обсуждение. На Рис. 1-6 приведены примеры общих поляризационных кривых для стали 12Х18Н10Т в растворах 1-6 при температуре 90 °С.

Как видно из Рис. 1-2 в среде хлоридов сталь активизируется при достаточно низких потенциалах: $E_{по}$ для раствора хлорида калия составляет – 150÷190 мВ, для раствора хлорида кальция он более положительный и равен 30÷220 мВ.

Как видно из Рис. 3-4 исследуемая сталь в среде нитратов до потенциала 1,2В (по хлорсеребряному электроду) пассивна и повышение тока на кривой связано с выделением кислорода, то есть в этих средах исследуемая сталь не подвергается питтинговой коррозии, что согласуется с данными работы [Улиг Г. Г., Ревя Р. У., с. 87].

Анализ общей поляризационной кривой для раствора хлоридов калия и кальция (Рис. 5) показывает, что потенциал $E_{по}$ (-150÷-140) смещается в от-

рицательном направлении, что закономерно, так как концентрация хлоридов в растворе более высокая и, следовательно, образование питтингов облегчается.

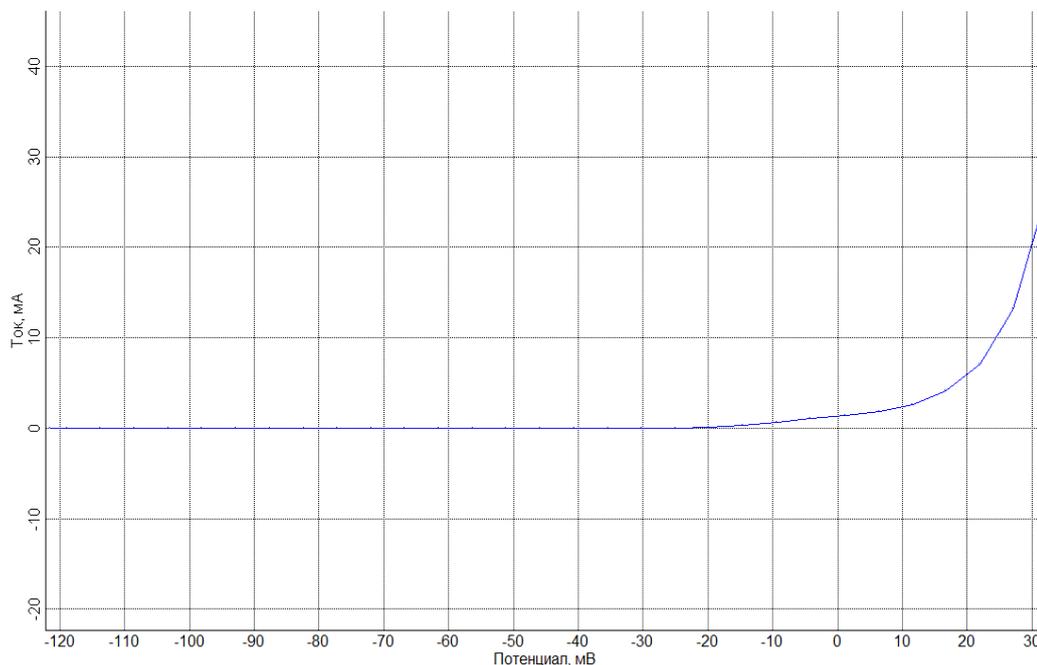


Рисунок 1. Общая анодная поляризационная кривая для стали 12X18H10T в 15% растворе KCl при температуре 90 °С.

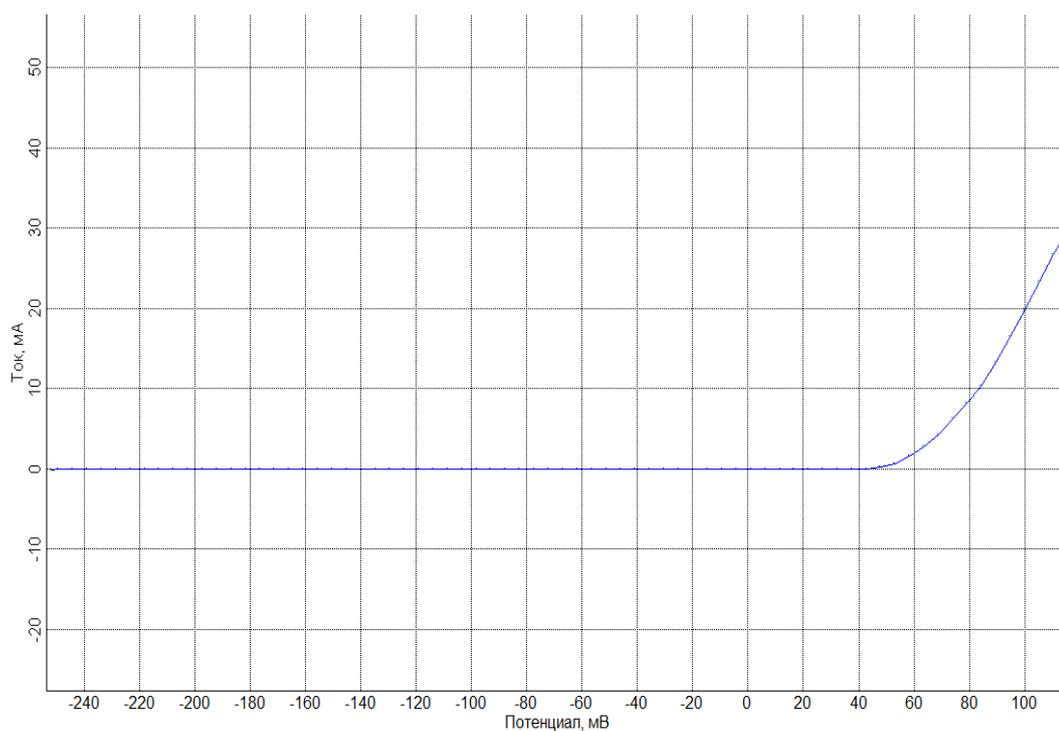


Рисунок 2. Общая анодная поляризационная кривая для стали 12X18H10T в 15% растворе CaCl₂ при температуре 90 °С.

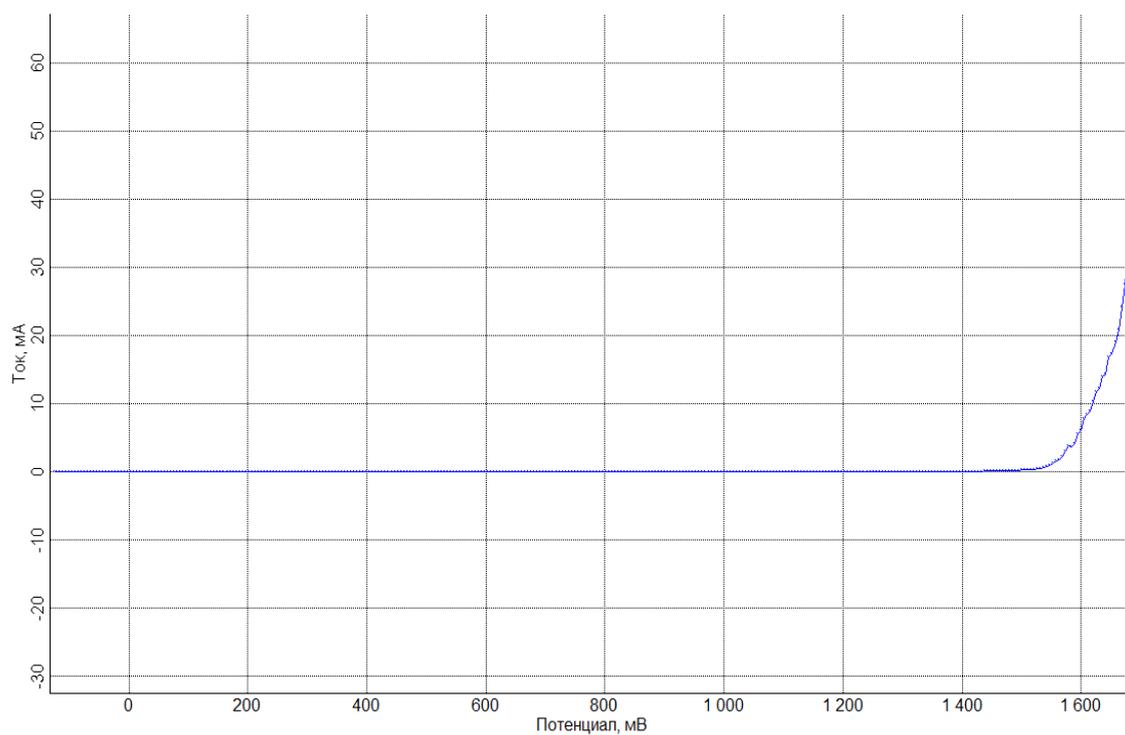


Рисунок 3. Общая анодная поляризационная кривая для стали 12X18H10T в 16,3% растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при температуре 90 °С.

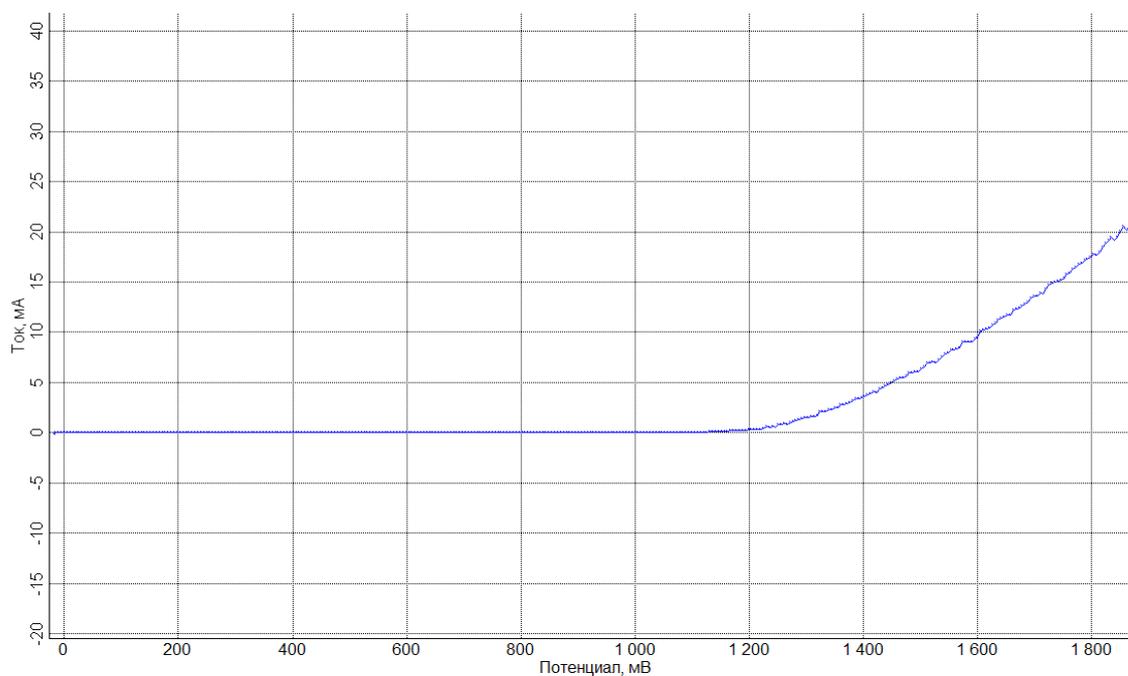


Рисунок 4. Общая анодная поляризационная кривая для стали 12X18H10T в 5,4% растворе KNO_3 при температуре 90 °С.

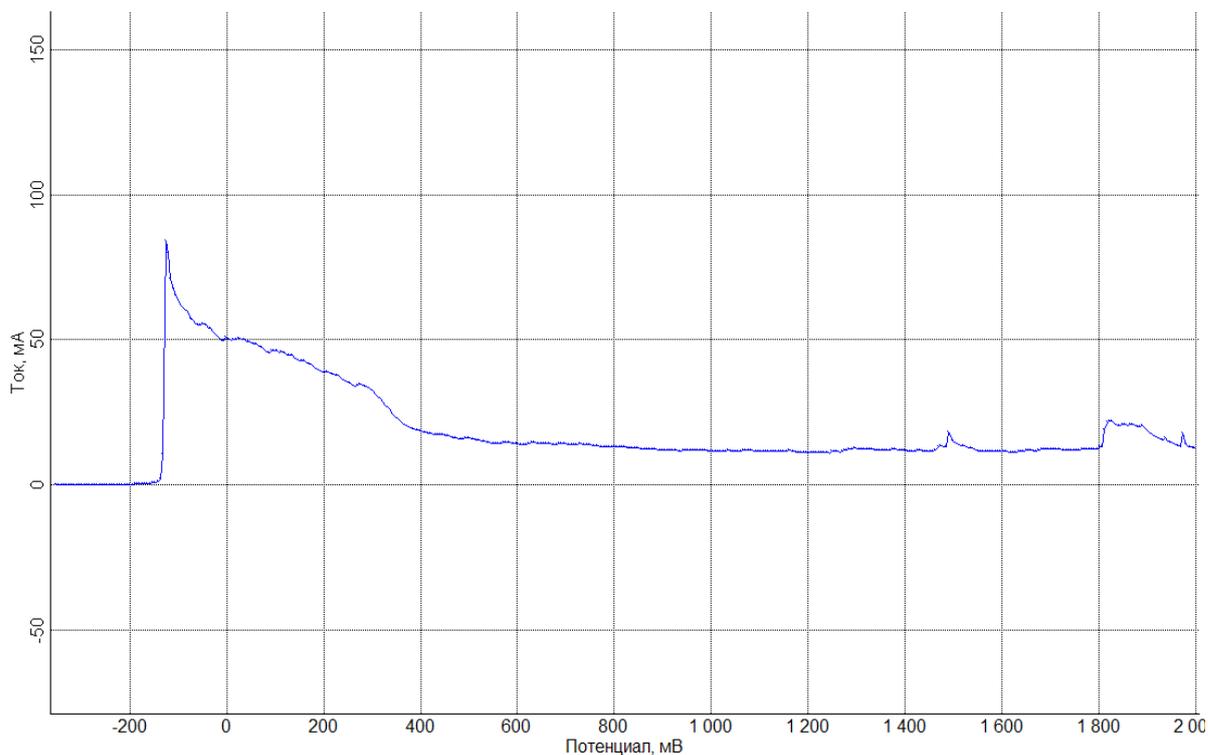


Рисунок 5. Общая анодная поляризационная кривая для стали 12X18H10T в растворе KCl (15,0%) и CaCl₂ (15,0%) при температуре 90 °С.

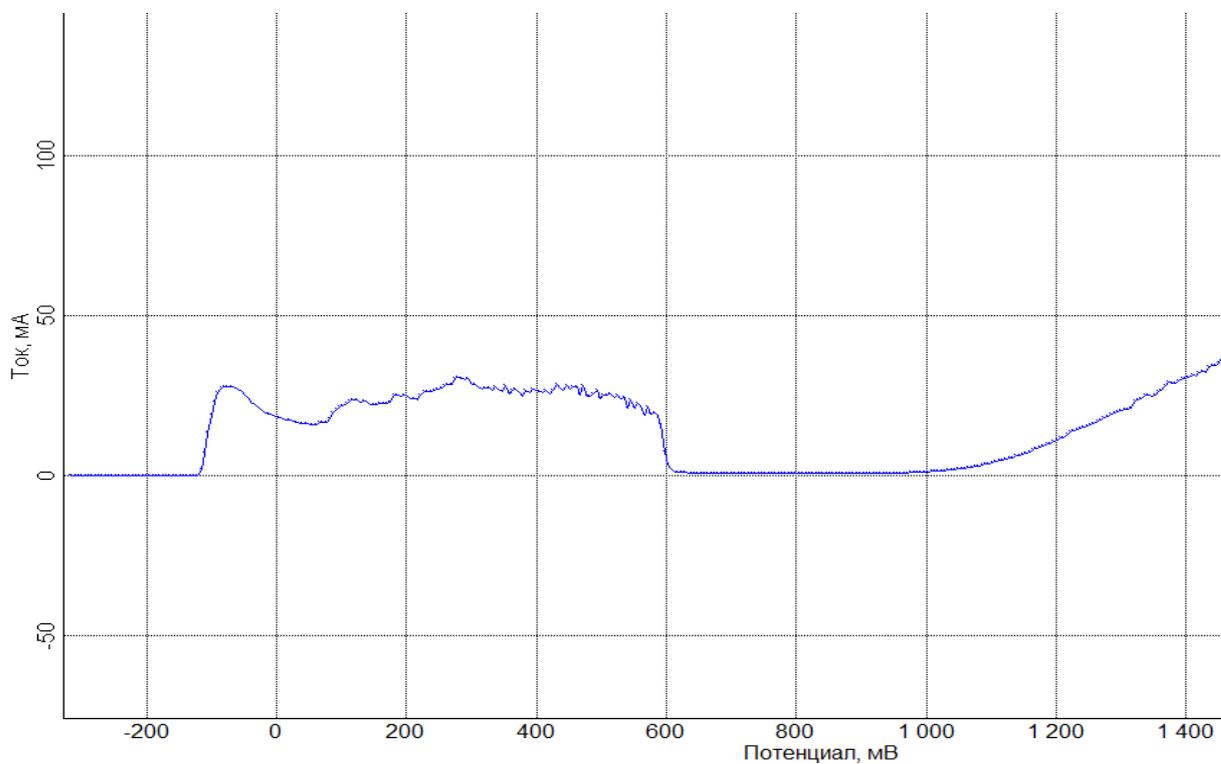


Рисунок 6. Общая анодная поляризационная кривая для стали 12X18H10T в четырех компонентном растворе при температуре 90 °С.

Зародившиеся питтинги работают недолго за счёт солевой пассивации питтинга образующимися FeCl_2 и FeCl_3 , так как растворимость этих солей резко падает с ростом концентрации хлоридов. На анодной кривой наблюдается снижение анодного тока при смещении потенциала в положительном направлении. Причём за счёт высокого омического сопротивления солевой пленки трудно достичь потенциала выделения кислорода.

Анализ Рис. 6 показывает, что в конверсионном растворе в присутствии одновременно хлоридов и нитратов потенциал питтингообразования смещается в положительном направлении, но незначительно. Однако нитраты сужают область работы питтингов и при потенциалах более 600 мВ сталь снова полностью пассивируется. Нитраты снижают склонность стали к питтинговой коррозии, но не предотвращают её.

На втором этапе исследований были сняты анодные поляризационные кривые с циклированием для исследуемой стали в растворах 1, 2, 5, 6.

Для каждого раствора кривые с циклированием снимались для оценки воспроизводимости также не менее 3 раз. На Рис. 7 приведён пример такой поляризационной кривой, снятой в растворе KCl.

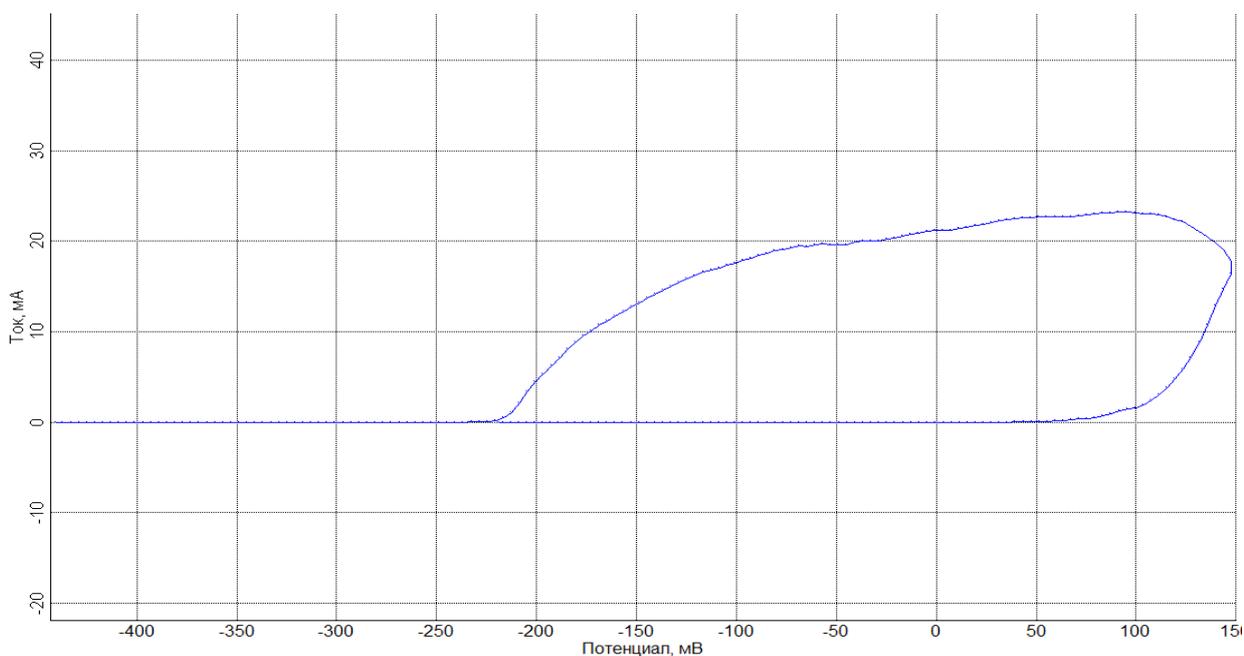


Рисунок 7. Анодная поляризационная кривая с циклированием для стали 12X18Н10Т в 15% растворе KCl при температуре 90 °С.

Из анодных кривых с циклированием с учётом всех параллельных опытов определены значения потенциалов $E_{кор}$, $E_{по}$, ($E_{рп}$) и разности $E_{по}-E_{рп}$, которые приведены в Табл. 1.

Из таблицы видно, что в растворах хлоридов калия и кальция питтинговая коррозия протекает интенсивно, в растворе хлорида кальция образование питтингов протекает при более положительных потенциалах в сравнении с хлоридом калия, но потенциал репассивации сдвигается наоборот в отрицательную сторону. Можно сделать вывод, что отличие склонности исследуемой стали к питтинговой коррозии в растворах хлоридов калия и кальция невелико.

Таблица 1

Значения потенциалов стали 12X1810T в модельных растворах при температуре 90 °C

Раствор	$E_{кор}$	$E_{пит}$	$E_{рп}$	$E_{пит} - E_{рп}$
KCl 15%	-120÷-40	-150÷190	-250÷-230	100÷420
CaCl ₂ 15%	-253÷-224	30÷220	-279÷-256	307÷480
KCl + CaCl ₂ 15+15%	-443÷-352	-150÷-140	-375÷-365	225÷225
Конверсионный раствор	-317÷-316	-130	-345	215

В концентрированном растворе хлоридов кальция и калия (раствор 3) склонность стали к питтинговой коррозии усиливается. Потенциалы $E_{по}$ и $E_{рп}$ сдвигаются в отрицательном направлении.

Появление в конверсионном растворе нитрат ионов повышает стойкость стали к питтинговой коррозии в сравнении с раствором 5. Потенциалы $E_{по}$ и $E_{рп}$ сдвигаются в положительном направлении, но незначительно.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что сталь 12X18H10T не подвергается питтинговой коррозии в растворах нитрата калия и

нитрата кальция. В растворах хлорида калия и хлорида кальция склонность её к питтинговой коррозии очень велика. В смешанных растворах нитраты повышают стойкость стали к питтинговой коррозии, но вероятность её остается очень высокой. Сталь 12X18H10T в растворах, содержащих хлориды калия и кальция применять нельзя.

Библиографический список

1. ГОСТ 9.912-89. ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. Прин. 01.01. 1991 ; действ. с 01.01.1991. М. : Издательство стандартов, 1993. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200015055> (дата обращения 28.02.19).
2. Улиг Г. Г., Ревя Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику : пер. с англ. / под ред. А. М. Сухотина. Л. : Химия, 1989. 456 с.

Разработка схемы активации пиролизного углерода с целью повышения его адсорбционных свойств

Мансурова И. А.^a, Белозеров В. С.^b, Солодянкин Е. А.^c

кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров^a
инженер НОЦ «Нанотехнологии», аспирант кафедры биотехнологии^b

студент кафедры химии и технологии переработки полимеров^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a,b,c}

E-mail: i.a.mansurova@yandex.ru^a, belozerovvs@mail.ru^b, krotoffleo@yandex.ru^c

Аннотация: в работе исследованы морфология, химический состав и свойства пиролизного углерода (ПУ), продукта сгорания автомобильных покрышек. Установлено, что ПУ кроме С (91 ат. %) содержит N, O, Mg, Al, Si, S, Cl; зольность материала составляет 14,13%; летучие соединения, аморфный углерод в составе ПУ практически отсутствуют. Активация ПУ водяным паром малоэффективна, а термообработка в присутствии порообразователя ведёт к рекристаллизации частиц. С целью формирования у материала пористой структуры и сорбционной ёмкости в отношении катионов металлов предложена схема активации, включающая ультразвуковую обработку (УЗО) материала и обработку газообразным озоном. УЗО «разрыхляет» графитовые кристаллиты в объёме частиц, а обработка газообразным озоном ведёт к газификации поверхности частиц за счёт разрушения структуры графеновых плоскостей и выделения CO₂, а также к функционализации поверхности частиц кислородсодержащими функциональными группами.

Ключевые слова: пиролизный углерод, активация угля, ультразвуковая обработка, газообразный озон.

Введение. Пиролиз автомобильных покрышек и резинотехнических изделий является эффективным методом снижения количества полимерных отходов в объектах окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. Продуктом пиролиза резиновых изделий является сырьё в виде газа, пиролизной жидкости, твёрдого углеродного остатка (пиролизного углерода), металлокорда [Макаров А. В., с. 251]. Область практического использования ПУ может включать производство адсорбционных материалов для очистки сточных вод, технических пластин и уплотнителей, производство топлива для твердотопливных котлов и печей [Бернадинер И. М., Гаврилова Н. С., с. 41]. ПУ после облагораживания в виде углерод-углеродного материала сочетает в себе преимущества графита (химическая устойчивость, электропроводность) и активных углей (развитая поверхность пор, высокая адсорбционная способность) [Макаров А. В., с. 253].

В настоящей работе объектом исследования является ПУ, предоставленный Центром компетенций ВятГУ «Экологические технологии и системы».

Цель исследования. Анализ возможности использования ПУ в качестве самостоятельного адсорбента или в составе полимерного адсорбционно-композиционного материала.

Задачи исследования. Изучение состава и свойств ПУ, активация ПУ с целью повышения его адсорбционных свойств.

Методы исследования. Морфологию ПУ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (GSM 6510 LV ф. «JEOL», режим SEI). Химический состав ПУ определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (энергодисперсионный спектрометр Oxford Instruments INCA). Адсорбционные свойства ПУ оценивали по способности адсорбировать молекулы уксусной кислоты из её водных растворов [Изучение адсорбции уксусной кислоты на активированном угле, с. 9]. Активацию ПУ проводили водяным паром, эффективность активации оценивали по изменению термических свойств материала (ДСК анализатор ф. «Shimadzu», скорость подъема температуры 2°C/мин, воздух).

Результаты и их обсуждение. Исследование морфологии ПУ показало, что на наноуровне он состоит из частиц сферической или близкой к сферической форме, размер частиц варьируется от 94 до 150 нм (Рис. 1а). Частицы агломерируются в агрегаты и агломераты сферической или неправильной формы (Рис. 1б).

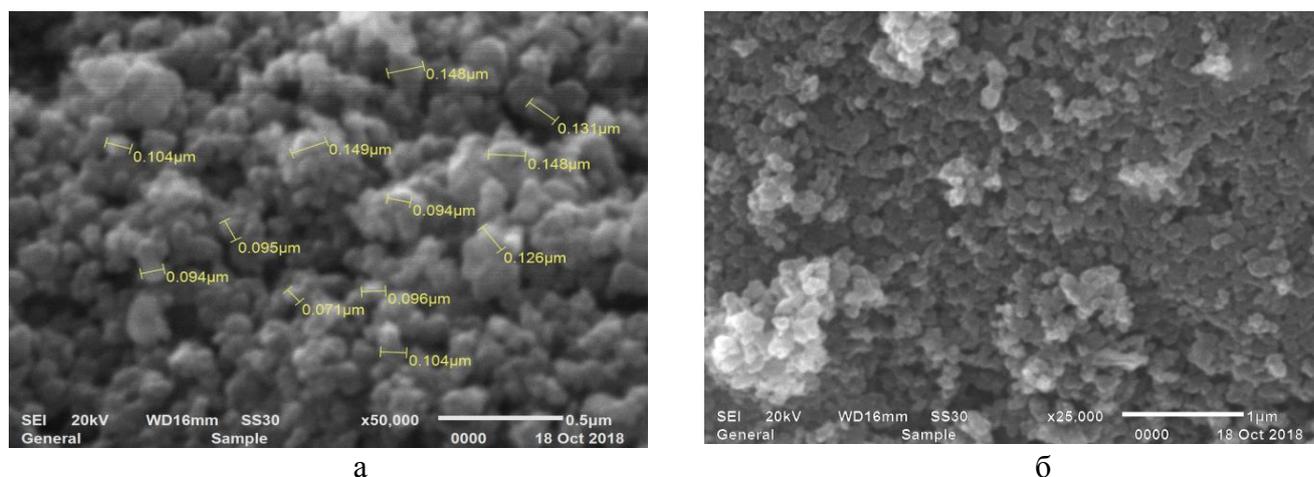


Рисунок 1. Морфология пиролизного угля.

В Табл. 1 представлены данные энергодисперсионного микроанализа образца ПУ (среднее значение из 10 измерений). Из Табл. 1 следует, что образец

кроме углерода содержит азот, кислород, атомы металлов (магний, алюминий, кремний) и неметаллов (сера, хлор).

Таблица 1

Данные энергодисперсионного микроанализа образца ПУ*

Элемент	Содержание		Элемент	Содержание	
	Вес. %	Ат. %		Вес. %	Ат. %
C	85,43	90,62	Al	0,03	0,015
N	2,67	2,43	Si	1,49	0,68
O	6,53	5,22	S	1,15	0,46
Mg	0,03	0,02	Cl	0,23	0,08

* энергодисперсионный анализ не чувствителен к содержанию в материале водорода

В Табл. 2 представлены данные термического анализа исходного ПУ. Видно, что в сравнении с активированным углём исходный ПУ не содержит летучих соединений, отсутствует аморфная фаза (аморфный углерод сгорает в температурном интервале от 200 до 300°C).

Таблица 2

Данные термического анализа исходного ПУ, образца сравнения, продуктов активации ПУ

Образец	Температура убыли массы, °C			Зольность, %
	1 %	10 %	50 %	
Исходный ПУ	423,5	499,9	545,7	14,1
Активированный уголь	79,8	211,1	520,0	2,2
ПУ, активация водяным паром в присутствии NaHCO_3	148,3	490,1	530,5	18,2
ПУ, активация водяным паром, термообработка (400°C, 1 час) в присутствии NaHCO_3	80,4	478,2	545,6	22,6

По данным адсорбции уксусной кислоты из ее водных растворов установлено, что исходный ПУ не обладает сколько-нибудь заметной адсорбционной ёмкостью в отношении молекул уксусной кислоты.

Исходя из данных, полученных при исследовании морфологии, химического состава и свойств ПУ, следует, что по строению частицы ПУ подобны частицам технического углерода (ТУ): состоят из кристаллитов графеновых плоскостей, изотропно расположенных в сферическом объёме с высокой плот-

ностью (Рис. 2а). В отличие от активированного угля (Рис. 2б) частица ПУ не имеет макро-, мезо- и микропор, где могли бы разместиться атомы, ионы или молекулы адсорбата. Таким образом, формирование у ПУ адсорбционных свойств требует модификации поверхности частиц.



Рисунок 2. Строение частиц: а – частицы пиролизного углерода, б – частицы активированного угля.

Известно, что высокие сорбционные характеристики угля, полученного при сгорании древесины (или других углеродсодержащих отходов) достигаются в процессе активации, который обеспечивает формирование пористой структуры у материала [Беляев Е. Ю., с. 6]. При производстве углеродных сорбентов наибольшее распространение получили методы химического и физического (парогазового) активирования. Преимуществом парогазового активирования (CO_2 , H_2O пар, O_2 , воздух и др.) является отсутствие загрязнений неорганическими добавками, используемыми для химической активации (кислоты, щелочи, соли металлов). При этом считается, что эффективность парогазовой активации во многом определяется наличием в материале летучих компонентов. Если их доля мала, то активирование трудноосуществимо или вообще невозможно. В нашем случае установлено, что обработка ПУ водяным паром в присутствии порообразователя малоэффективна, а использование последующей термообработки в присутствии порообразователя, судя по кривым ТГА, приводит к обратному эффекту – рекристаллизации частиц материала. Таким образом, для придания адсорбционных свойств ПУ требуется разработка схемы активации, учитывающей плотную упаковку графитовых кристаллитов в частицах материала.

Согласно литературным данным, активировать поверхность частиц ПУ возможно за счёт использования УЗО и/или обработки газообразным озоном.

Известно, что УЗО широко применяется для диспергирования твердых тел, снижения степени агломерирования частиц в наноматериалах [Хасанов О. Л., с. 10]. В исследовании С. В. Ткачева подробно изучался процесс диспергирования графита в различных средах под действием ультразвука (с частотой 20,4 кГц и удельной мощностью 0,1-1 Вт/см³) с целью получения устойчивой дисперсии графена [Ткачев С. В., с. 7]. Показано, что 10-минутная обработка ультразвуком водной суспензии графита в присутствии ПАВ приводит к образованию дисперсии нанографита, устойчивой в течение трёх месяцев. На основании данных рентгенофазового анализа и известных представлений о действии ультразвука на твёрдое вещество предложена схема образования дисперсии нанографита (Рис. 3). Так, образующиеся в процессе УЗО кавитационные пузырьки проникают вовнутрь графитовой структуры, в пространство между кристаллитами или отдельными слоями. При схлопывании пузырьков образуются вторичные ударные волны. Под их действием происходит разрыв связей в графите, разрушение его структуры.

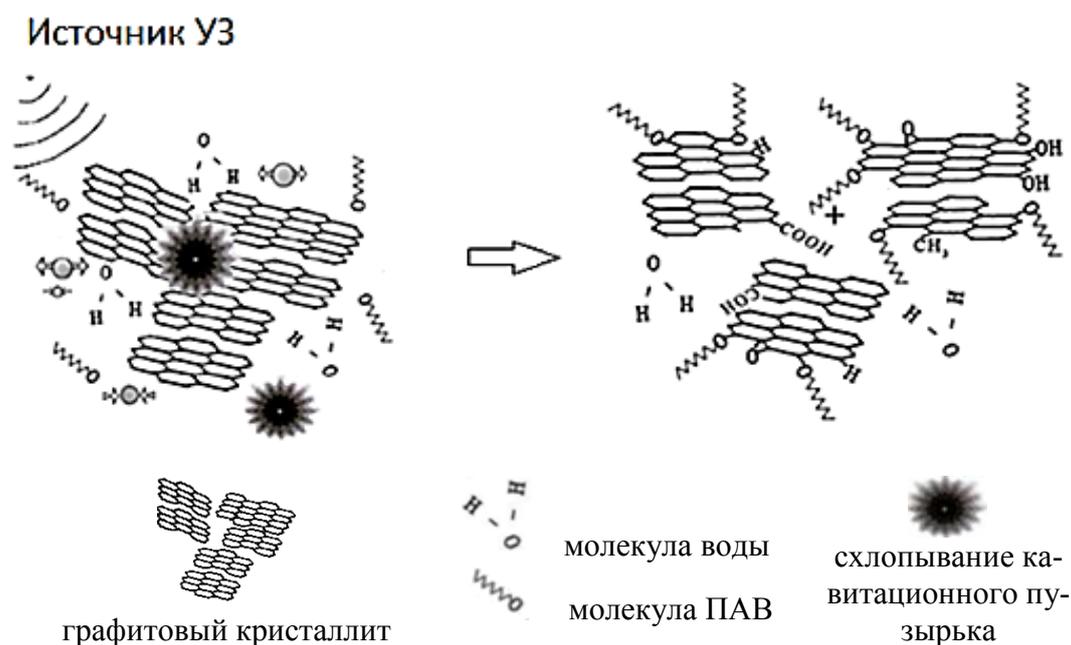


Рисунок 3. Схема взаимодействия кавитационных пузырьков со слоями графита, приводящего к получению нанографита.

Таким образом, можно предполагать, что кратковременная УЗО будет способствовать «разрыхлению» графитовых кристаллитов в объёме частиц ПУ, формированию разноразмерных пор, увеличивающих сорбционную ёмкость

материала. Кроме того, как показано в работе С. В. Ткачева процесс УЗО сопровождается образованием функциональных групп на поверхности графеновых плоскостей: -ОН, -СООН (Рис. 3) [Ткачев С. В., с. 9]. По данным некоторых исследований, а также образование функциональных групп способствует экстракции катионов металлов из водных растворов и сред [Chungsyng L., Huantsung C., p. 1138; Srivastava S., p. 2].

По литературным данным частицы ТУ с различной площадью поверхности (от 120 до 8 м²/г) легко вступают во взаимодействие с газообразным озоном [Cataldo F., p. 1]. В указанной работе исследования проводились с использованием спектрометра Nicolet (ИК спектроскопия с Фурье-преобразованием), оснащённого двумя окнами КВг и стеклянными клапанами для газа. Озон вырабатывался электрохимически со скоростью около 200 мг/ч. Содержание озона в смеси с кислородом составляло 6,4% мольных. Кинетическими исследованиями показано, что реакция между озоном и сажей включает две стадии: газификацию поверхности частиц до СО₂, функционализацию поверхности карбоксильными, кетонными, альдегидными группами. Установлено, что интенсивность взаимодействия с озоном не зависит от величины удельной поверхности ТУ, то есть N991 взаимодействует с озоном так же, как и N234.

На Рис. 4 представлены ИК спектры, указывающие на последовательное увеличение концентрации СО₂ в ячейке спектрометра с момента добавления озона к ТУ N660 при снижении концентрации озона [Cataldo F., p. 5]. Взаимодействие компонентов, по мнению авторов, идёт в основном по концам графеновых плоскостей.

В литературе, кроме того, имеются данные, что не только частицы ТУ взаимодействуют с озоном, но и другие наноструктуры, построенные на основе sp² углерода. Так, установлено, что одностенные углеродные нанотрубки хемосорбируют озон с последующей функционализацией и деструкцией поверхности [Yang S., p. 4]. Взаимодействие порошкообразных фуллеренов C₆₀ и C₇₀ с озоном вызывает газификацию с медленным выделением СО₂ и поверхностным окислением субстрата с образованием различных кетонных групп

[Cataldo F., p. 3]. Таким образом, можно предполагать, что обработка ПУ газообразным озоном должна способствовать формированию трещин и разноразмерных пор в структуре материала, а также функционализации поверхности, увеличивающей сорбционную ёмкость материала в отношении катионов металлов.

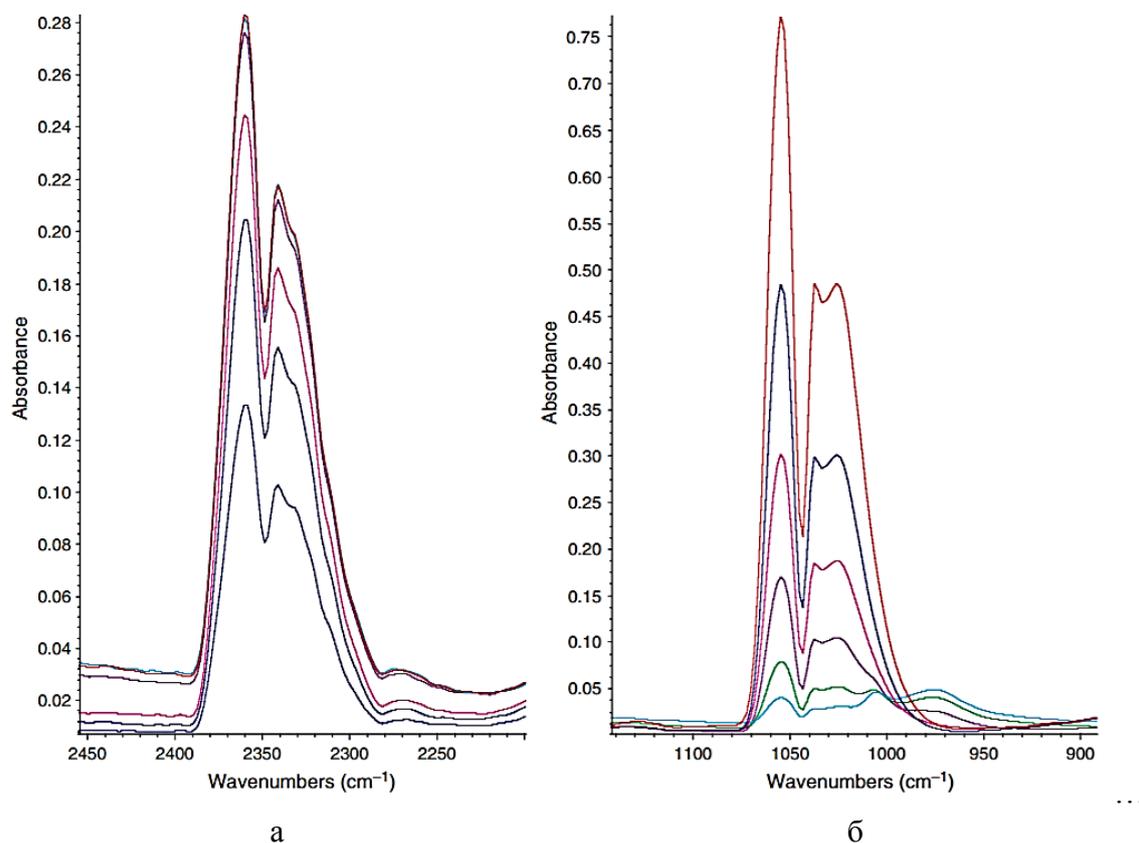


Рисунок 4. Изменение полосы поглощения: а – νCO_2 в ячейке с N660 через 45 с, 120 с., 200 с, 300 с, 450 с и 600 с (кривые записаны снизу вверх) после добавления озона, б – νO_3 (кривые записаны сверху вниз).

Выводы. Пиролизный углерод, предоставленный для исследований, не обладает сколько-нибудь заметной сорбционной активностью. Это обусловлено отсутствием в структуре частиц разноразмерных пор и трещин, необходимых для размещения адсорбата. Активация ПУ водяным паром с целью повышения его адсорбционных свойств малоэффективна.

Предлагается следующая схема активации пиролизного углерода с целью повышения его адсорбционных свойств:

- измельчение ПУ до однородных частиц микронного масштаба (планетарная мельница Retch PM 100);

- УЗО материала в течение 10 минут (УЗД погруженного типа с частотой 22 кГц и интенсивностью воздействия 250 Вт/см²);
- фильтрование и высушивание материала;
- газофазная обработка пиролизного углерода озоном (озонатор «Озон 01П», производительность по озону 0,1 г/ч).

Библиографический список

1. Макаров А. В. Некоторые аспекты рециклинга изношенных автомобильных покрышек методом пиролиза // Вестник ТОГУ. 2008. № 1. С. 247-258.
2. Бернадинер И. М., Гаврилова Н. С. Пиролиз и газификация – способы утилизации изношенных автомобильных покрышек // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. 2016. № 31. С. 39-48.
3. Изучение адсорбции уксусной кислоты на активированном угле : метод. указания к выполнению лаб. работ по дисциплинам «Поверхност. явления и дисперс. системы» и «Коллоид. химия» для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЛТИ, ИГНД. / сост. Е. В. Михеева, В. Е. Катюхин. Томск : Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2009. 20 с.
4. Беляев Е. Ю. Получение и применение древесных активированных углей // Химия растительного сырья. 2000. № 2. С. 5-15.
5. Хасанов О. Л. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов : учеб. пособие. Томск : Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2008. 149 с.
6. Ткачев С. В. Восстановленный оксид графена. Получение, строение, свойства : автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. М., 2012. 25 с.
7. Chungsyng L., Huantsung C. Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes // Chemical Engineering Science. 2006. V. 61. I. 4. P. 1138-1145. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250905006652> (date of application 22.01.19).
8. Srivastava S. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by oxidized carbon nanotubes and nanocages : A review // Advanced Materials Letters. 2013. V 4. I. 1. P. 2-8. URL: <https://www.vbripress.com/aml/articles/details/285> (date of application 22.01.19).
9. Cataldo F. Ozone Reaction with Carbon Nanostructures 2: The Reaction of Ozone with Milled Graphite and Different Carbon Black Grades // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2007. Vol. 7. №4/5. P. 1446-1454. URL: <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.327> (date of application 22.01.19).
10. Yang S. Patterning flexible single-walled carbon nanotube thin film by an ozone gas exposure method // Carbon 2013. № 53. P. 4-10. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.045> (date of application 22.01.19).

Экспериментально-вычислительные подходы к построению моделей пневматической шины с учётом диссипации энергии

Маслов Л. Б.^a, Фомин С. В.^b, Королев П. В.^c

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ЦК «Полимерные материалы»,
заведующий кафедрой теоретической и прикладной механики^a

кандидат технических наук, директор института химии и экологии^b

научный сотрудник ЦК «Полимерные материалы», ассистент кафедры теоретической
и прикладной механики^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a, b, c}

Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Российская Федерация^{a, c}

E-mail: leonid-maslov@mail.ru^a, rubberzerg@gmail.com^b, vedunking@mail.ru^c

Аннотация: Для современного шинного производства существует острая необходимость в средствах прогнозирования эксплуатационных характеристик пневматических шин. Расчёт такой задачи затруднён большим объёмом вычислений. В настоящее время с ними хорошо справляются пакеты конечно-элементного анализа. Поэтому моделирование поведения шин в современных вычислительных комплексах является актуальной задачей. В работе обсуждаются экспериментально-вычислительные подходы к разработке математической модели пневматической шины, позволяющей прогнозировать эксплуатационные характеристики, в том числе с учётом диссипации энергии. Для этого разработаны методики проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных по определению теплофизических характеристик резин и резинокордных материалов деталей шины, зависимостей коэффициентов упругости резин от температуры и численного решения связанной термомеханической задачи в программном комплексе Abaqus.

Ключевые слова: пневматическая шина, моделирование, метод конечных элементов, диссипация энергии

Введение. В настоящее время наличие возможности прогнозировать эксплуатационные характеристики пневматических шин путём математического моделирования является важным конкурентным преимуществом любого производителя. Это снижает затраты на предварительные испытания и иные издержки, что в итоге сказывается на длительности вывода новых моделей шин на рынок и стоимости конечной продукции.

Наиболее важными эксплуатационными характеристиками шин являются: 1) сцепление с дорогой, обеспечивающее безопасность движения автомобиля в целом; 2) сопротивление качению, связанное с топливной экономичностью; 3) сопротивление износу, определяющее долговечность шины, как изделия [Автомобильные шины, с. 15; Работа автомобильной шины, с. 182]. Все указанные характеристики напрямую зависят от свойств применяемых в шине разнообразных материалов.

Большую часть свойств покрышки определяют применяемые в ней резины. Это обусловлено тем, что, во-первых, резина является материалом, из которого изготавливается важнейший конструктивный элемент – протектор, а во-вторых, играет роль связующего материала между всеми остальными элементами конструкции. Сказанное не умаляет того факта, что в структуре покрышки есть и иные элементы конструкции, выполняемые из резин, а также то, что в ней применяются и иные материалы, такие как текстильный и металлический корды, стальная проволока. Из сказанного следует важность понимания и прогнозирования свойств резин и их влияния на эксплуатационные характеристики шины. Невозможно получить сколько-нибудь адекватную модель шины, не имея модели резины, учитывающую её основные особенности как материала.

Свойства эластомерных материалов (резин, резинокордных композитов) во многом определяются условиями их работы. Являясь вязкоупругим материалом, резина весьма чувствительна как к величинам напряжений, деформаций, так и к температурным условиям работы [Малкин А. Я., Исаев А. И., с. 128]. Изменение свойств резин в зависимости от температуры может быть весьма существенным, что предопределяет, в итоге, вышеуказанные эксплуатационные характеристики шин и подчёркивает важность учета температурного фактора при их моделировании.

Целью исследования является разработка подходов для построения высокоадекватной математической модели пневматической шины, позволяющей прогнозировать её эксплуатационные характеристики.

Задачи исследования. Для реализации поставленной цели авторами предлагается решить следующие задачи. Основной задачей для построения адекватной и реалистичной модели шины является разработка методик проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных по определению теплофизических характеристик резин и резинокордных материалов деталей шины, а также по определению зависимостей коэффициентов упругости резин от температуры. Следующей задачей является разработка и реализация методики ре-

шения связанной термомеханической задачи в программном комплексе DS Simulia Abaqus с последующей верификацией математической модели на основании экспериментальных данных.

Ведущий подход. Исследуемым объектом является семейство пневматических шин легкового автомобиля со стандартными геометрическими размерами.

В соответствии с поставленными задачами разрабатывались следующие методы исследования:

1) Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), заключающийся в определении теплоты через тепловой поток – производную теплоты по времени, при котором испытуемый образец нагревается с контролируемой скоростью нагревания в контролируемой атмосфере в заданном температурном диапазоне. Регистрируется разность тепловых потоков в образце и эталоне. Исходя из полученных значений тепловых потоков рассчитывается удельная теплоёмкость:

$$C_p^{и.о.} = C_p^{к.о.} \cdot \frac{m^{к.о.} \cdot (\Phi^{и.о.} - \Phi^{п.})}{m^{и.о.} \cdot (\Phi^{к.о.} - \Phi^{п.})} \quad (1)$$

где $C_p^{и.о.}$, $C_p^{к.о.}$ – удельная теплоёмкость исследуемого и калибровочного образца, Дж/(кгК); $\Phi^{и.о.}$, $\Phi^{к.о.}$, $\Phi^{п.}$ – тепловые потоки исследуемого калибровочного образца и пустого тигля, Дж; $m^{и.о.}$, $m^{к.о.}$ – масса исследуемого и калибровочного образца, кг. Для реализации данного метода предполагается использовать дифференциальный сканирующий калориметр DSC-60 (производства компании Shimadzu) и программное обеспечение для автоматического обсчета результатов испытаний [4].

2) Метод осевого теплового потока, необходимый для определения теплопроводности. Для её нахождения предполагается использовать прибор FOX 50 (производства компании TA Instruments), реализующий метод, регламентированный ASTM C518 «Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus» в диапазоне температур от -20 до 190°C и позволяющий эффективно определять коэффици-

ент теплопроводности материалов, лежащий в диапазоне от 0,1 до 10 Вт/м/К [5].

3) Динамический механический анализ (ДМА), используемый для определения зависимости механических и вязкоупругих свойств материалов (в том числе резин и резинокордных композитов) от температуры, времени и частоты при воздействии механических нагрузок. В работе предполагается использовать прибор DMA 242 C/1/G (производства фирмы Netzsch), обеспечивающий следующие характеристики: поддержание температурного диапазона от -170 до 600 °С, скорости нагрева и охлаждения от 0,01 до 20 К/мин, диапазона частот от 0,01 Гц до 100 Гц, диапазона регулируемой нагрузки: максимальной статической до 8 Н и максимальной динамической +/- 8 Н, диапазона амплитуд деформаций до +/- 240 мкм, диапазона модуля упругости (E') от 10^{-3} до 10^6 МПа, тангенса угла механических потерь $tg\delta$ от 0,00006 до 10, окружающей среды, в том числе инертной, окислительной, статической, динамической, а также осуществление термостатирования.

Ввиду сложной взаимосвязи температурных и вязкоупругих свойств материалов шины, взаимовлияния полей температур и деформаций в объёме шины друг на друга, что описывается связанной системой нелинейных уравнений динамики сплошной среды и теплопроводности с коэффициентами, зависящими от температуры, проблема численного решения связанной термомеханической задачи при качении шины изучается уже на протяжении нескольких десятилетий. Экспериментальные подходы для нахождения распределения температуры весьма дорогостоящи и требуют значительного времени для проведения исследований. Более того, экспериментальное определение полей температур в объёме шины не является до конца решённой задачей с разработанными технологиями измерений. Поэтому активно развиваются численные подходы, в первую очередь, конечно-элементное моделирование (МКЭ) совместно с экспериментальными методами. Для реализации МКЭ необходимо использовать программный комплекс Simulia Abaqus.

Результаты исследований, их обсуждение. Верификацию математической модели вязкоупругого материала, позволяющей описывать задачу связанной термомеханики, предполагается провести несколькими способами. Наиболее простой вариант заключается в экспериментальном определении температуры и деформации, развивающихся в образце эластомерного материала (резины или резинокордного композита) в заданных условиях нагружения и сравнении полученных данных с расчётными. Предполагается для испытаний использовать флексометр системы Гудрича (прибор для определения теплообразования резин при многократном сжатии), позволяющий в режиме заданной амплитуды нагрузки определять температуру граней цилиндрического или призматического образца [ГОСТ 20418-75]. Данный метод предполагается модифицировать путём помещения в образец точечных термопар и определения таким образом не только температуры на торцах образца, но и в его объёме. Также предполагается использовать не только монолитные резиновые, но и слоистые, содержащие резинокордные слои, образцы. В последнем случае предполагается размещение термопар на границе между слоями. Преимущества предлагаемого подхода заключаются в прямом определении температуры, возможности использования, как монолитных, так и многослойных образцов. Ограничением данного метода видится то, что нагружение образца в флексометре системы Гудрича осуществляется только в режиме сжатия при постоянной амплитуде нагрузок.

Замер температур в объёме покрышки также предполагается производить прямым измерением. Этот вариант предполагает запрессовку термопар в массив покрышки на стадии сборки и постоянный контроль опытного изделия на всей протяженности технологического процесса сборки и вулканизации. Также в этом случае придется использовать Bluetooth (или WiFi) контроллеры, размещаемые на внутренней поверхности покрышки, для беспроводной передачи данных от термопары. В целом, применение игольчатых термопар для определения температуры в заданной точке профиля шины известно достаточно давно [Работа автомобильной шины, с. 113].

Основной проблемой в случае запрессовки в объём образца или покрышки термопар видится то, что любой посторонний предмет будет играть роль концентратора напряжений и вносить дополнительные погрешности в формирование теплового поля. Также для верификации модели возможно использование в качестве интегративной характеристики методики определения температуры в полости покрышки.

В качестве альтернативы возможно использовать бесконтактные ИК-тепловизоры. В этом случае также имеются очевидные ограничения. Во-первых, это возможность определения температурного поля лишь на поверхности образца или изделия. Во-вторых, сложность работы с подвижными объектами, что, собственно, вполне решаемо [7]. В-третьих, меньшая точность измерений, что для настройки расчётной модели может оказаться весьма значимой проблемой. Тем не менее, применение бесконтактных датчиков известно и позволяет добиться хороших результатов [7; Kostial P., p. 334-340; 9].

Таким образом, при разработке методики верификации математической модели предполагается использовать как прямые, так и косвенные методы, использовать в качестве объектов верификации, как лабораторные образцы, так и натурные экземпляры пневматических шин.

Выводы. Разработаны экспериментально-вычислительные подходы к моделированию пневматической шины с учетом диссипации энергии. Представлены методики проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных по определению теплофизических характеристик резин и резинокордных материалов деталей шины, зависимостей коэффициентов упругости резин от температуры и решения связанной термомеханической задачи в программном комплексе DS Simulia Abaqus, а также проведение верификации математической модели на основании экспериментальных данных.

Библиографический список

1. Автомобильные шины / под ред. В. Л. Бидермана. М. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1963. 384 с.

2. Работа автомобильной шины / под ред. В. И. Кнороза. М. : Транспорт, 1976. 239 с.
3. Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология: концепции, методы, приложения. М. : Профессия, 2007. 560 с.
4. Shimadzu : сайт. URL: <https://www.shimadzu.com/an/thermal/dsc60plus.html> (дата обращения 02.02.2019).
5. TA Instruments : сайт. URL: <http://www.tainstruments.com/fox-50/> (дата обращения 02.02.2019).
6. ГОСТ 20418-75 (СТ СЭВ 1218-89). Резина. Методы определения теплообразования, остаточной деформации и усталостной выносливости при многократном сжатии. Прин. 01.01.1976 ; дейст. с 01.01.1976. М. : Издательство стандартов, 1981. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200018778> (дата обращения 02.02.2019)
7. IZZE Racing : сайт. URL: <http://www.izzeracing.com/products/infrared-temperature-sensors.html> (дата обращения 02.02.2019).
8. Kostial P. A System to Measure Both Inner and Outer Car Tire Temperatures «in situ» / P. Kostial et al. // International Journal of Thermophysics. Vol. 30. 2009. P. 334-340.
9. AIM : сайт. URL: <https://www.aimshop.com/products/aim-tyre-temperature-sensors-kit> (дата обращения 02.02.2019).

Исследование изменения массы сброса загрязняющих веществ в водные объекты Кировской области за период 1997-2017 годов

Мусихина Т. А.^a, Наумова А. И.^b, Фукалова Е. В.^c

кандидат географических наук, доцент, заведующая кафедрой промышленной и прикладной экологии^a

магистранты кафедры химической технологии^{b,c}

E-mail: usr04011@vyatsu.ru^a, naumova_anastasija@mail.ru^b, fukalova.elizaveta@mail.ru^c.

Аннотация: Изучено изменение массы сброса загрязняющих веществ в водотоки региона за 20-ти летний период. Целью данной работы является анализ уровня техногенного воздействия на качество водных объектов по химическим показателям, в том числе, содержание тяжёлых металлов в сточных водах в 1997-2017 годах. В ходе работы были использованы данные ежегодных региональных докладов «О состоянии окружающей среды Кировской области» за исследуемый период. Было выявлено, что из 26 химических веществ, которые фиксировались в сброшенных сточных водах все 20 лет, только по двум показателям (нитраты и танниды) наблюдается увеличение массы, а по остальным происходит снижение. Это, скорее всего, связано с появлением новых производств, внедрением современных технологий и улучшением качества очистки сточных вод. Масса сброса тяжёлых металлов, которые попадают в сточные воды в основном с гальванических производств, за последние 20 лет уменьшилась в несколько раз. Это происходит за счёт снижения объемов производства и внедрения новых технологий по очистке сточных вод. Также была проанализирована динамика степени загрязнения нижнего для города Кирова створа реки Вятки.

Ключевые слова: водные объекты, загрязняющие вещества, тяжёлые металлы, гальваническое производство.

Введение. Основным видом негативного воздействия на водные объекты считается сброс загрязняющих веществ со сточными водами. Согласно данным региональных докладов «О состоянии окружающей среды Кировской области», с 1997 по 2017 годы сточные воды Кировской области анализировались по 47 показателям, причём 26 из них присутствовали в стоках ежегодно. Подсчитано, что общая масса сбрасываемых со сточными водами загрязняющих веществ (ЗВ) за 20-летний период составила 3,5 млн. тонн. Анализ динамики массы сброшенных в водные объекты ЗВ показал, что с 1997 года по 2007 год общая масса ЗВ постепенно возрастала и достигла 166,5 тыс. тонн в год, а в дальнейшем происходило ее снижение, и к 2017 году общая масса ЗВ составила 60,8 тыс. тонн, что составило 37% от максимально зафиксированного показателя в 2007 году [1, 2, 3].

Цель исследования. Изучить изменение массы сброса загрязняющих веществ со сточными водами в водные объекты Кировской области для после-

дующего использования при оценке техногенной нагрузки на водные объекты Кировской области.

Задачи исследования. Используя данные региональных докладов «О состоянии окружающей среды Кировской области» изучить динамику техногенной нагрузки на водотоки в виде сброса загрязняющих веществ от организованных контролируемых источников воздействия, найти закономерности, особенности и причины увеличения (снижения) массы сброса ЗВ.

Методы исследования. Для оценки динамики массы сбросов загрязняющих веществ в водные объекты Кировской области применялся системный анализ результатов регионального экологического мониторинга и контроля.

Результаты исследований, их обсуждение. Анализ результатов двадцатилетнего контроля и наблюдения за химическим составом сточных вод [1, 2, 3] показал, что масса сброса ЗВ со сточными водами в водные объекты Кировской области:

1) снизилась по:

нефтепродуктам – в десятки раз;

взвешенным частицам – в 1,5 раза;

сухому остатку хлоридов, фенолов, ртути – в 3 раза;

сульфатам – в 2 раза;

фосфору, аммонийному азоту, жирам – в 10 раз;

свинцу – к 2015 году снижено до нуля;

СПАВ, нитратам – в 5 раз;

Фурфуролу – ежегодно, к 2010 году снижено до нуля;

цианидам – в 3 раза, в 2011 году составила 0,134 тонны;

скипидару – к 2006 году стала равна нулю;

2) максимальные сбросы достигались:

по нитратам в 2009 году – 7510 тонн (минимальный – в 2000 году 1222 тонны);

по таннидам масса увеличилась в 5 раз, что объясняется ростом предприятий, использующих данное вещество;

по фтору масса сброса практически не менялась, но с 2012 года фтор не анализировался;

по магнию за 20 лет масса практически не менялась, максимальный сброс наблюдался в 2008 году;

по формальдегиду максимум наблюдался в 2002 году – 10,61 тонн (минимум – в 2017 году 0,095 тонн).

Содержание кальция и натрия в сточных водах начали определять только с 2000 года, их годовая масса за последние пять лет снижается. В 2017 году масса кальция и магния соответственно составляет 0,593 тонны и 0,478 тонн. Шестивалентный хром и хлороформ определялся с 2001 года, его масса практически не изменялась. Масса хлороформа с 2001 по 2015 год увеличилась в 10 раз, но за последние годы снизилась и составила 0,097 тонн.

Содержание бора, калия, ванадия и мышьяка начали определять с 2002 года. Масса ванадия и мышьяка практически не изменялась и была близка к нулю, с 2012 года анализ на данные вещества не проводится. Максимальные сбросы бора отмечены в 2015 году (38,64 тонн), а минимальные - в 2016 и 2017 годах (0,06 тонн). Масса калия снижалась и в 2017 году составила 16,9 кг.

Стронций, сульфиды, сульфиты, сурьму и ТХАН начали определять в 2010 году. Масса стронция, сурьмы и ТХАНа уменьшалась, масса сульфидов практически не менялась, масса сброшенных сульфитов возросла в 3 раза.

Содержание фторидов определяется с 2013 года, за пять лет их масса уменьшилась в 3 раза.

Относительно анализа массы сброса тяжёлых металлов следует отметить, что они попадают в водные объекты со сточными водами машиностроительных заводов, имеющих гальваническое производство. Самыми распространенными гальваническими покрытиями являются покрытия с использованием цинка, никеля и алюминия. Для нанесения и пассивации покрытий также используется хром. Основная часть предприятий с участками гальваники находится в городе Кирове, к ним относятся такие заводы, как АО «ВМП "Авитек"», ОАО «Электромашиностроительный завод "ЛЕПСЕ"», ОАО «Завод "Сельмаш"» и другие.

Сброс их сточных вод осуществляется в реку Вятку через общегородскую канализационную систему.

Тяжёлые металлы в сточных водах промпредприятий вносят свой вклад в техногенное воздействие на водные объекты. В Табл. 1 представлена масса сброшенных в водные объекты Кировской области тяжёлых металлов в период с 1997 по 2017 годы.

Таблица 1

**Масса тяжёлых металлов в сточных водах
в период 1997-2017 годы (в тоннах)**

№	Показатели	1997-2017	Доля от общей массы сброшенных веществ, %
1	Кадмий	0,48	0,01
2	Марганец	84,88	1,44
3	Железо	1183,42	20,11
4	Медь	244,11	4,15
5	Цинк	161,42	2,74
6	Никель	18,12	0,31
7	Хром	52,40	0,89
8	Алюминий	4138,28	70,34
9	Хром +6	0,49	0,01
	Итого	5883,60	100

Кадмий. Масса сброса кадмия с каждым годом снижалась. Максимальное значение наблюдалось в 1997 году (70 кг), минимальное – в 2017 году (280 г). Это связано с изменением ассортимента выпуска завода АО «Электромашинно-строительный завод "ЛЕПСЕ"».

Марганец. Масса сброса марганца также снижается и в 2017 году составляет 143 кг. Снижение связано с уменьшением выпуска продукции с использованием марганца.

Железо составляет 20% от общего сброса тяжёлых металлов. Произошло снижение его концентрации в несколько раз.

Медь. Происходит снижение массы сброшенной меди, и в 2017 году она составляла 217 кг.

Цинк. Содержание цинка в сточных водах снизилось в несколько раз. Это связано с уменьшением выпуска продукции на машиностроительных заводах.

Никель. Масса никеля также уменьшалась, но в 2017 году по сравнению с 2016 снова увеличилась в 2 раза и составила 35 кг.

Хром. Масса хрома снизилась и в 2017 году составила 336 кг. Масса шестивалентного хрома не меняется, и в 2017 году она составила 13 кг.

Алюминий составляет 70% от общей массы сброса тяжёлых металлов. За исследуемый период сброс алюминия уменьшился в сотни раз.

В створах Вятки в черте города Кирова качество воды длительное время стабильно характеризовалось 3 классом, разрядом «Б» очень загрязнённых вод по 2011 год. С 2012 года качество воды стало лучше и сейчас характеризуется 3 классом, разрядом «А» загрязнённых вод. Характерными загрязняющими веществами в створе города Кирова были вещества: азот аммонийный, нефтепродукты, легкоокисляемые органические вещества по величине БПК, показатель ХПК, железо общее, а также соединения цинка и меди.

На Рис. 1 представлено изменение содержания массы тяжёлых металлов, которые в большей степени загрязняют реку Вятку.

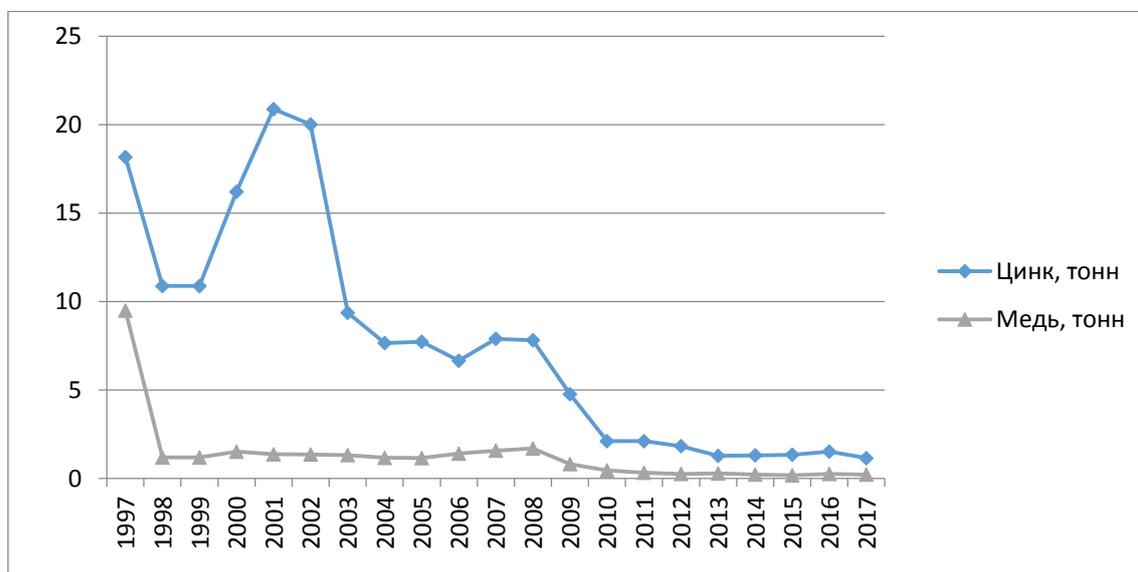


Рисунок 1. Изменение массы цинка и меди в период 1997-2017 гг.

Из рисунка видно, что за двадцатилетний период происходит снижение массы сброса тяжёлых металлов, что во многом связано с уменьшением выпуска продукции и улучшением качества очистки сточных вод.

Выводы. Степень загрязнения сточных вод в период с 1997 по 2017 год увеличилась по 4 показателям из 47, по остальным показателям произошло снижение массы сброшенных в водные объекты загрязняющих веществ.

Уровень техногенной нагрузки на водные объекты, связанной со сбросом тяжёлых металлов, поступающих с гальванических производств, снизился по всем показателям. Это, скорее всего, связано со снижением объемов продукции, а также с внедрением новых технологий при очистке сточных вод, в том числе применения электродиализа на ваннах улавливания, что приводит к уменьшению уноса тяжёлых металлов в промывные воды и, как следствие, к снижению концентрации тяжёлых металлов в сточных водах.

Выявлено, что степень загрязнения реки Вятки в створе города Кирова снизилась – из разряда «Б» 3 класса (очень загрязнённая) она была переведена в разряд «А» 3 класса (загрязнённая). Определённый вклад в улучшение экологической ситуации быть внесён, в том числе, снижением массы сброса загрязняющих веществ, использующихся в гальваническом производстве – меди и цинка.

Библиографический список

1. О состоянии окружающей среды Кировской области в 1997 году : региональный доклад / Под общей ред. Н. А. Буркова. Киров : КГУП Кировская областная типография, 1998. 160 с.
2. О состоянии окружающей среды Кировской области в 2010 году : региональный доклад / Под общей ред. А. В. Албеговой. Киров : ООО «Триада плюс», 2011. – 188 с.
3. О состоянии окружающей среды Кировской области в 2017 году : региональный доклад / Под общей ред. А. В. Албеговой. Киров : ООО «Типография «Старая Вятка», 2017. 185 с.

Выбор реакционной среды и условий проведения синтеза сульфосодержащих перфторированных полимеров для получения ион-, протонпроводящих мембран

Мутных И. С.^a, Фомин С. В.^b

аспирант кафедры фундаментальной химии и методики обучения химии^a
канд. тех. н., доцент, директор Института химии и экологии^b

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a,b}

E-mail: ms.mutnykh@mail.ru^a, rubber@vyatsu.ru^b

Аннотация: Настоящая работа посвящена поиску оптимальных сред и условий для проведения полимеризации сульфосодержащих перфторированных мономеров. Получаемые полимерные материалы находят свое применение в различных мембранных процессах. Такие мембраны используются как составляющие топливных элементов, обеспечивая эффективный транспорт протонов. Также важной областью применения перфторированных мембран являются процессы мембранного электролиза при получении каустика и хлора. Данная технология особенно актуальна в свете отказа по экологическим соображениям от ртутного электролиза. В настоящей работе проанализированы научные и патентные источники литературы с целью поиска оптимальной среды для осуществления синтеза ион- протонпроводящих перфторированных полимеров на основе тетрафторэтилена. Сделан выбор оптимальной органической среды (растворителя) для этих целей. Определен диапазон технологических параметров синтеза, таких, как давление, время, расход мономера.

Ключевые слова: фторполимер, мембрана, растворитель, условия синтеза.

Введение. Мембраны и мембранные процессы изучают около 100 лет. Ионообменные мембраны имеют много областей применения: обогащение и очистка газов и жидкостей, водоочистка, электрохимический и химический синтез. Использование мембран также актуально в решении экологических проблем, имеющих на сегодняшний день. Однако в настоящее время выпуск перфторированных полимеров в Российской Федерации ограничен практически только политетрафторэтиленом (фторопласт-4). Для получения мембран на основе фторопласта следует решить целый ряд важных проблем: синтезировать перфторированный мономер, содержащий сульфогруппы, обеспечить его сополимеризацию с тетрафторэтиленом с формированием требуемой структуры материала, получить из полимера пленочный материал и, наконец, сформировать мембрану с заданными эксплуатационными характеристиками.

Цель исследования. Поиск оптимальных условий синтеза перфторированного сульфосодержащего полимера, пригодного для получения ион- протонпроводящих мембран.

Задачи исследования. Проанализировать литературные данные и данные патентных источников; выявить перспективную органическую среду для проведения процесса полимеризации перфторированного сульфосодержащего полимера, определить диапазоны варьирования технологических параметров синтеза перфторированного сульфосодержащего полимера (давление, температура, количество вводимых компонентов).

Ведущий подход. В работе использован анализ научной и патентной литературы.

Результаты исследования и их обсуждение. Применение мембранных технологий были предложены для использования в различных электрохимических областях и показали свою эффективность. При этом применение мембранных технологий позволяет предотвращать проблемы экологического характера.

В середине 60-х годов прошлого века компания DuPont (США) разработала и выпустила полимерную мембрану под торговой маркой Нафион (Nafion). По своей природе этот материал является перфторированной полимерной сульфокислотой. В России также проводились исследования по разработке ионообменных мембран на основе сополимеров тетрафторэтилена и фторсодержащих соединений с сульфогруппой для подобных областей применения. Известен ряд аналогов Нафиона – продукты компаний Asahi Glass (Flemion), Asahi Chemical (Aciplex), Dow Chemical, 3M, FuMA-Tech (Fumarem), отличающихся незначительными изменениями в структуре боковой цепи полимерной молекулы.

В настоящее время компания DuPont производит мембраны Нафион с эквивалентной массой 1000 и 1100 г/моль (обменная емкость 0,9 и 1,0 мг-экв/г соответственно) и толщиной 25 – 175 мкм. Так же производятся мембраны, армированные тефлоновой сеткой.

Сополимер тетрафторэтилена (мономер-4, ТФЭ) и перфтор-3,6-диокса-4-метил-7-октенсульфонилфторида (ФС-141) синтезируют в растворе радикальной сополимеризацией [1-4]; в массе (без растворителя) [Pat. 4116888 US; Pat.

смеси. Сомономер ФС-141 в условиях полимеризации является жидкой фазой, содержание его в реакционной смеси определяется количеством его загрузки в реактор. Тетрафторэтилен – газообразный мономер, концентрация его в жидкой фазе реакционной смеси определяется давлением, создаваемым тетрафторэтиленом, в реакторе, заданной температурой и составом реакционной смеси. Условия получения сополимера Ф-4СФ различного состава подбираются изменением температуры и давления процесса сополимеризации ТФЭ с ФС-141.

Оптимальное содержание вводимых компонентов в полимеризацию сополимера Ф-4СФ задается его сферой использования. Получение сополимера Ф-4СФ осуществляется разными способами (водная или органическая среда). Наиболее перспективным способом является полимеризация в среде органических перфторированных растворителей. В данных научной литературы и данных патентов в качестве перспективного растворителя для полимеризации ФС-141 с тетрафторэтиленом наиболее часто упоминается 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан (хладон 113). К сожалению, возможности использования этой органической среды ограничены из-за его озоноразрушающей способности (запрещен Монреальским протоколом, ОРС:0,8). Количество аналогов, способных заменить Хл-113, невелико. Растворители должны соответствовать следующим требованиям:

- растворимость сомономеров в растворителе;
- нетоксичность, пожаро-, взрывоопасность, не являться озоноразрушающим растворителем;
- доступность и невысокая стоимость;
- растворитель не должен входить в процесс сополимеризации (служить только в качестве полимеризационной среды).

Исходя из вышеперечисленных требований, рассмотрим следующие растворители:

- 1) хладон RC316 (гексафтордихлорциклобутан). Наиболее близкий аналог хладона 113. Представляет собой смесь нескольких изомеров. Растворимость хладона RC316 в тетрафторэтилене в 3,5 раза выше, чем в хладоне 113 [Пат. 2412208 РФ]. Не является пожаро-, взрыво- и озоноразрушающим;

- 2) МД-46 – диэлектрическая жидкость. Перфтор (метилдиэтил) амин – побочный продукт производства перфтор(триэтил)амин. МД-46 среди рассматриваемых растворителей более редкий. Обладает очень высокой стойкостью к радикальным процессам и позволяет получать продукт с наилучшим соотношением протонной проводимости и прочности;
- 3) мономер ФС-141 – представляет собой достаточно неустойчивое соединение, поэтому он должен храниться при температуре $0\pm 10^{\circ}\text{C}$ под инертным газом. Гарантийный срок хранения составляет 3 месяца;
- 4) хладон 141b (R141b) – 1,1-дихлор-1-фторэтан. Бесцветная прозрачная жидкость. Физические и химические свойства близки к свойствам хладона 113. Негорючая жидкость.

В таблице 1 приведены основные свойства рассматриваемых растворителей.

Таблица 1

Характеристики растворителей для растворной полимеризации

Наименование	Химическая формула	Стойкость к радикалам	ПДК, мг/м ³	Температура кипения, °С	Доступность
RC 316	$\text{C}_4\text{F}_6\text{Cl}_2$	средняя	10	59	низкая
МД-46	$\text{C}_5\text{F}_{13}\text{N}$	высокая	500	46	средняя
ФС-141	$\text{C}_7\text{F}_{14}\text{O}_4\text{S}$	-	50	-6	средняя
R141b	$\text{C}_2\text{FCl}_2\text{H}_3$	-	1000	31,9	средняя

По данным патентной литературы сополимеризация Ф-4СФ в среде представленных растворителей и соотношение растворителя к сомономеру ФС-141 равняется 2:1 (по массе). Концентрация инициатора бис(перфторциклогексаноил)пероксида (ДАП-ц) $6,7 \cdot 10^{-4}$ моль/литр. Температура процесса сополимеризации 50°C . Режим проведения синтеза представлен в таблице 2.

Таблица 2

Режим проведения синтеза

№ опыта	Растворитель	Давление, атм.	Время, часы	Расход ТФЭ, г	Выход полимера, г	ЭМ	ПТР, г/10мин при 270°C
1	Хладон 113	5,5	3,2	17	28	1000	21
2	Хладон RC316	4,5	3,3	17	30	1000	15
3	МД-46	3,5	3,0	16	27	1000	9
4	Хладон 113	4,5	4,3	16	26	950	30
5	Хладон RC316	3,5	5,5	14	28	950	20
6	МД-46	2,7	4,0	13	26	950	13
7	Хладон 113	4,0	5,3	14	27	900	35
8	Хладон RC316	2,5	5,0	14	25	900	31
9	МД-46	2,0	5,0	13,5	24	900	22

Как говорилось выше, оптимальное содержание вводимых компонентов в полимеризацию сополимера Ф-4СФ задается его сферой использования. Области применения ионообменных мембран обширны:

- в энергосберегающих и конверсионных системах;
- мембранные реакторы;
- разделение веществ: фильтрация, газоразделение;

Выводы

В качестве перспективной органической среды проведения синтеза перфторированных сульфосодержащих полимеров можно рассматривать хладон RC316. Это обусловлено тем, что растворимость хладоном RC316 в тетрафторэтилене в 3,5 раза выше по сравнению с хладоном 113 [Пат. 2412208 РФ]. Недостатком хладона RC316 является его труднодоступность и цена. Также в качестве возможной среды для проведения синтеза целесообразно рассмотреть применение Хладона 141b. Данное вещество является негорючей жидкостью, соответствует требованиям ОРС:0,11, нетоксично, доступно, обладает относительно невысокой стоимостью.

При выборе технологических параметров проведения реакции целесообразно основываться на результатах предварительных опытов. При этом за базовые диапазоны изменения температуры, давления в реакторе, расходы тетрафторэтилена целесообразно пользоваться данными приведенными в таблице 2.

Библиографический список

1. Pat. 3282875 US, US Cl 524/795. Fluorocarbon vinyl ether polymers.
2. Pat. 3528954 US, US Cl 526/206. Process for homopolymerization of tetrafluoroethylene and copolymerization of same with fluoro co-monomers in the solvent 1, 1, 2-trichloro-1, 2, 2-trifluoroethane.
3. Pat. 5281680 US, US Cl 526/243. Polymerization of fluorinated copolymers
4. Pat. 4116888 US, US Cl 521/28. Process for producing fluorinated copolymer having ion-exchange groups.
5. Pat. 4349650 US, US Cl 526/243. Polyfluoroallyloxy compounds, their preparation and copolymers therefrom.
6. Пат. 62-288614 Япония, МКИ С 08 J 214/26. Способ получения перфторкарбонического сополимера, содержащего сульфогруппы.
7. Пат. 62-288615 Япония, МКИ С 08 J 214/26. Способ получения перфторкарбонического сополимера, содержащего сульфогруппы.
8. Пат. 62-288616 Япония, МКИ С 08 J 214/26. Способ получения перфторкарбонического сополимера, содержащего сульфогруппы.
9. Пат. 62-288617 Япония, МКИ С 08 F 214/26. Способ получения перфторуглеродного полимера, содержащего сульфокислотные группы.
10. Pat. 4329435 US, US Cl 521/38. Novel fluorinated copolymer with tridihydrofuorosulfonul fluoride pendant groups and preparation thereof.
11. Pat. 4330654 US, US Cl 526/243. Novel polymers having acid functionality.
12. Pat. 4536352 US, US Cl 260/543F. Perfluoro vinyl ethers.
13. Пат. 2412208 РФ, МПК С 08 F 214/26. Способ получения перфторированного сополимера с сульфогруппами.

Гетерогенное допирование сульфидпроводящего $BaSm_2S_4$ полупроводниковым дисульфидом циркония

Пентин М. А.^a, Пинаева Е. А.^b, Четвертных Ю. А.^c

аспирант кафедры неорганической и физической химии^a

студент 4 курса института химии и экологии^b

студент 3 курса института химии и экологии^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a,b,c}

E-mail: maksimpentin@gmail.com^{a,b,c}

Аннотация: Использование сульфидпроводящих электролитов $MeLn_2S_4$ (Me – ЩЗМ, Ln – РЗМ) и фаз на их основе в составе твердотельных электрохимических устройств затруднено из-за их относительно невысокой электропроводности в рабочем температурном интервале. Настоящая работа посвящена изучению возможности увеличения проводимости твердого сульфидпроводящего электролита $BaSm_2S_4$ путём гетерогенного допирования полупроводниковым дисульфидом циркония. Выбран режим синтеза тиосамарата бария и дисульфида циркония, керамическим методом из оксидной шихты получены сульфидные полупродукты $BaSm_2S_4$ и ZrS_2 и композиционная смесь $(100 - x) BaSm_2S_4 - x ZrS_2$, где $x = 0, 2, 5, 10$ и 15 мол.%.

Методом электронного микрозондового анализа определена полнота сульфидизации продуктов в результате выбранного режима синтеза. Аттестация сульфидных прекурсоров и целевого продукта – композитной смеси – методами РФА и сканирующей электронной микроскопии показала наличие нового соединения, ионного проводника $BaZrS_3$, локализуемого на границах раздела фаз.

Электролитический температурный интервал (583-723 К), определённый методом высокочастотной кондуктометрии, входит в интервал температурной устойчивости образцов, определённый методами ТГА и ДТА на воздухе.

Обнаружено, что электропроводность исследуемых композиционных смесей выше электропроводности базисного сульфидпроводящего тиосамарата бария на 1-1,5 порядка величины, что соответствует достижению поставленной цели.

Предложен вариант объяснения достигнутого эффекта, а также рекомендации к использованию полученного композитного материала.

Ключевые слова: базисная соль $BaSm_2S_4$, дисульфид циркония, гетерогенные системы, термическая устойчивость, высокочастотная кондуктометрия.

Введение. $BaSm_2S_4$, кристаллизующийся в решётке типа $CaFe_2O_4$, относится к классу тиолантаноидатов щелочноземельных металлов ($MeLn_2S_4$), способных образовывать достаточно протяжённые фазы, растворяя бинарные сульфиды MeS и Ln_2S_3 [Flahaut J., Laruelle P., p. 209]. Значительная ионная составляющая связи и особенности кристаллической решётки позволяют как стехиометрическому тиосамарату бария, так и фазам на его основе, выступать в роли ионных солей, проводимость которых обеспечивают ионы серы [Kalinina L. A., 2008, с. 107; Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В., с. 276]. $BaSm_2S_4$ относится к среднетемпературным твёрдым электролитам, проводимость в которых в электролитическом интервале температур относительно невысока: – 10^{-10}

$6 \cdot 10^{-5}$ см/см [Калинина Л. А., 2009, с. 722]. Невысокая электропроводность ограничивает применение этого ионного проводника в различных электрохимических устройствах. Для увеличения электропроводности ионную соль тиосамарат бария допировали полупроводниковым дисульфидом циркония. Сведения об образовании твёрдых растворов ZrS_2 в $BaSm_2S_4$ в литературе отсутствуют. В образующейся гетерогенной системе «базисный ионный сульфид – полупроводниковый допант» по аналогии с подобными кислородными композиционными системами может резко возрасти электропроводность за счёт появления смешанной ионно-электронной проводимости на границах раздела фаз [Нейман А. Я., с. 999].

Цель исследования. Целью настоящей работы является повышение электропроводности сульфидпроводящего твёрдого электролита $BaSm_2S_4$ путём гетерогенного допирования полупроводниковым дисульфидом циркония.

Задачи исследования. Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- выбрать режим синтеза и синтезировать базисную соль $BaSm_2S_4$ и полупроводниковый допант ZrS_2 ;
- получить композиционные смеси с различным содержанием допанта;
- оценить полноту сульфидизации;
- аттестовать сульфидные полупроводники и композиционную смесь с позиции структуры и морфологии;
- определить термическую устойчивость полученного сульфидного материала;
- определить температурный электролитический интервал;
- изучить температурную и концентрационную зависимость электропроводности.

Методы исследования. Тиосамарат бария получали керамическим методом путём смешения и растирания в агатовой ступке рассчитанных количеств предварительно прокаленных порошков карбоната бария (ч.д.а.) и оксида самария (х.ч.) с последующим сульфидированием оксидной смеси в потоке аргона

с сероуглеродом при температуре 1323 К в течение восьми часов [Кошурникова Е. В. с. 858]. Дисульфид циркония получали сульфидированием обезвоженного порошка диоксида циркония (ч.д.а.) в потоке аргона с сероуглеродом при 1573 К в течение десяти часов. Гетерогенную систему $(100-x) \text{BaSm}_2\text{S}_4 - x \text{ZrS}_2$ получали из таблетированных смесей сульфидных прекурсоров путём семичасового отжига при 1273К в инертной атмосфере с добавлением сероуглерода для подавления десульфидизации. Полноту сульфидизации определяли методом ЭМЗА на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LV (Япония). Этот же прибор использовали для исследования морфологии сульфидных образцов. Образцы сульфидных полупродуктов и конечные сульфидные материалы аттестовали при помощи порошкового РФА на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) (излучение Cu-K_α), в интервале углов $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом 0.02° , временем экспозиции 0.6 с, при вращении образца 60 об/мин. Температурную устойчивость полученных композитов исследовали на дериватографе DTG-60 (Япония) в тиглях из оксида алюминия на воздухе. Общую электропроводность образцов измеряли двухэлектродным методом с блокирующими графитовыми электродами на фиксированной частоте 100 кГц в температурном интервале 445-667 К (измеритель иммитанса E7-20, Беларусь).

Результаты исследований, их обсуждение. Исследования синтезированных сульфидных полупродуктов и целевого продукта методом электронно-микронного анализа (ЭМЗА) показало, что сульфидизация прошла полностью (Рис.1).

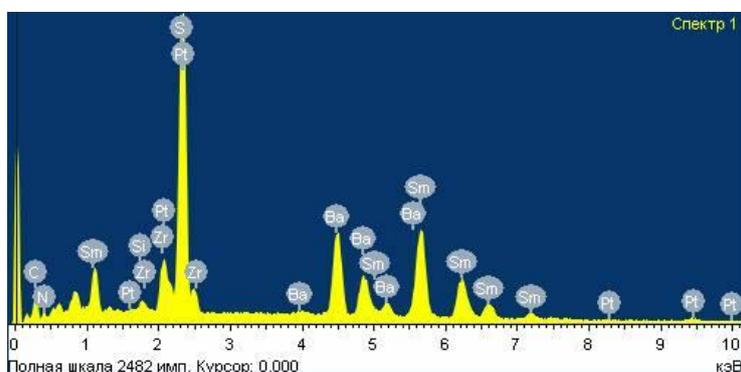


Рисунок 1. Результаты ЭМЗА композиционного материала 90 мол.% $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - 10$ мол.% ZrS_2

Морфологию гетерогенных смесей исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (Рис.2).

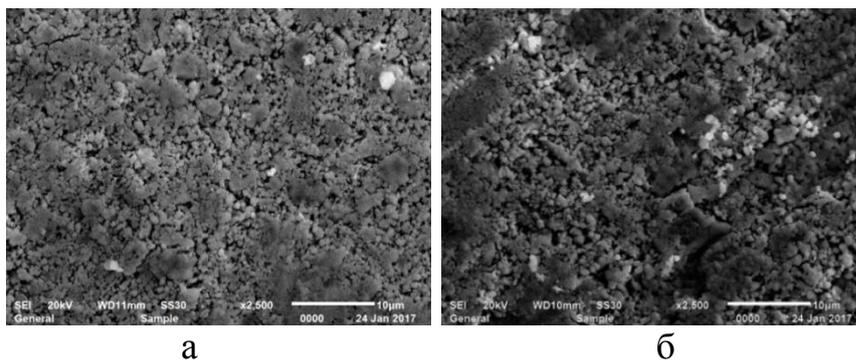


Рисунок 2. Микрофотографии композитов $BaSm_2S_4(A) - ZrS_2(B)$ при 2500х-кратном увеличении: а – 95А – 5В; б – 90А – 10В.

После спекания поверхность композитов характеризуется неоднородным распределением частиц. Наблюдаются мелкие частицы (порядка 1 мкм) слегка вытянутой формы и более крупные агломераты (порядка 2-10 мкм) неправильной формы. Результаты косвенно свидетельствуют о гетерофазности объектов.

Рентгенограммы образцов тиосамарата бария, допированных дисульфидом циркония, содержат рефлексы базисной соли $BaSm_2S_4$, взятой в большом избытке, рефлексы непрореагировавшего сульфида самария, следы сульфида бария. Рефлексы допанта ZrS_2 отсутствуют. Однако присутствуют рефлексы новых сульфидных фаз: $BaSiS_4$ и $BaZrS_3$. Появление тиосиликата бария в синтезированных гетерогенных смесях возможно в результате взаимодействия исходной шихты с материалом реактора (кварц). Наличие в целевом продукте тиоцирконата бария можно объяснить взаимодействием сульфида бария с дисульфидом циркония на поверхности раздела фаз с образованием тиоцирконата бария (структура перовскита), который известен как твёрдый сульфидпроводящий электролит [Калинина Л. А., 1976, с. 156]. Образование высокопроводящего слоя $BaZrS_3$ на поверхности раздела фаз может служить причиной увеличения электропроводности в гетерогенной смеси $BaSm_2S_4 - ZrS_2$ (Рис.3).

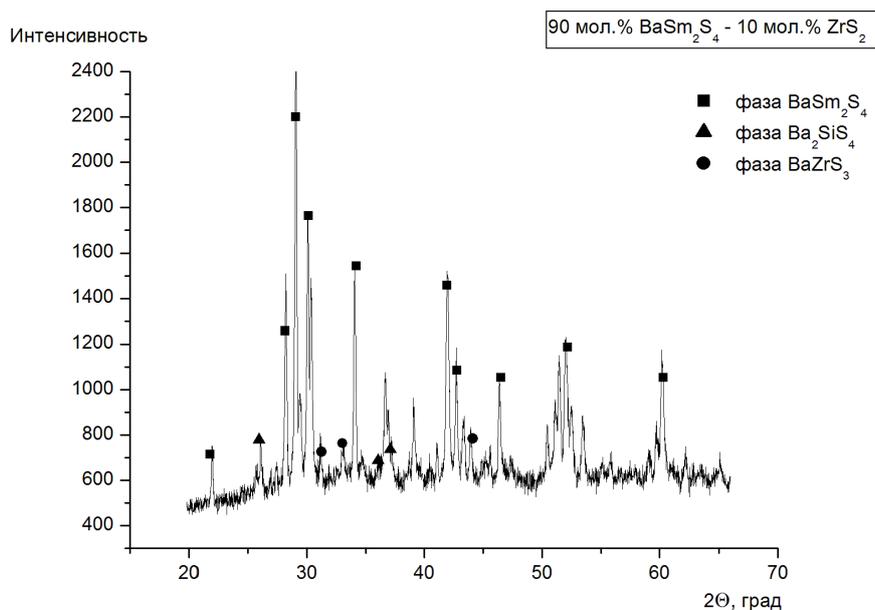
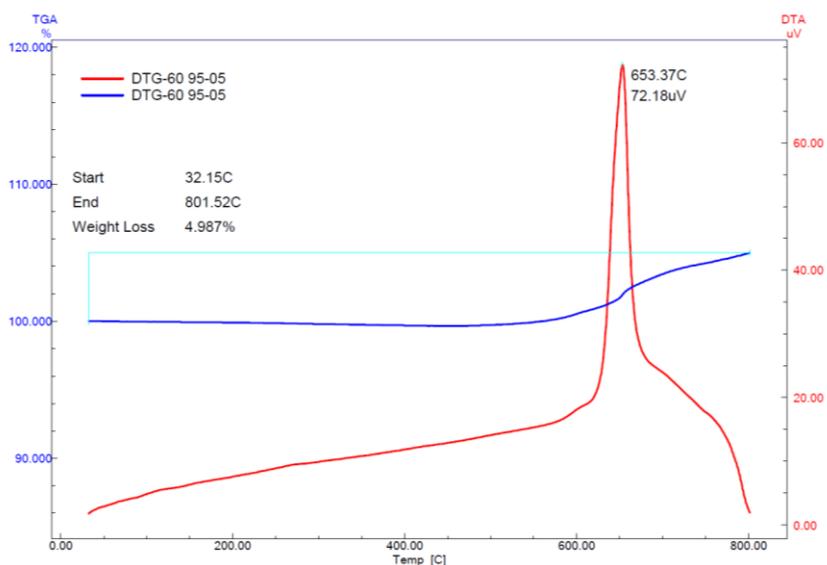


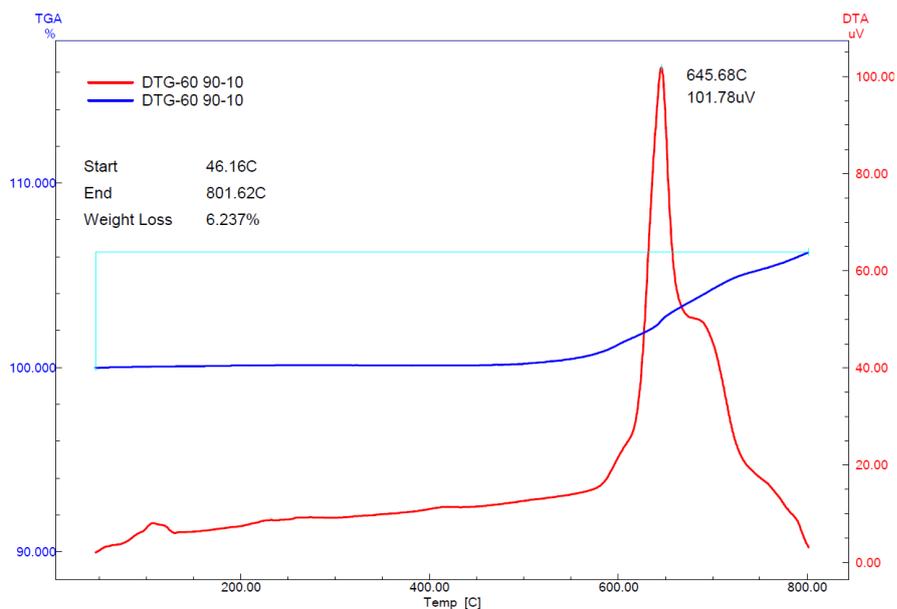
Рисунок 3. Рентгенограмма композиционного материала 90 мол.% BaSm₂S₄ – 10 мол.% ZrS₂.

Интервал температурной устойчивости полученных сульфидных смесей определяли термогравиметрическим методом с привлечением дифференциально-термического анализа.

Согласно данным ДТА и ТГА гетерогенные сульфидные смеси устойчивы на воздухе до 823 К. Дальнейшее повышение температуры приводит к окислению фаз (Рис. 4).



а



б

Рисунок 4. ТГА и ДТА кривые композитов BaSm_2S_4 (A) – ZrS_2 (B):
а – 95 А – 5 В; б – 90 А – 10 В.

Температурные зависимости электропроводности образцов, синтезированных керамическим методом, содержат изломы при 563-583 К, что можно объяснить изменением соотношения вкладов проводимости.

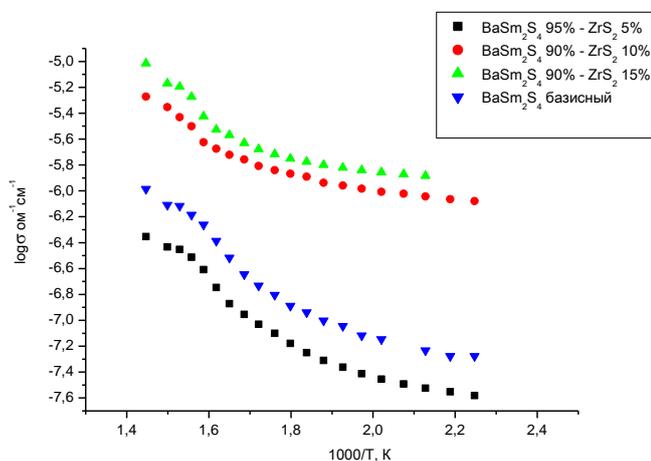


Рисунок 5. Температурные зависимости электропроводности системы (100-х) мол.% BaSm_2S_4 – х мол. % ZrS_2 .

Керамическая технология получения образцов BaSm_2S_4 – ZrS_2 приводит к получению более крупного зерна материала и, как следствие, к увеличению вклада межзеренного сопротивления при температурах ниже 563-583 К. Таким образом, электролитическим рабочим температурным интервалом можно счи-

тать 583-723 К. Энергии активации, рассчитанные для высокотемпературного интервала с учетом уравнения Аррениуса соответствуют энергии активации известных сульфидионных проводников, включая базисный тиосамарат бария [Чеботин В. Н., Федотов В. Н., Перфильев М. В., с. 312; Изучение электрофизических свойств твердых электролитов на основе BaSm_2S_4 , с. 722].

Судя по данным Рис. 5 добавление до 15 мол.% дисульфида циркония в керамический тиосамарат бария увеличивает электропроводность композита на 1-1,5 порядка величины в среднетемпературном интервале 580-720 К. Полученный композиционный эффект можно связать с образованием высокопроводящего BaZrS_2 и локализацией его на границе раздела фаз.

Полученные результаты позволяют рекомендовать композиты $(100-x)\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x\text{ZrS}_2$ (где $x = 0 - 15$ мол.%) в составе электрохимического сенсора для определения серосодержащих газов.

Выводы. В процессе работы были проведены операции и получены следующие результаты:

1. выбран режим синтеза и синтезированы керамическим методом базисный тиосамарат бария и допант дисульфид циркония;
2. получены композиционные смеси $(100-x)\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x\text{ZrS}_2$, где $x = 0, 2, 5, 10, 15$ мол.%;
3. методом электронного микронзондового анализа определено, что исходная кислородная шихта сульфидирована полностью;
4. аттестация сульфидных полупродуктов и гетерогенных смесей методами РФА и сканирующей электронной микроскопии показала наличие нового соединения – тиоцирконата бария, локализующегося на границах раздела фаз;
5. методами ТГА и ДТА показано, что полученные сульфидные смеси термически устойчивы на воздухе до 823 К, после чего происходит окисление фаз;

6. при помощи высокочастотной кондуктометрии определён электролитический температурный интервал (583-723 K) для всех исследованных образцов, полученных керамическим методом;
7. температурная зависимость электропроводности для образцов с различным содержанием допанта показала, что электропроводность исследуемых композиционных смесей выше электропроводности базисного сульфидпроводящего твёрдого электролита на 1-1,5 порядка величины и возрастает с увеличением количества вводимого допанта ZrS_2 . Этот эффект предположительно связан с локализацией на межфазных границах высокопроводящего тиоцирконата бария.

Приведенные исследования позволяют рекомендовать композиционную смесь $(100-x) BaSm_2S_4 - x ZrS_2$ (где $x = 0 - 15$ мол.%) в качестве мембраны в электрохимическом сенсоре на серосодержащие газы.

Работа выполнена при поддержке ГЗ № 1.4539 201718.9.

Библиографический список

1. Flahaut J., Laruelle P. Progress in science and Technology of the rare earths // Oxford: Pergamon Press. 1968. Т. 3. P. 209-283.
2. Kalinina L. A. Sulphur conductive solid electrolytes in $MeS-Ln_2S_3$ systems // Current Applied Physics. 2008. Vol. 8. N. 1. P. 107.
3. Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела: в 2 т., СПб.: Изд-во СПбГУ. 2010. Т. 2. 276 с.
4. Калинина Л. А. Изучение электрофизических свойств твердых электролитов на основе $BaSm_2S_4$ // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 6. С. 722.
5. Нейман А. Я. Природа и механизм ионного переноса в вольфраматах $Me^{2+}\{WO_4\}$ (Ca, Sr, Ba) и $Me\{WO_4\}^{3+}$ (Al, Sc, In) по данным метода Тубандта // *Электрохимия*. 2013. Т. 49. № 7. С. 999.
6. Кошурникова Е. В. Синтез, структура и физико-химические свойства сульфидной керамики $CaY_2S_4 - Yb_2S_3$ // *Электрохимия*. 2013. Т. 49. №8. С. 858.
7. Калинина Л. А. Исследование тройной системы $BaS-ZrS_2$ с предполагаемой сульфидионной проводимостью: диссертация. ... канд. хим. наук: 02.00.01, М. : МГУ. 1976. 152 с.
8. Чеботин В. Н., Федотов В. Н., Перфильев М. В. *Электрохимия твердых электролитов*. М. : «Химия», 1978. 312 с.

Применение полимеров в производстве удобрений продолжительного действия

Питиримова Е. А.^a, Вершинина Н. Н.^b, Бурков А. А.^c

магистрант II курса кафедры химии и технологии переработки полимеров^a
студент IV курса кафедры химии и технологии переработки полимеров^b
доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров, канд. хим. наук^c
ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет, г. Киров, Россия^{a, b, c}
E-mail: pitirimova.elena@yandex.ru^a, Natal.ver@yandex.ru^b, aa_burkov@vyatsu^c

Аннотация: После внесения традиционных удобрений почва пересыщается солями, что вызывает у растений стресс. При этом питательные вещества усваиваются только на 30-40%, остальная часть вымывается, загрязняя окружающую среду. При использовании удобрений продолжительного действия элементы питания высвобождаются постепенно и равномерно. В работе предложено использование в качестве оболочки гранул удобрений биоразрушаемого полимера молочной кислоты. Слой биополимера обеспечивает равномерную диффузию минералов в почву по мере распада полимерной оболочки в грунте. Экспериментальным путем подобраны оптимальные параметры процесса капсулирования: тип растворителя, концентрация полимера, требуемое количество слоев полимера на грануле удобрения. Показана возможность регулирования скорости высвобождения удобрения из капсулы путем варьирования толщины полимерного покрытия, а также скорости удаления растворителя.

Ключевые слова: удобрения продолжительного действия, капсулирование, биоразрушаемые полимеры.

Введение. При внедрении современных инновационных систем земледелия производители все чаще прибегают к использованию так называемых удобрений продолжительного действия. Объемы мирового рынка таких удобрений в ближайшем будущем достигнут отметки в 20 млрд. долларов США. При этом средний ежегодный рост составляет около 7%. Высокая эффективность, легкость в применении и снижение затрат на внесение в почву позволяют развивать и поддерживать рынок удобрений длительного действия на высоком уровне. Проблема повышения плодородия почв, увеличения урожайности и повышения качества сельскохозяйственной продукции также решается при использовании удобрений продолжительного действия. Использование таких удобрений позволяет поддерживать уровень необходимых питательных веществ в течение всего срока роста и развития растения [Gabrys T., Fryczkowska B., p. 2].

Капсулированные удобрения длительного действия – это удобрения, в которых высвобождение минеральных питательных элементов, собранных в грануле (капсуле), происходит равномерно под действием воды и тепла благодаря специальной водопроницаемой оболочке, покрывающей гранулу такого удоб-

рения. Такая капсула содержит минеральные элементы – К, N, P, Fe, Mg, Mn, B, Cu, Zn в необходимых для конкретного растения соотношениях.

Основным принципом создания удобрений пролонгированного действия в виде капсул является покрытие традиционных растворимых форм удобрений специальной защитной пленкой на основе различных органических (термопласты, эластомерные композиции) и неорганических (сера, парафины) веществ. Такие пленки дают возможность контролировать проникновение воды внутрь гранулы, а также скорость растворения минеральных компонентов удобрения [Boyandin A. N., p. 6746].

Цель данной работы – исследование возможности использования в производстве удобрений длительного действия биоразрушаемых полимеров.

В работе использовали широко применяемое удобрение NPKS 21:10:10:2 – комплексное, твердое, сложное гранулированное удобрение. В качестве биоразрушаемого полимера использовали полилактид (ПЛА) марки «Ingeo Biopolymer 4043D» с плотностью 1,2 г/см³ производства компании «NatureWorks» (США).

Полилактид (полимолочная кислота, ПМК, ПЛА) – это продукт конденсации молочной кислоты, относится к линейным алифатическим полиэфирам. Его мономер – молочную кислоту - производят бактерии. Такой процесс дешевле традиционного, так как бактерии синтезируют молочную кислоту из доступных сахаров в относительно несложном технологическом процессе. ПЛА полностью биоразлагается под воздействием факторов окружающей среды, разложение происходит в два этапа: сначала происходит гидролитический распад макромолекул до молочной кислоты, а затем мономеры и олигомеры перерабатываются в органические соединения (кислоты, спирты), которые впоследствии превращаются в углекислый газ и воду. Изделия из ПЛА при компостировании полностью разлагаются за период 20-90 дней. Поэтому применение полилактида в области производства капсулированных удобрений исследуется довольно интенсивно [Chen L., Xie Z., p. 342].

Методы исследования. Для получения раствора ПЛА использовали мети-

лен хлористый, в котором полимер растворялся в течение одного дня до однородной массы.

В процессе эксперимента были приготовлены растворы с различными соотношениями ингредиентов. При использовании 3% по массе ПЛА получился раствор, который требовал нанесения большого количества слоев для образования нужного покрытия. Было решено использовать 5% полимера, так как при добавлении большего количества ПЛА (7 и 10%) получаемый раствор оставлял большие дефекты при нанесении слоев.

Нанесение полимерной оболочки осуществляли путем окунания гранул удобрения в получившийся раствор. Далее гранулы подвергались сушке на вибросите при нормальных условиях под вытяжкой до полного удаления растворителя.

Результаты исследований. Навески исходного удобрения, не покрытого полимерной пленкой, и капсулированных гранул помещаются в колбы, заполненные проточной водой. При этом простые удобрения растворились в течение 2...5 минут, что представлено на Рис. 1.



Рисунок 1. Процесс растворения исходного удобрения (слева – в начальный момент, справа – через 3 минуты после выдержки в воде).

В течение 6 недель происходило визуальное наблюдения за процессом растворения покрытых пленкой ПЛА образцов. Капсулированные удобрения все это время были заключены в оболочку, внешний вид образцов представлен на Рис. 2.

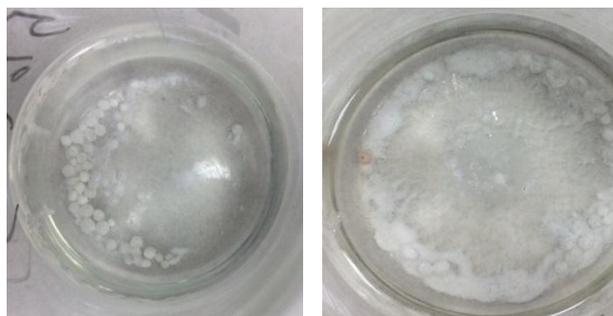


Рисунок 2. Внешний вид образцов с покрытием (слева – гранулы, покрытые в 3 слоя, справа – в 1 слой).

Капсулированные таким способом удобрения не растворяются в воде, в отличие от исходных минералов. При внесении в почву за счет постепенного разрушения оболочки из ПЛА происходит высвобождение минеральных веществ и диффузия их в почву.

Выводы. Таким образом, исследована возможность применения ПЛА в качестве полимерного покрытия для создания удобрений пролонгированного действия. При этом варьируя количество слоев полимера (толщину полимерного покрытия) и скорость удаления растворителя (структуру покрытия), можно регулировать скорость высвобождения удобрения из капсулы, обеспечив равномерное поступление элементов питания для лучшего роста и развития конкретной сельскохозяйственной культуры.

Библиографический список

1. Gabrys T., Fryczkowska B. Preparing and using cellulose granules as biodegradable and long-lasting carriers for artificial fertilizers // Journal of Ecological Engineering. Volume 19. Issue 4. 2018. P. 111-122.
2. Boyandin A. N. Constructing slow-release formulations of ammonium nitrate fertilizer based on degradable poly(3-hydroxybutyrate) / A. N. Boyandin, E. A. Kazantseva, D. E. Varygina, T. G. Volova // Journal of Agricultural and Food Chemistry. Volume 65. Issue 32. 2017. 16 August. P. 6745-6752.
3. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(l-lactide) / L. Chen, Z. Xie, X. Zhuang, X. Chen, X. Jing // Carbohydrate Polymers. Volume 72. Issue 2. 2008. 5 May. P. 342-348.

Изучение влияния промывки на электрохромные свойства композитных плёнок PVC-Ni(OH)₂

Поторочина О. А.^a, Коток В. А.^b, Коваленко В. Л.^c

магистрант кафедры технологии неорганических веществ
и электрохимических производств^a,

научный сотрудник центра компетенций экологические системы и комплексы^b,

научный сотрудник центра компетенций экологические системы и комплексы^c

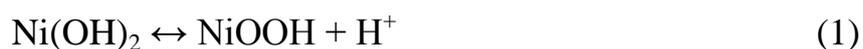
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a,b,c}

Аннотация: Катодным темплатным синтезом были нанесены композитные плёнки PVC-Ni(OH)₂ на стекла с электропроводным слоем оксида олова, допированого фтором (FTO стекло). Нанесение осуществлялось при плотности тока 0,1 мА/см² в течение одинакового времени из раствора, содержавшего 5% поливинилового спирта и 0,01 М нитрата никеля. Далее все плёнки промывались в дистиллированной воде. Промывка осуществлялась выдерживанием электродов в неподвижном состоянии разное время: 1, 2 и 5 минут для удаления лишнего электролита, содержащего водорастворимый полимер. В результате было показано, что увеличение времени промывки от 1 до 2 минут приводит к улучшению электрохромных и электрохимических свойств, а оптимум времени промывки лежит в интервале от 2 до 5 минут. Такое влияние процесса промывки объясняется тем, что недостаточная промывка ведет к формированию толстой плёнки поливинилового спирта во время сушки. В дальнейшем эта плёнка препятствует прохождению процессов во время затемнения-осветления электрохрома.

Ключевые слова: электрохромизм, гидроксид никеля, Ni(OH)₂, поливиниловый спирт

Введение. Современным вектором развития стран является использование технологий, обеспечивающих сокращение потребления электроэнергии за счет внедрения специальных алгоритмов работы. Одной из таких технологий является сочетание традиционного устройства, компьютера, с программой и датчиками. Такие устройства называются «умными». К ним относятся «умные окна», позволяющие экономить электрическую энергию на кондиционирование до 49%, уменьшать нагрузку на электрические сети в «пиковые» периоды на 16%, а также снижать затраты на освещение на 51% [Kotok V. A., p. 772-777]. «Умные окна», реализуемые на основе специальных систем и материалов, могут обеспечивать изменение освещения за счет изменения светопропускания.

Одной из систем, которые могут быть использованы в «умных окнах», являются оксидно-гидроксидные соединения никеля. Так Ni(OH)₂ в виде тонкой плёнки прозрачный, а при окислении анодным током меняет цвет до темно-коричневого и состав к NiOOH – реакция (1).



Оптимизации одного из методов нанесения посвящена тема данной работы.

Цель исследования. Изучить влияние времени промывки электродов на электрохромные и электрохимические свойства композитных плёнок ПВС-Ni(OH)₂ нанесённых на стекла с электропроводным слоем оксида олова, допированного фтором (FTO стекло).

Задачи исследования. Экспериментально определить оптимальный интервал продолжительности промывки, при котором не происходит ухудшение электрохромных и электрохимических свойств нанесённых композитных плёнок.

Методы исследования. Одним из методов нанесения электрохромных плёнок на основе Ni(OH)₂ является электрохимический метод, основанный на катодном осаждении из раствора, содержащего темплат. В качестве темплата использовался поливиниловый спирт. Осаждение вели одинаковое время на FTO стекло, при плотности тока 0,1 мА/см² [Effect of deposition time on properties of electrochromic nickel hydroxide films prepared by cathodic template synthesis, p. 775]. Предварительная промывка стекла осуществлялась кашицей Na₂CO₃, водой и этиловым спиртом. Поскольку раствор обладает высокой вязкостью и содержит темплат, который при высыхании может формировать плохопроницаемую диэлектрическую плёнку, было решено выяснить, как время промывки будет влиять на электрохимические и оптические характеристики. Поэтому три плёнки, полученные в одинаковых условиях, выдерживали в дистиллированной воде при 30 °С 1, 2 и 5 минут.

Результаты исследований, их обсуждение. На Рис. 1-6 показаны результаты для плёнок, полученных в одинаковых условиях, которые выдерживали в дистиллированной воде разное время. На Рис. 2б показан электрод в затемненном и осветленном (прозрачном состоянии) плёнки, промытой в воде 1 мин.

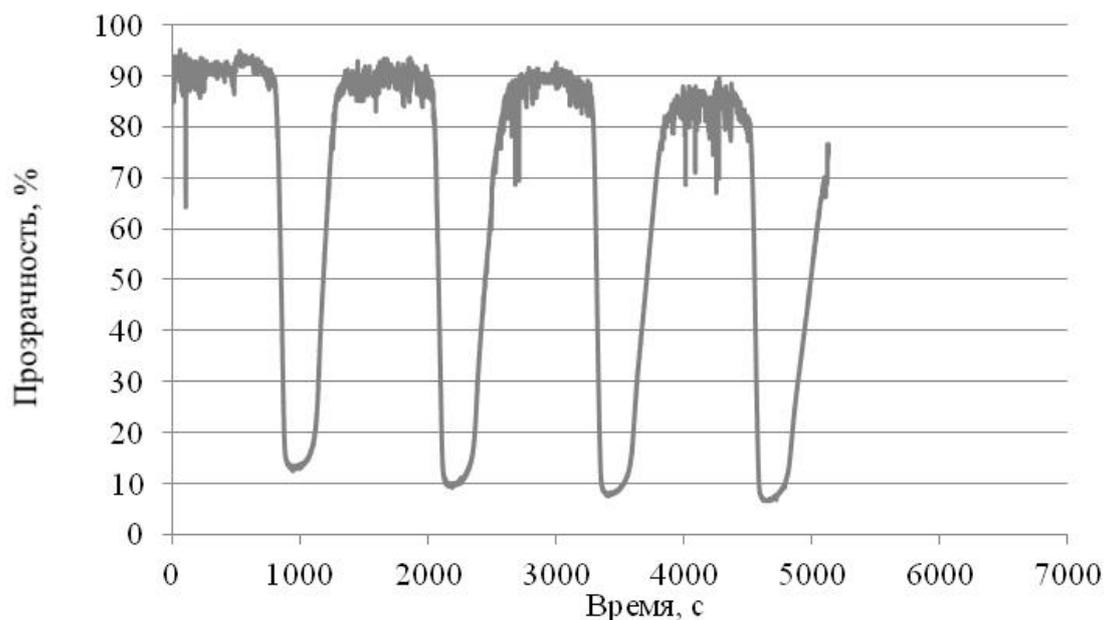


Рисунок 1. Изменение прозрачности при циклировании образца, промытого в дистиллированной воде с температурой 30 °С 1 мин.

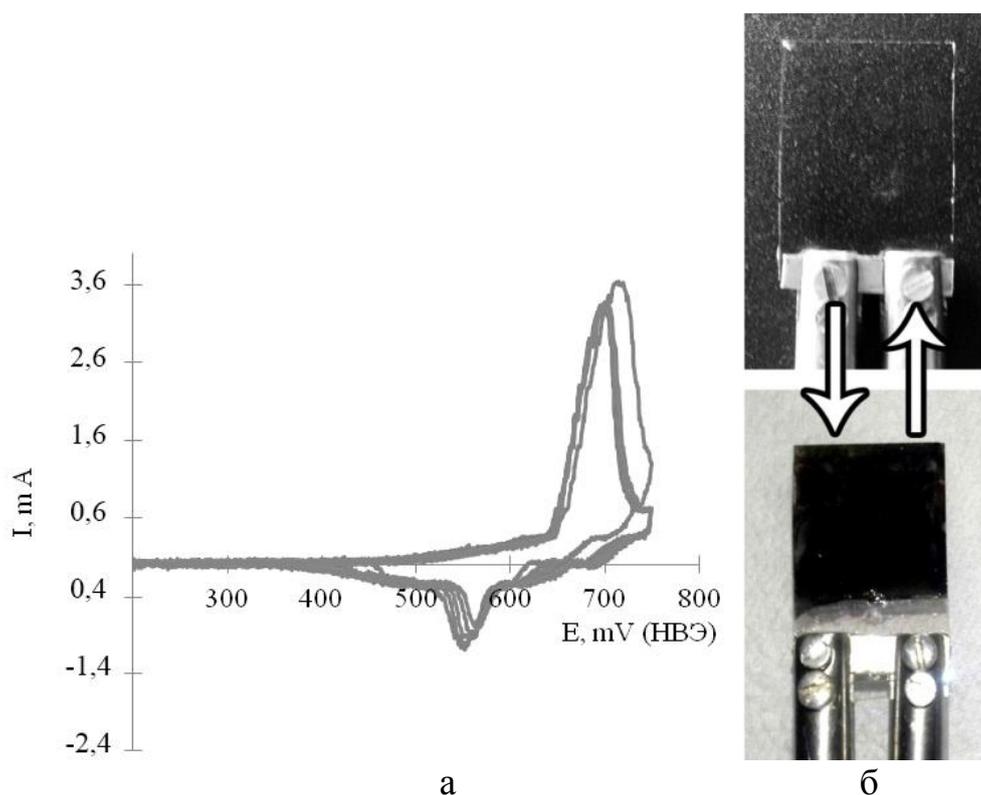


Рисунок 2. Электрохимические характеристики образца, промытого в дистиллированной воде с температурой 30 °С 1 мин: а – циклическая вольтамперная кривая; б – изменение прозрачности образца, начальное состояние и после затемнения (соответственно верхний и нижний рисунки).

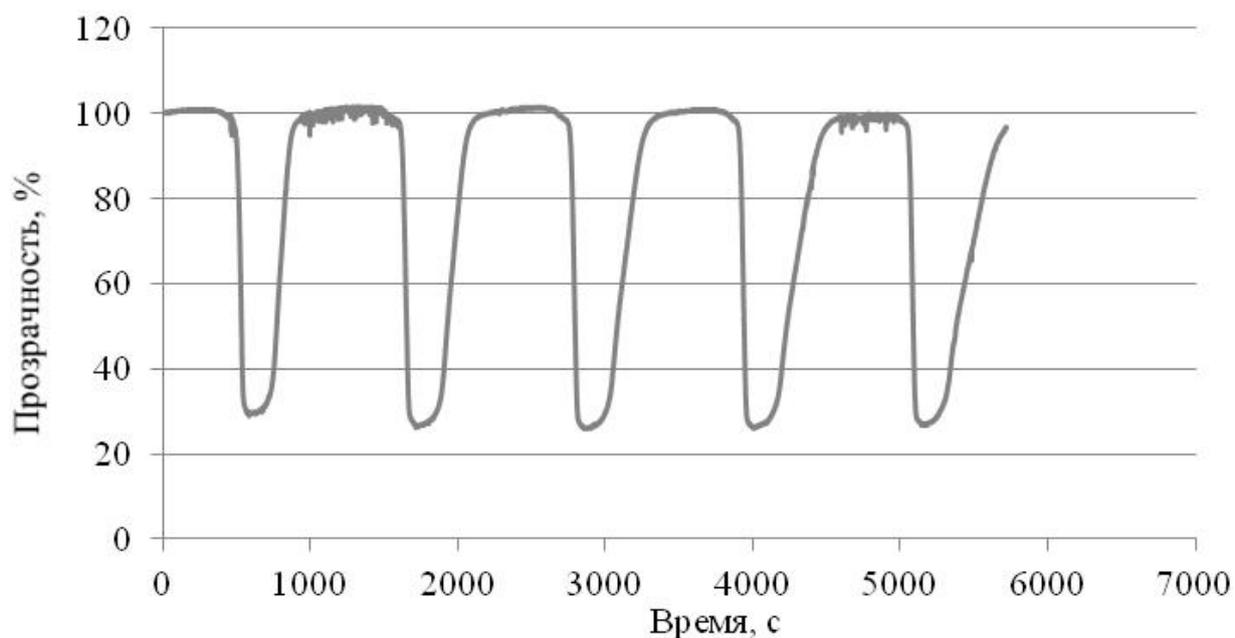


Рисунок 3. Изменение прозрачности при циклировании образца, промытого в дистиллированной воде с температурой 30 °С 2 мин.

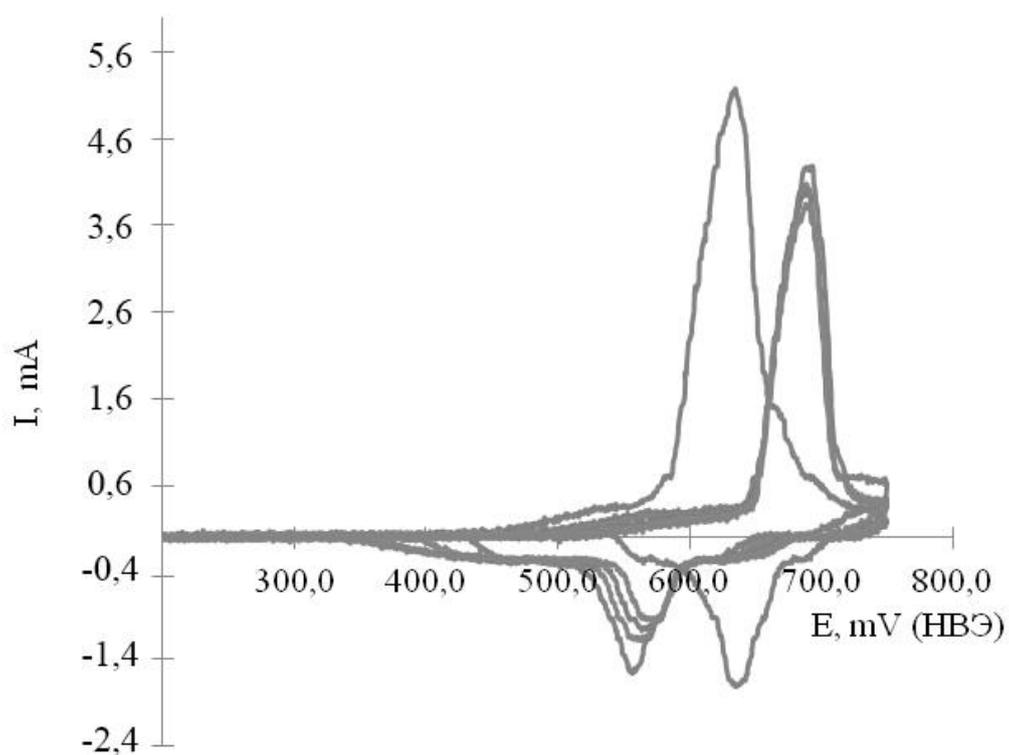


Рисунок 4. Циклическая вольтамперная кривая для образца, промытого в дистиллированной воде с температурой 30 °С 2 мин.

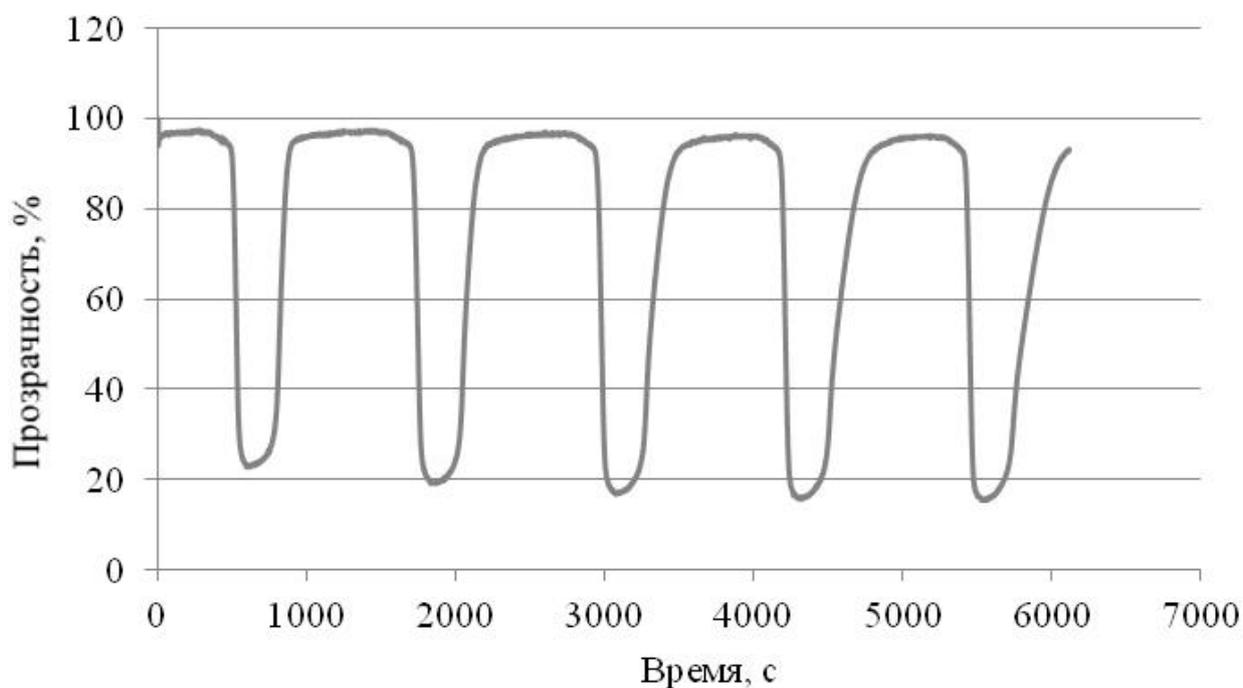


Рисунок 5. Изменение прозрачности при циклировании образца, промытого в дистиллированной воде с температурой 30 °С 5 мин.

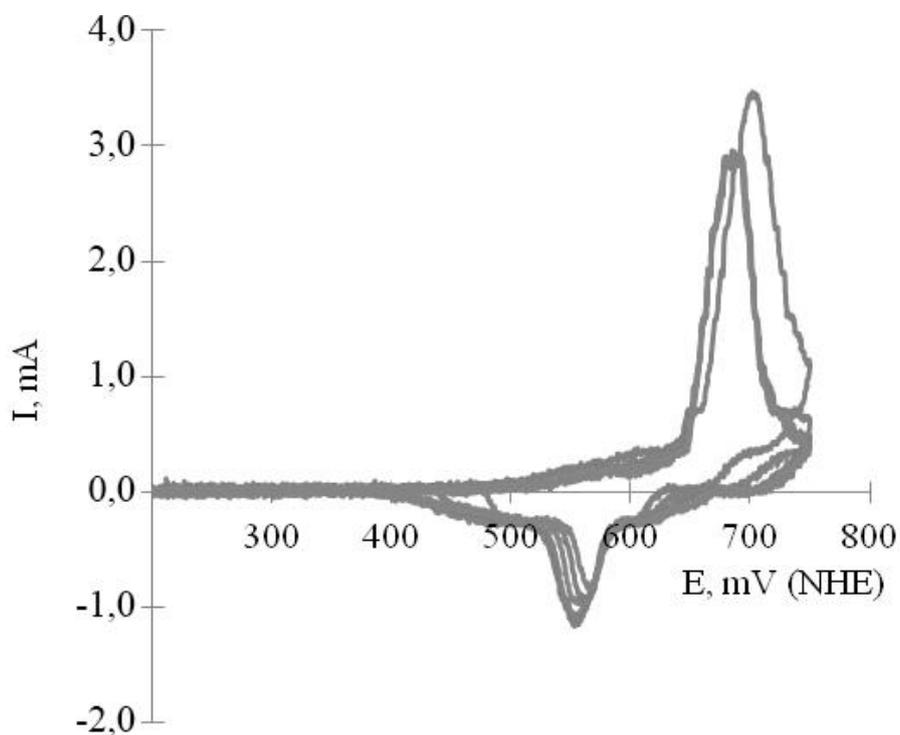


Рисунок 6. Циклическая вольтамперная кривая для образца, промытого в дистиллированной воде с температурой 30 °С 5 мин.

Сравнительный анализ полученных оптических характеристик (Рис. 1, 3, 5) показал, что наихудшие характеристики имела плёнка, которую

промывали в воде 1 минуту – низкая начальная прозрачность ($\approx 90\%$) и малые токи пиков на катодной части кривой $\approx 0,8$ мА (Рис. 2).

Плѐнка, которую промывали 2 минуты, имела лучшие характеристики: начальная прозрачность около 100% и высокие катодные пики $\approx 1,4$ мА (Рис. 4). Глубина затемнения (разница в осветленном и затемненном состоянии) составляла около 70% , в то время как у предыдущей эта величина была около 78% .

Третья плѐнка, которую промывали 5 минут, показала средние характеристики: начальную прозрачность 98% , глубину затемнения порядка 78% . При этом средний ток катодного пика был равен $1,1$ мА.

Выводы. Таким образом, с точки зрения потребительских свойств (хорошая начальная прозрачность и высокий катодный ток) наилучшей была плѐнка, полученная промыванием в течение 2 минут. Эта плѐнка обладала также высокой стабильностью оптической характеристики – возврат после затемнения в начальное состояние. Чуть хуже была плѐнка, которую промывали 5 минут. Очевидно, что оптимум длительности операции промывания лежит в интервале 2-5 минут.

Библиографический список

1. Kotok V. A. Soft Electrochemical Etching of FTO-Coated Glass for Use in $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Based Electrochromic Devices // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2017. Vol. 6. Issue 12. С. 772-P777.
2. Effect of deposition time on properties of electrochromic nickel hydroxide films prepared by cathodic template synthesis / V. A. Kotok, V. L. Kovalenko, V. A. Solovov, P. V. Kovalenko, B. A. Ananchenko. // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2018. Vol. 13. № 9. С. 3076-3086.

Сорбция катионов тяжёлых металлов из сточной воды модификациями гидролизного лигнина

Тетесова А. А.^a, Фукс С. Л.^b, Хитрин С. В.^c

магистрант кафедры промышленной и прикладной экологии^a

кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной и прикладной экологии^b

доктор химических наук, профессор кафедры промышленной и прикладной экологии^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a,b,c}

E-mail: tetesova96@gmail.com^a, tzb_fuks@vyatsu.ru^b, tzb_khitrin@vyatsu.ru^c

Аннотация: Данная статья посвящена удалению катионов тяжёлых металлов из сточных вод с помощью полифепана и карбонизированного полифепана. Проведены эксперименты по утилизации меди и кадмия из сточной воды, содержащей только эти ионы, а также из сточной воды, содержащей другие загрязнители – катионы цинка и аммония – в различных вариациях. Определено, что карбонизированный полифепан является более эффективным сорбентом ионов тяжёлых металлов, с его помощью можно очистить в 10 раз больший объем воды, содержащей катионы меди. Также выявлены оптимальные условия сорбции меди в присутствии других катионов. Наиболее эффективна очистка, когда в воде присутствует максимальное количество всех трёх катионов. Показана линейная зависимость сорбционной способности препарата полифепана от комплексного показателя, отражающего количество лигнина, целлюлозы и карбонильных групп в сорбенте.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, полифепан, карбонизированный лигнин, сорбция, сточные воды, тяжёлые металлы, комплексный показатель сорбционной способности лигнина.

Введение. В Кировской области с 1976 года работает Биохимический завод, основной продукцией которого в разное время являлись дрожжи, пентозные сахара, фурфурол, тетрагидрофуриловый и этиловый спирты и др. Долгие годы на предприятии в качестве отхода производства образуется гидролизный лигнин (ГЛ) при обработке древесины серной кислотой для отделения целлюлозы и расщепления её на сахара. Отходы ГЛ достаточно однородны по своему химическому составу и строению. Полимерная сшитая структура в сочетании с наличием широкого спектра ионогенных группировок (фенольных и карбоксильных) и полидентантных и монодентантных неионогенных групп (карбонильных и гидроксильных) обуславливает наличие сорбционной способности лигнина к загрязнителям различного рода, в том числе к ионам тяжёлых металлов (ИТМ). На основе ГЛ получают препарат – полифепан (ПФ), который используется в качестве энтеросорбента в медицине. Для его получения ГЛ подвергают химической переработке щёлочью с последующей нейтрализацией ук-

сусной кислотой. Кроме того, одной из форм сорбента на основе ГЛ может быть ПФ карбонизированный (ПФк), который получается при термодеструкции ПФ. Актуальной задачей в настоящее время является очистка сточных вод (СВ) от ИТМ, в частности от меди, цинка и кадмия, присутствие которых в сточных водах – одна из глобальных причин загрязнения окружающей среды.

Цель исследования. Изучение возможности очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов сорбентами из возобновляемого и неиспользуемого растительного сырья на основе гидролизного лигнина – полифепаном и карбонизированным полифепаном.

Задачи исследования. Исходя из цели исследования, можно выделить несколько задач:

- сравнить эффективность сорбции ионов ПФ и ПФк в процессе поглощения ионов меди;
- определить оптимальные условия сорбции ионов меди в присутствии других загрязнителей;
- выявить влияние присутствия в СВ разного количества катионов;
- установить количественную связь характеристик лигниновых препаратов с сорбционной активностью.

Методы исследования. Для получения ПФк была проведена термообработка ПФ в керамической чашке при температуре 200 °С в течение 30 минут. Перед применением полифепанов в качестве адсорбента был проведён анализ поверхности гранул методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для получения количественных результатов эксперимента СВ пропускали через ПФ и ПФк. Приготовленные модели СВ содержали только ионы Cu^{2+} в количестве 5 мг/л, а также ионы Cu^{2+} в сочетании с катионами Zn^{2+} и NH_4^+ в различных вариациях. Очистку воды проводили до концентрации ПДК культурно-бытовое (для меди она равна 1 мг/л). По полученным результатам с помощью специальной программы были составлены матрицы планирования типа 2^2 и 2^3 , рассчитаны уравнения регрессии и показана зависимость концентрации катионов в очищенной СВ от объема пропущенного раствора. Также в статье пред-

ставлены данные по адсорбции катионов Cd^{2+} полифепаном, полученным на предприятии ООО СТИ-МЕД-СОРБ. Определение сорбционной способности (СС) осуществлялось с использованием раствора, содержащего $0,1 \text{ M Cd}^{2+}$, при температуре опытов 23°C .

Результаты исследований, их обсуждение. ПФ, как сорбент ИТМ, практически не изучен, поэтому перед применением его для улавливания катионов определили его структуру. Для анализа морфологии поверхности гранул применялся метод СЭМ. Результаты представлены на Рис. 1.

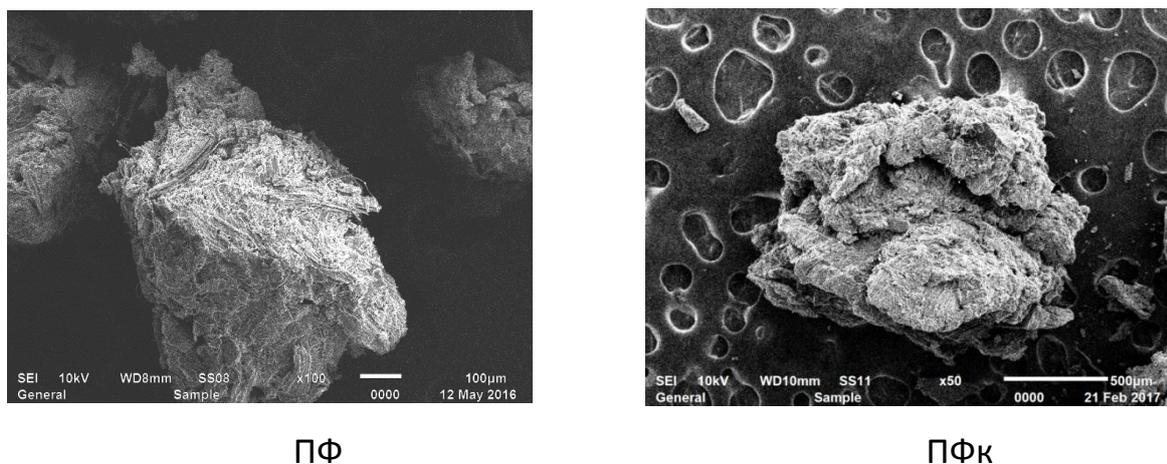


Рисунок 1. Структура ПФ и ПФк.

Из рисунка видно, что ПФ состоит из изолированных волокнистых частей с высокоразвитой поверхностью, представляющих собой агломераты упорядоченных фрагментов остаточных структур древесины с размерами от 100 до 700 мк. Одновременно в нем сохраняются поры, которые являются остатками сосудов древесины. ПФк состоит из более крупных частиц с более рыхлой структурой. У ПФк более высокоразвитая поверхность. Он менее упорядочен и имеет большее количество пор на своей поверхности, к тому же они более мелкие по сравнению с ПФ. Гранулы ПФк в 2 раза больше гранул ПФ, что является следствием процесса уплотнения при карбонизации. Эти различия сказываются на адсорбционной способности веществ. Можно ожидать, что очистка СВ с использованием ПФк будет проходить более эффективно.

Это подтверждено нашими данными, представленными на Рис. 2.

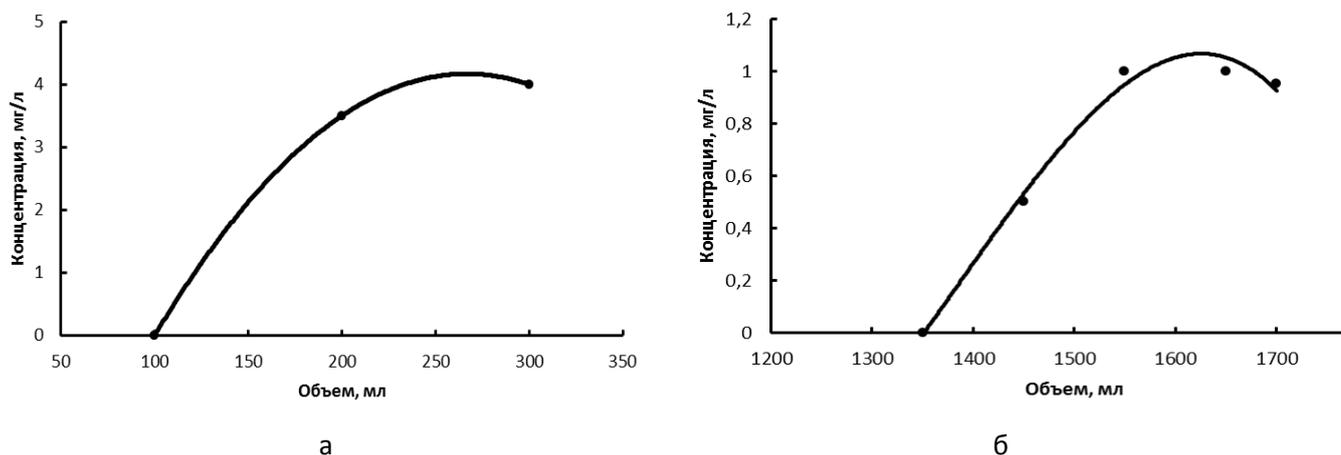


Рисунок 2. Графики зависимости концентрации Cu^{2+} от объема пропущенной воды: а – ПФ; б – ПФк

Видно, что концентрация ионов меди возрастает с увеличением количества пропущенного раствора. ПДК ионов меди при очистке ПФ достигается при 125 мл пропущенного раствора, а при очистке ПФк при 1550 мл. Из данных экспериментов следует, что наиболее выгодным адсорбентом для утилизации меди является ПФк, имеющий более рыхлую структуру и высокую пористость. Вследствие чего поглощательная способность ПФк позволяет очищать от ионов меди большее количество СВ. Сопоставление результатов очистки СВ, содержащей только ионы Cu^{2+} , с помощью ПФ и ПФк показало, что для очистки одинакового объема СВ с постоянной концентрацией ионов меди ПФ требуется практически в 10 раз больше. Таким образом, карбонизация ПФ является эффективным приёмом модификации сорбента.

Для более полного анализа сорбционных свойств полифепана были проведены эксперименты по утилизации ионов Cu^{2+} из сточных вод, содержащих другие ионы – Zn^{2+} , NH_4^+ в различных вариациях. Все исследуемые растворы представлены в Табл. 1. За минимальную концентрацию ионов в сточной воде (–) было принято $2\text{ПДК}_{\text{к.б.}}$ для Cu^{2+} , Zn^{2+} и $0\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$ для NH_4^+ ; за максимальную концентрацию (+) – $10\text{ПДК}_{\text{к.б.}}$ для Cu^{2+} , Zn^{2+} и $5\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$ для NH_4^+ . Таким образом, опыт с факторами эксперимента «– – +» означает, что модель сточной воды содержала $2\text{ПДК}_{\text{к.б.}}$ ионов Cu^{2+} , $2\text{ПДК}_{\text{к.б.}}$ ионов Zn^{2+} и $5\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$ ионов NH_4^+ . Средняя концентрация ионов в сточной воде (0) равнялась $6\text{ПДК}_{\text{к.б.}}$ для Cu^{2+} , Zn^{2+} и $2,5\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$ для NH_4^+ .

Таблица 1

Концентрация ионов в исследуемых растворах

№ эксперимента	Концентрация ионов в исследуемых растворах, ПДК		
	цинк (X_1)	медь (X_2)	аммоний (X_3)
1 (---)	2	2	5
2 (+--)	10	2	5
3 (-++)	2	10	5
4 (+++)	10	10	5
5 (---)	2	2	0
6 (+--)	10	2	0
7 (-+-)	2	10	0
8 (++-)	10	10	0
9 (000)	6	6	2,5

В Табл. 2 приведены исходные результаты поглощения ионов Cu^{2+} из СВ, содержащих другие ионы, различными сорбентами.

Таблица 2

Исходные результаты очистки СВ различными сорбентами

№ раствора	Объем пропущенной воды для достижения ПДК _{кб} , мл	
	ПФ	ПФк
1	88	1067
2	200	817
3	231	59
4	1050	100
5	5200	5200
6	214	1000
7	54	37
8	214	94
9	400	1000

По полученным данным можно сделать вывод, что ПФ является более эффективным сорбентом, чем ПФк в тех случаях, когда содержание иона Cu^{2+} в

СВ наибольшее, то есть 10 мг/л, или 10ПДК_{к.б.} В других случаях ПФк является более эффективным сорбентом. По этим данным можно составить следующий ряд растворов по уменьшению объема очищенной СВ: для ПФ – 5>4>9>3>6,8>>2>1>7, для ПФк – 5>1>6,9>2>4>8>3>7. В обоих случаях наименьшей эффективностью очистки характеризуется раствор, содержащий максимальное количество меди, минимальное количество цинка и не содержащий ионов аммония.

По полученным результатам с помощью специальной программы были составлены матрицы планирования типа 2² и 2³ и рассчитаны уравнения регрессии. Для матрицы типа 2² факторами являлись ионы цинка и меди, а для матрицы типа 2³ ионы цинка, меди и аммония. Соотношения концентраций ионов цинка и меди в двухфакторном эксперименте соответствуют модельным растворам СВ № 5-8 (Табл. 1). В качестве параметра оптимизации эксперимента был принят объем пропущенной СВ. Ниже в Табл. 3 приведены уравнения регрессии.

Таблица 3

Уравнения регрессии матриц типа 2² и 2³

Тип сорбента	Уравнения регрессии
Матрица типа 2²	
ПФ	$Y = 1420 - 1206X_1 - 1286X_2 + 1286X_1X_2$
ПФк	$Y = 1628 - 1082X_1 - 1471X_2 + 1018X_1X_2$
Матрица типа 2³	
ПФ	$Y = 906 - 487X_1 - 520X_2 - 514X_3 + 732X_1X_2 + 720X_1X_3 + 767X_2X_3 - 555X_1X_2X_3$
ПФк	$Y = 1047 - 544X_1 - 974X_2 - 536X_3 + 570X_1X_2 + 492X_1X_3 + 543X_2X_3 - 496X_1X_2X_3$

Первый коэффициент уравнения показывает, какой объем исследуемого раствора нужно пропустить для достижения в очищенной воде значений ПДК_{к.б.} Для матриц обоих типов этот коэффициент больше при очистке карбонизированным ПФ. Следовательно, ПФк является более эффективным сорбентом ионов меди, чем ПФ. К тому же, для матрицы типа 2² при очистке и ПФ, и ПФк этот коэффициент выше, чем для матрицы типа 2³. Это говорит о том, что присутствие в СВ только 2 катионов позволяет очистить больший объем за-

грязненной воды. Подобные результаты сорбции ионов цинка и аммония из сточных вод, содержащих другие ионы, ПФ и ПФк приведены в нескольких работах [Фукс С. Л., с. 77-78; Даровских И. А., с. 36-38].

Согласно этим данным, сорбционная способность увеличивается в ряду: катионит марки КУ-2-8чС, ПФ, ПФк. Полифепан в данном случае является более эффективным сорбентом к ионам цинка и аммония, чем карбонизированный полифепан.

На Рис. 3 и 4 показана зависимость степени очистки от объема пропущенной сточной воды для ПФ и ПФк.

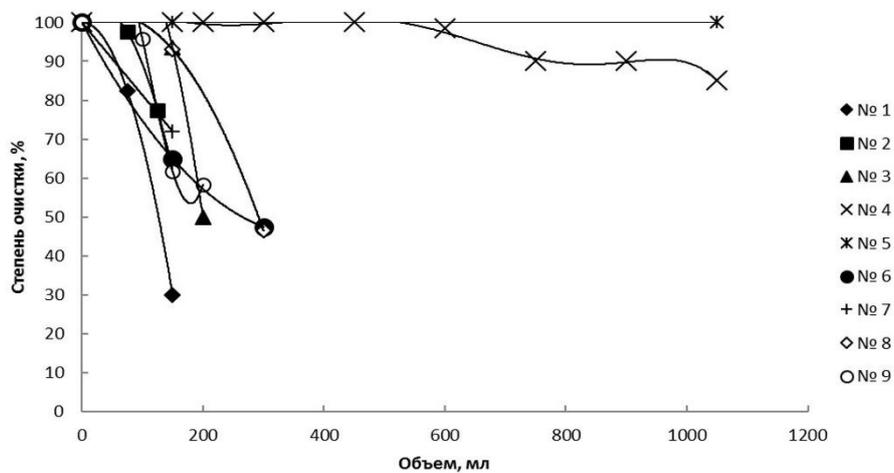


Рисунок 3. Зависимость степени очистки ПФ от объема пропущенного раствора

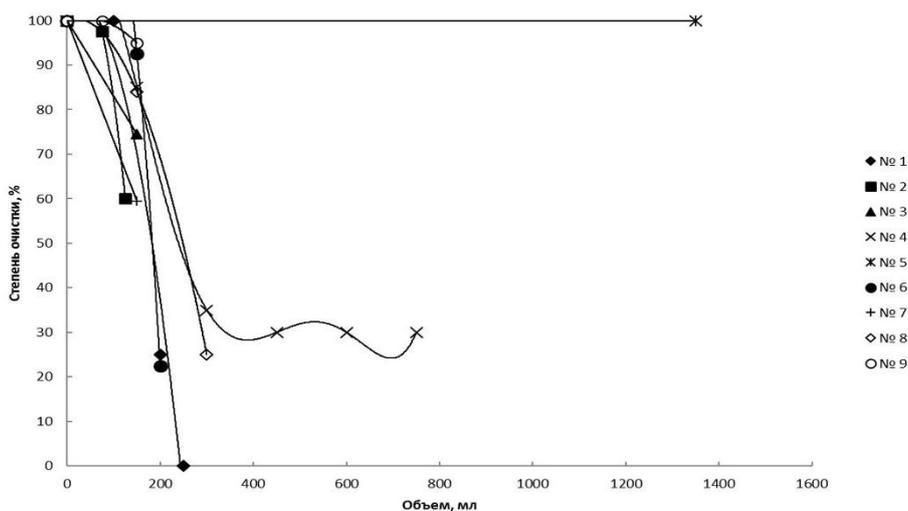


Рисунок 4. Зависимость степени очистки ПФк от объема пропущенного раствора

Исходя из этих данных, можно сделать вывод, что лучше всего протекает очистка для модели сточной воды, в которой содержится минимальное количество различных ионов, в том числе и ионов меди (раствор № 5). Также довольно эффективно протекает очистка, когда в сточной воде содержится максимальное количество ионов цинка, меди и аммония. Вероятно, это связано с образованием устойчивых комплексов ионов меди и цинка с ионами аммония $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Степень очистки ПФк выше, чем ПФ, хоть и незначительно для некоторых растворов. Следовательно, термообработка ПФ является необходимым процессом для лучшей сорбции ИТМ.

Были проведены эксперименты по удалению ионов Cd^{+2} из водных растворов на полифепанах, полученных на ООО «СТИ-МЕД-СОРБ», с различным соотношением содержания лигнина (L) и остаточной целлюлозы (C) и участвующих в процессах координации с катионами металлов карбонильных групп (D_{1720}).

В Табл. 4 приведена характеристика процесса сорбции, в том числе показатель сорбции, вычисляемый по массе сорбированного вещества в течение промежутка времени выхода на постоянный уровень.

Таблица 4

Показатель сорбции $[\text{Cd}^{2+}]$ полифаном

Образец	СС _{Cd} , г/г	Скорость насыщения $[\text{Cd}^{2+}]$, г/мин			% сорбированного		
		0-10 мин	10-70 мин	>70 мин	0-10 мин	10-70 мин	>70 мин
1	0,096	0,003	0,0003	0,0002	31	21	48
2	0,081	0,002	0,0005	0,0007	35	16	49
3	0,107	0,004	0,0002	0,0001	38	11	51
4	0,045	0,003	0,0003	-	55	45	-

На Рис. 5 показана связь между сорбционной способностью (СС) Cd^{2+} полифанами и показателем $(L/D_{1720}C)$. Этот показатель представляет собой отно-

шение содержания лигнина (L) к содержанию целлюлозы (C) и оптической плотности (D_{1720}). Следует подчеркнуть, что полоса ИК-спектра вблизи 1720 см^{-1} отвечает валентным колебаниям групп CO в карбонильных и карбоксильных функциях.

Из рисунка видно, что сорбция ионов Cd^{2+} линейно возрастает с увеличением показателя $L/D_{1720}C$. Проведённые расчеты показали, что коэффициент линейной корреляции достигает 0,92. Следовательно, сорбционная способность полифана линейно зависит от показателя $L/D_{1720}C$, то есть от комплексного влияния количества лигнина, целлюлозы и карбонильных групп в сорбенте. Таким образом, подтверждается адекватность показателя $L/D_{1720}C$ для характеристики сорбционной способности лигнинов.

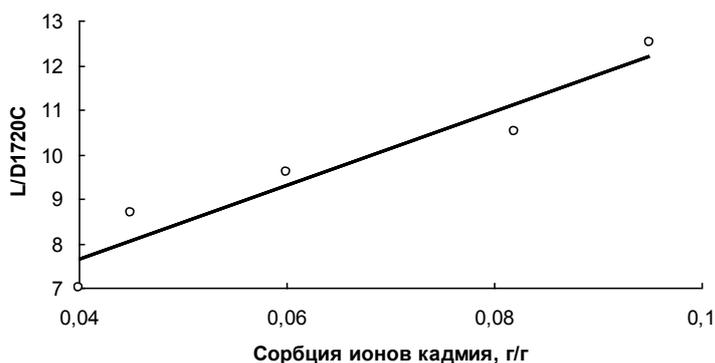


Рисунок 5. Зависимость $L/D_{1720}C$ и СС образцов полифепанов в отношении Cd^{2+} .

В работе Скугорева С. Г. проведён сравнительный анализ эффективности использования сорбентов различной природы по отношению к ионам меди [Скугорева С. Г., с. 13]. Результаты исследования показали, что максимальной сорбцией из представленных сорбентов обладают листья и корни 25-дневных растений ячменя, также они отличаются большей скоростью сорбции в сравнении с другими сорбентами. Уже через 90 с степень очистки достигает 99%, то есть раствор практически полностью очищается от Cu^{2+} . Наиболее приближённым к лигнину по своей органической природе из представленных в работе адсорбентов является торф. Он менее эффективный сорбент к ионам Cu^{2+} , чем

растения ячменя, однако степень его очистки тоже довольно высока – больше 98%. При 17 минутах сорбция торфом составляет 7,29 мг/г сорбента. Из всех исследованных сорбентов наименьшей сорбционной емкостью обладают адсорбенты неорганической природы – активированный уголь и цеолит. По результатам работы составлен ряд сорбентов по снижению сорбционной емкости: корни ячменя > торф > листья ячменя > цианобактерии *N. paludosum* > мицелий гриба *F. culmorum* > активированный уголь > цеолит. Таким образом, на основе результатов данной работы и полученных нами данных можно сделать вывод, что природные сорбенты, в том числе древесные отходы, такие как гидролизный лигнин и торф, являются эффективными сорбентами ионов меди.

В Пермском национальном исследовательском политехническом университете провели исследования по разработке способа термохимической переработки жидких лигносульфонатов, образующихся при сульфитной варке щепы берёзы, с получением углеродных сорбентов для очистки СВ [Вайсман Я. И., с. 95]. Проведение термохимического пиролиза позволило получить природные сорбенты УСЛ, по своим показателям сопоставимые с промышленными марками активированного угля АГ-3. Результаты показали, что УСЛ, в отличие от АГ-3, обладают высокой анионообменной способностью. Следовательно, данные сорбенты на основе лигносульфонатов можно эффективно использовать для извлечения из СВ как катионов, так и анионов.

Из представленных в работе экспериментальных данных (Табл. 4; Рис. 5) видно, что предложенные нами модификации полифепанов на порядок эффективнее других лигнинсодержащих сорбентов по отношению к наиболее опасным ионам тяжёлых металлов 1б и 2б групп.

Выводы. По результатам полученных в ходе эксперимента данных можно сделать следующие выводы:

– наибольшей сорбционной способностью обладает карбонизированный ПФ (ПФк), так как имеет более высокоразвитую, адаптированную для очистки от тяжёлых металлов поверхность, в частности для очистки одинакового объёма СВ от катионов меди ПФ требуется в 10 раз больше;

– наиболее эффективно протекает очистка, когда в СВ присутствует оптимальное количество ионов меди, цинка и аммония; для достижения необходимых параметров очистки (ПДК_{к.б.}) необходимо в большинстве случаев разбавление частично очищенными СВ. Также эффективно протекает очистка СВ, содержащей наряду с катионами меди и цинка максимальное количество ионов аммония (особенно при использовании ПФк), что связано скорее всего с образованием устойчивых комплексных аммиакатов;

– установлено, что СС полифепанов наиболее адекватно коррелирует с содержанием в сорбенте лигнина, целлюлозы и карбонильных групп.

Библиографический список

1. Фукс С. Л. Изучение адсорбции ионов цинка из сточных вод машиностроительных производств лигнинами // Стратегии устойчивого развития мировой науки. 2017. № 5 (27). С. 77-78.
2. Даровских И. А. Возможность удаления ионов аммония из сточной воды сорбентами на основе гидролизного лигнина // Студенческий форум. 2017. № 8 (8). С. 36-38.
3. Скугорева С. Г. Сравнительный анализ эффективности использования сорбентов различной природы по отношению к ионам меди (II) // Теоретическая и прикладная экология. 2018. № 3. С. 12-18.
4. Вайсман Я. И. Способ переработки лигнин содержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности с получением сорбентов для очистки сточных вод // Теоретическая и прикладная экология. 2018. № 3. С. 93-99.

Новые возможности снижения попадания тяжёлых металлов из металлических изделий в окружающую среду

Фукс С. Л.^a, Хитрин С. В.^b, Михалицына Ю. С.^c

кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной и прикладной экологии^a
доктор химических наук, профессор кафедры промышленной и прикладной экологии^b

аспирант кафедры промышленной и прикладной экологии^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a,b,c}

E-mail: tzb_fuks@vyatsu.ru^a, tzb_khitrin@vyatsu.ru^b, julechkafluffy@yandex.ru^c

Аннотация: Поступление из окружающей среды в живые организмы избыточного количества биологически активных тяжёлых металлов приводит к развитию различных патологий. В работе проведён обзор негативных последствий, наблюдающихся в организме в присутствии алюминия, кобальта, никеля и меди, а также определены пути снижения их поступления в окружающую среду из промышленных изделий.

Установлено, что при добавлении фторполимеров в электролиты для анодирования алюминия получаются покрытия с повышенной коррозионной стойкостью. Анодное покрытие алюминия с лучшими эксплуатационными характеристиками получается из электролита на основе маточного раствора производства сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена.

Нанесение на стальную или медную основу никелевых покрытий с включением ПТФЭ в качестве дисперсной фазы позволяет увеличивать износ- и коррозионную стойкость изделий. Композиционные кобальтовые покрытия также эффективно защищают поверхность от коррозии и обладают повышенной магнитной проницаемостью.

Показано, что экологически значимым путём защиты конструкционных металлических изделий является создание композиционных покрытий (КП) с матрицей из другого металла с включением в неё различных фотополимерных дисперсных фаз. Рассеивание рассматриваемых металлов из КП кратно снижается.

Ключевые слова: токсикант, тяжёлые металлы, алюминий, коррозионная стойкость, износостойкость.

Введение. На функционирование биологических компонентов окружающей среды (ОС) большое влияние оказывают тяжёлые металлы (ТМ), относящиеся к группе микроэлементов и обладающие высокой каталитической активностью и способностью образовывать координационные соединения с белками, [Логинова Н. В., с. 3, 9, 29-30], ферментами и другими биокатализаторами и биорегуляторами. Нарушение баланса таких металлов в живом организме приводит к развитию патологических состояний, следовательно, существует тонкая грань между понятиями микроэлемент и токсикант, отражающими крайние варианты экологической обстановки [Сызныс Б. И., Тянтова Е. Н., Мелехова О. П., с. 9; Логинова Н. В., с. 3]. Вследствие постоянного развития промышленности, недостаточности внедрения природоохранных технологий и слабого экологического мониторинга всё большие территории характеризуются избыточным при-

сутствием данных металлов и их ассоциаций в компонентах ОС, вследствие чего происходит суммирование и синергетическое усиление негативного воздействия.

Цель исследования. Целью данной работы является снижение поступления токсикантов в ОС из металлических изделий.

Задачи исследования. Определить способы увеличения износостойкости и коррозионной стойкости изделий, содержащих алюминий, кобальт, никель и медь.

Ведущий подход. Проведён обзор негативных последствий, наблюдающихся в организме в присутствии рассматриваемых нами металлов сверх гомеостатических границ, а также новых возможностей снижения их поступления в окружающую среду.

Повышенная каталитическая активность ТМ определяется их природой и связана с тем, что они являются переходными d-элементами, обладающими, по крайней мере, двумя относительно стабильными степенями окисления [Логинова Н. В., с. 3]. К ним относятся широко используемые в технике кобальт, никель и медь. Наибольшее каталитическое действие металлов проявляется при образовании металлоэнзимов, например, железо и медь в составе цитохром с-оксидазы, медь и цинк или марганец в составе супероксиддисмутазы и др. [Логинова Н. В., с. 7-9]. Эти биологические катализаторы обладают также специфичностью действия. Металлоферменты составляют 30% компетентных молекул в процессе биокатализа [Логинова Н. В., с. 5].

Никель и кобальт обладают канцерогенным действием, в составе металлопроизводных способны легко проникать в живую клетку и реагировать с молекулой ДНК, приводя к хромосомным нарушениям [И. Г. Мельцаев, с. 464].

Медь – один из важнейших микроэлементов, является третьим по количеству в организме человека после железа и цинка. Медь входит в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов [Логинова Н. В., с. 8 -9]. Около 90% меди содержится в соединениях крови, транспортирующих железо в ткани и ускоряющих его усваивание [Сульдина Т. И., с. 138].

Основные запасы меди в организме человека находятся в печени, поэтому неблагоприятное воздействие повышенных концентраций меди проявляется поражениями печени. Отравление медью случается также при сниженной функции выделения желчи или при других заболеваниях (генетически наследуемая болезнь Вильсона) [Сульдина Т. И., с. 139].

Избыточное поступление меди, особенно в сочетании с дефицитом цинка, может провоцировать шизофрению, гипертензию, депрессию, бессонницу, раннее старение и предменструальный синдром [Сульдина Т. И., с. 138].

Востребованный в промышленности алюминий обладает комплексобразующей активностью при образовании белковых комплексов с кислородсодержащими лигандами и нерастворимых фосфатов. Металл участвует в построении соединительной, эпителиальной и костной ткани, влияет на функцию околотитовидных желез, оказывает воздействие на пищеварительные ферменты [Женихов Н. А., с. 72-73].

При избыточном поступлении в организм алюминий дестабилизирует иммунную систему, вызывает остеодистрофию, является потенциальным нейротоксином, проявляет генотоксичность [Женихов Н. А., с. 73; Сюрин С. А., Чащин В. П., Фролова Н. М., с. 25; Кузнецова Я. А., Молоканова Ю. П., с. 390; Ходорцова Л. Ф., Домаш В. И., с. 110].

Анодирование поверхности алюминия. Анодирование (оксидирование) деталей из алюминиевых сплавов является основным методом защиты их от коррозии, повышения прочности и износостойкости.

Первоначально изучены возможности создания анодных покрытий с добавками различных фторполимеров [Михалицын А. А., с. 108; Фукс С. Л., с. 53-54; Михалицын А. А., Фукс С. Л., Хитрин С. В., с. 89]. Анодирование алюминия в электролитах на основе маточных растворов (МР) производства сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена (ВДФ-ГФП), являющегося не утилизируемым опасным промышленным отходом [Земцова Е. А., с. 77-84], позволяет получать твердые покрытия с повышенной коррозионной стойкостью, гидрофобностью, высокими трибологическими характеристиками, антипригар-

ными и антинакипными свойствами [Михалицын А. А., с. 110]. Нами установлено, что выбросы в ОС при этом кратно снижаются.

Никелевые покрытия для меди и стали. Для повышения срока эксплуатации стальных и медных изделий применяют различные покрытия, в том числе никелевые, защищающие основной металл от коррозии и облагораживающие внешний вид изделия.

Для повышения коррозионной стойкости никелевых покрытий в условиях особо агрессивных сред используют введение в металлическую матрицу дисперсных частиц различной природы, получая композиционные химические (КХП) и электрохимические (КЭП) покрытия. Дисперсной фазой, как нами показано, могут являться фторполимеры [Рязанцева Е. А., с. 160; Девятерикова С. В., с. 2; Вологжанина Ю. В., Фукс С. Л., Чеглакова Е. А., с. 1226], что снижает рассеивание никеля в ОС.

Кобальтовые покрытия. Аналогами никелевых покрытий являются кобальтовые. При этом кобальтовые покрытия обладают более высокой твердостью. Однако кобальтирование практически не применяется вследствие экологических и других ограничений.

Нами предложен способ получения многослойного КХП Ni–Co–P, обладающего высокой микротвердостью, коррозионной стойкостью, а также значительной электропроводностью и сильными магнитными свойствами [16]. Первый слой покрытия является твердым раствором фосфора в никеле, также в нем присутствуют химические соединения состава Ni_3P , Ni_5P_2 , Ni_2P . Вторым слоем является твердым раствором фосфора в кобальте, а взаимосвязь слоев осуществлена за счёт сращивания матриц слоев.

Источником ионов кобальта в растворе химического кобальтирования выступает дифторид кобальта, являющийся отходом процесса переработки фторопластов [Hitrin S. V., p. 88]. Неутилизируемые отходы кобальтового катализатора, используемого при производстве фторуглеродов на ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», также содержат дифторид кобальта.

В качестве *выводов* можно сформулировать следующие положения:

- 1) анодирование алюминия в электролите на основе отходов МР производства сополимера ВДФ-ГФП позволяет получать покрытия, уменьшающие опасное загрязнение ОС алюминием;
- 2) создание многослойных композиционных покрытий на основе никеля и кобальта с включением в металлическую матрицу фосфора повышает срок эксплуатации стальных и медных изделий и снижает выбросы ТМ в ОС;
- 3) разработка на металлических изделиях КХП и КЭП с добавкой фторполимерных дисперсных фаз является эффективным способом увеличения износо- и коррозионной стойкости данных изделий, повышения экобезопасности.

Библиографический список

1. Логинова Н. В. Основные направления исследований в бионеорганической химии : курс лекций. Минск : Белорусский государственный университет, 2008. 71 с.
2. Сызныс Б. И., Тянтова Е. Н., Мелехова О. П. Экологический риск : учебное пособие для вузов / под ред. Г. В. Козьмина. М. : Логос, 2005. 168 с.
3. Мельцаев И. Г. Экология: природопользование, инженерная защита окружающей среды. Иваново : ГОУ ВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В. И. Ленина», 2008. 552 с.
4. Сульдина Т. И. Содержание тяжёлых металлов в продуктах питания и их влияние на организм // Рациональное питание, пищевые добавки и биостимуляторы. 2016. № 1. С. 136-140.
5. Женихов Н. А., Дианова Д. Г. Металлы в окружающей среде и их влияние на здоровье человека // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2017. № 1-4. С. 72-74.
6. Сюрин С. А., Чашин В. П., Фролова Н. М. Риск развития и особенности профессиональной патологии у работников цветной металлургии Кольского Заполярья // Медицина труда и промышленная экология. 2015. № 2. С. 22-26.
7. Кузнецова Я. А., Молоканова Ю. П. Алюминиевая посуда как потенциальный источник алюминия в организме человека и его роль в патогенезе некоторых нейродегенеративных заболеваний // Актуальные вопросы научной и научно-педагогической деятельности молодых ученых : сбор. науч. труд. III всерос. заоч. науч.-практ. конф. (Москва, 23-30 ноября 2015) / под общ. ред. Е. А. Певцовой. М. : ИИУ МГОУ, 2016. С. 388-397.
8. Ходорцова Л. Ф., Домаш В. И. Физиолого-биологические особенности геномно-замещенных линий злаков при воздействии ионов алюминия // Кле-

- точные ядра и пластиды растений: биохимия и биотехнология : сб. материалов. междунар. конф. (Минск, 26-28 мая 2004). Минск : УП «ТЕХНО-ПРИНТ», 2004. С. 109-114.
9. Михалицын А. А. Получение твердых покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов с использованием отходов производства фторполимеров // Юбил. науч. школа-конф. «Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений» : сбор. материалов. Казань : КНИТУ, 2013. С. 108-110.
10. Фукс С. Л. Использование суспензий и отходов производства фторопластов при анодировании алюминия // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 26. №10. С. 50-55.
11. Михалицын А. А., Фукс С. Л., Хитрин С. В. Отработка условий нанесения покрытия оксид алюминия – маточный раствор производства фторполимера // Актуальные проблемы науки и образования: прошлое, настоящее, будущее : сбор. науч. труд. по матер. междунар. науч.-практ. конф. Ч. 7. (Тамбов, 29 марта 2012). Тамбов : ООО «Консалтинговая компания Юком», 2012. С. 88-89.
12. Земцова Е. А. Экологические аспекты применения маточных растворов производства фторполимеров Ф-4Д, СКФ-26, СКФ-32 при получении композиционных электрохимических покрытий на основе цинка : дисс. ... канд. хим. наук : 03.02.08. Киров, 2017. 151 с.
13. Рязанцева Е. А. Изучение возможности использования сополимерных фторопластов в композиционных покрытиях / Е. А. Рязанцева [и др.] // XIII молодеж. школа-конф. «Актуальные проблемы органической химии» : сборник тезисов. Новосибирск, 2010. С. 160.
14. Девятерикова С. В. Получение композиционных материалов с использованием вторичных продуктов производства фторполимеров: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06, 05.17.03. М., 2009. 18 с.
15. Вологжанина Ю. В., Фукс С. Л., Чеглакова Е. А. Утилизация отходов производства фторполимеров в различных технологиях // В мире научных открытий. 2015. № 11. С. 1225-1234.
16. Патент № 2547518 Российская Федерация. Многослойное композитное покрытие на стали, полученное методом химического осаждения : 2013153292/02 : заявл. 29.11.2013 : опубл. 10.04.2015. Бюл. № 10. 7 с.
17. Патент № 2544334 Российская Федерация. Способ получения многослойного композитного покрытия на стали методом химического осаждения : 2013153293/02 : заявл. 29.11.2013 : опубл. 20.03.2015. Бюл. № 8. 9 с.
18. Comparative study of electroless Co-Ni-P plating on Tencel fabric by Co⁰-based and Ni⁰-based activation for electromagnetic interference shielding / B. Siyi, H. Zhao, H. Lei, L. Yinxiang // Applied Surface Science. 15 October 2017. V. 419. P. 465-475. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217312114> (date of the application 26.01.2018).

Учёт ионных равновесий в системе Fe^{3+} - F^- при электрорафинировании медного порошка, загрязнённого железом

Хранилов Ю. П.^a, Еремеева Т. В.^b, Захаров А. В.^c

кандидат технических наук, профессор кафедры технологии
электрохимических производств^a

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств^b
аспирант кафедры технологии электрохимических производств^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a,b,c}

E-mail: usr00451@vyatsu.ru^a, usr04759@vyatsu.ru^b, zwaw@ya.ru^c

Аннотация: Процесс электрорафинирования медного порошка, загрязнённого железом, осложняется образованием ионов трёхвалентного железа, которые участвуют в катодном процессе. Вследствие этого снижается катодный выход по току меди. Одним из способов снижения негативного влияния ионов Fe^{3+} на показатели электролиза может быть перевод трёхвалентного железа в анионные комплексы, разряд которых на катоде затруднён. В этой связи проведён расчёт ионных равновесий в системе Fe^{3+} - F^- применительно к условиям электрорафинирования и показано, что в присутствии фторида в электролите основная часть ионов железа связывается в анионные комплексы. Экспериментально подтверждено, что введение фторида натрия в электролит, содержащий ионы Fe^{3+} , позволяет на несколько процентов увеличить катодный выход по току меди.

Ключевые слова: фторидные комплексы трёхвалентного железа, электрорафинирование медного порошка, выход по току.

Введение. При электрорафинировании медного порошка, загрязнённого железом, электролит постепенно обогащается ионами Fe^{3+} , образующимися в результате анодного растворения железной составляющей порошка и окисления ионов Fe^{2+} кислородом воздуха, растворённого в электролите. Поскольку равновесный потенциал реакции $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ значительно положительнее равновесного потенциала медного электрода, катионы Fe^{3+} восстанавливаются на катоде одновременно с ионами меди, что снижает катодный выход по току целевого продукта (чистой меди) [Лурье Ю. Ю., с. 276; Хранилов Ю. П., Ракидина Т. А., Захаров А. В., с. 376].

Можно ожидать, что перевод ионов трёхвалентного железа в анионные комплексы с отрицательным зарядом приведёт к затруднениям в их доставке к поверхности медного катода и, как следствие, к торможению процесса их восстановления. Согласно Лурье Ю. Ю. прочные анионные комплексы с ионами Fe^{3+} образуются с фторид-ионами [Лурье Ю. Ю., с. 263].

Цель исследования. Целью исследования было теоретически обосновать и экспериментально подтвердить возможность снижения негативного воздейст-

вия ионов Fe^{3+} в электролите рафинирования на катодный выход по току при осаждении меди.

Задачи исследования. В соответствии с обозначенной целью исследования были поставлены следующие задачи:

- провести расчёты ионных равновесий в системе Fe^{3+} - F и оценить перевод трёхвалентного железа в анионные комплексы;
- провести сравнительные определения катодных выходов по току меди в сульфатном электролите, содержащем ионы Fe^{3+} , при отсутствии и при наличии фторид-ионов в электролите.

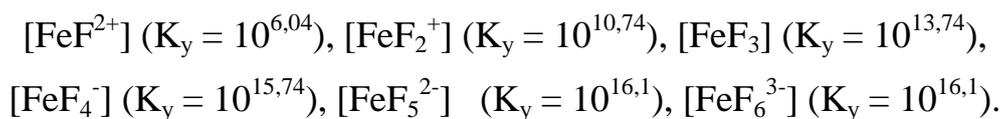
Методы исследования. Для расчёта концентрации различных форм железифторидных комплексов были составлены уравнения материальных балансов по железу и по фтору и проводилось совместное решение этих уравнений методом последовательных приближений.

Определение катодных выходов по току проводили гравиметрическим методом после электролиза. Схема электролиза включала в себя ячейку (макет электролизёра), выпрямитель, миллиамперметр и медный кулонометр.

Результаты исследований и обсуждение. Известно, что F⁻-ион образует с ионом Fe^{3+} -катионные, нейтральные и анионные комплексы [Лурье Ю. Ю., с. 263]. Если часть железа связана в анионные комплексы, то должна быть затруднена их доставка к отрицательно заряженной поверхности катода и адсорбция на катоде. В свою очередь это приведёт к снижению выхода по току для реакции $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ и увеличению катодного выхода по току меди.

В этой связи были предварительно рассчитаны ионные равновесия в системе Fe^{3+} - F⁻.

Существуют следующие фторидные комплексы Fe^{3+} :



Величина константы устойчивости комплекса K_y определяется как

$$K_y = \frac{[FeF_n^{3-n}]}{[Fe^{3+}] \cdot [F^-]^n}, \quad (1)$$

где $[\text{FeF}_n^{3-n}]$ – активность комплекса, содержащего n атомов фтора и имеющего заряд $(3-n)$;

$[\text{Fe}^{3+}]$ – активность свободных (незакомплексованных) ионов Fe^{3+} ;

$[\text{F}^-]$ – активность свободных (незакомплексованных) ионов F^- .

В дальнейшем для упрощения приравниваем активности концентрациям.

Общую концентрацию ионов трехвалентного железа можно записать:

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{общ}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeF}^{2+}] + [\text{FeF}_2^+] + [\text{FeF}_3] + [\text{FeF}_4^-] + [\text{FeF}_5^{2-}] + [\text{FeF}_6^{3-}] \quad (2)$$

Концентрацию каждого из комплексов железа можно записать (на примере $[\text{FeF}^{2+}]$):

$$[\text{FeF}^{2+}] = K_y [\text{Fe}^{3+}] [\text{F}^-] \quad (\text{и т.д.}) \quad (3)$$

Отсюда:

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{общ}} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot (1 + 10^{6,04} \cdot [\text{F}^-] + 10^{10,74} \cdot [\text{F}^-]^2 + 10^{13,74} \cdot [\text{F}^-]^3 + 10^{15,74} \cdot [\text{F}^-]^4 + 10^{16,1} \cdot [\text{F}^-]^5 + 10^{16,1} \cdot [\text{F}^-]^6) \quad (4)$$

В уравнении (4) нам известна только общая концентрация железа. Известны величина $[\text{Fe}^{3+}]$ – концентрация железа, не связанного в комплекс, и $[\text{F}^-]$ – концентрация фторида, не связанного в комплекс. Следовательно, имеем одно уравнение с двумя переменными.

Можно составить аналогичное уравнение для суммы концентраций фтора:

$$[\text{F}^-]_{\text{общ}} = [\text{F}^-] + [\text{FeF}^{2+}] + 2 \cdot [\text{FeF}_2^+] + 3 \cdot [\text{FeF}_3] + 4 \cdot [\text{FeF}_4^-] + 5 \cdot [\text{FeF}_5^{2-}] + 6 \cdot [\text{FeF}_6^{3-}] = [\text{F}^-] \cdot (1 + 10^{6,04} \cdot [\text{Fe}^{3+}] + 2 \cdot 10^{10,74} \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-] + 3 \cdot 10^{13,74} \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^2 + 4 \cdot 10^{15,74} \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^3 + 5 \cdot 10^{16,1} \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^4 + 6 \cdot 10^{16,1} \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^5) \quad (5)$$

В итоге получили 2 уравнения с двумя неизвестными ($[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{F}^-]$), при этом уравнение (5) шестой степени. Решить систему этих уравнений можно методом последовательных приближений.

Задаемся общей концентрацией Fe^{3+} и некоторой величиной $[\text{F}^-]$, по уравнению (4) находим $[\text{Fe}^{3+}]$.

Подставляя выбранное значение $[\text{F}^-]$ и вычисленное значение $[\text{Fe}^{3+}]$ в уравнение (5), определяем общую концентрацию фторид-иона $[\text{F}^-]_{\text{общ}}$. Сравни-

ваем результаты расчёта с известной по составу раствора величиной $[F^-]_{\text{общ}}$.

Меняя значения $[F^-]$, повторяем расчёты до совпадения полученного результата с известной общей концентрацией фторид-иона $[F^-]_{\text{общ}}$.

Были проведены расчёты со следующими исходными данными. Общая концентрация Fe^{3+} – 3,82 г/л. Это соответствует 10% от общей концентрации меди в базовом растворе ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - 150 г/л, или Cu^{2+} - 38,2 г/л [Козлов В. А., с. 150]. В пересчёте на моль/л: $C_{Fe} = 3,82/55,85 = 0,0684$; где 55,85 – атомная масса железа (г/моль).

Задались общей концентрацией NaF – 10, 20 и 30 г/л, в пересчёте на моль/л: $10/42 = 0,238$ моль/л, $20/42 = 0,476$ и $30/42 = 0,714$ моль/л; где 42 – молярная масса NaF (г/моль). Основные результаты расчёта ионных равновесий представлены в таблице и на Рис. 1.

Таблица 1

Результаты расчётов ионных равновесий

Общее содержание Fe^{3+}		3,82 г/л (0,0684 моль/л)		
C_{NaF}	г/л	10	20	30
	моль/л	0,238	0,476	0,714
Содержание Fe^{3+} , не связанного в комплекс, моль/л		$1,20 \cdot 10^{-9}$	$7,63 \cdot 10^{-15}$	$2,28 \cdot 10^{-16}$
Содержание F^- , не связанного в комплекс, моль/л		0,008	0,180	0,393

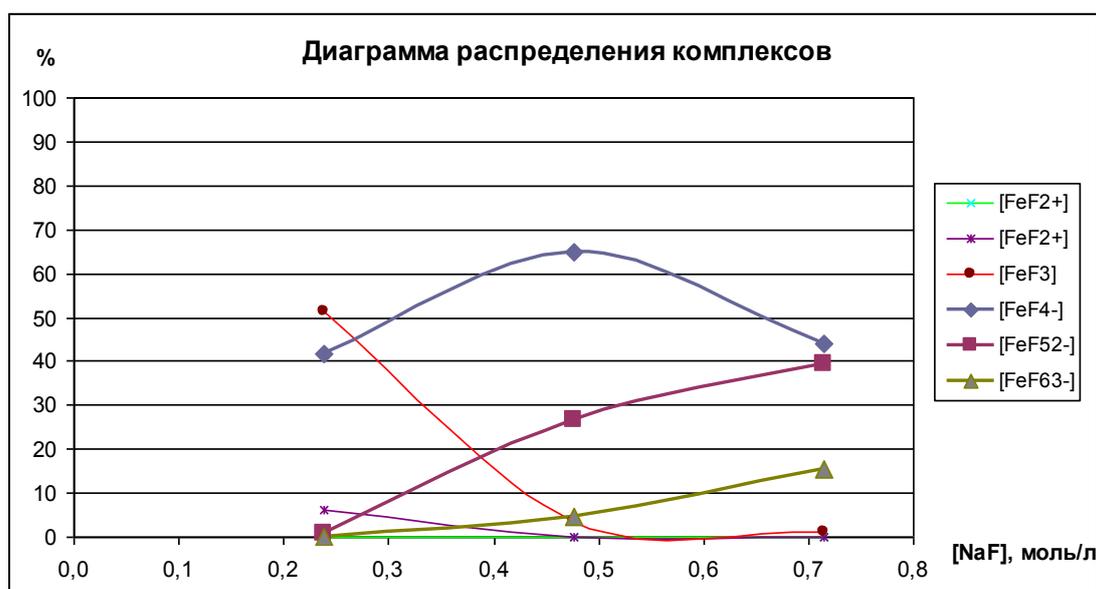


Рисунок 1. Диаграмма распределения комплексов.

Из Рис. 1 видно, что с ростом концентрации NaF в электролите увеличивается содержание анионных комплексов железа ($[\text{FeF}_6^{3-}]$, $[\text{FeF}_5^{2-}]$), адсорбция которых на катоде (и последующее восстановление) затруднены.

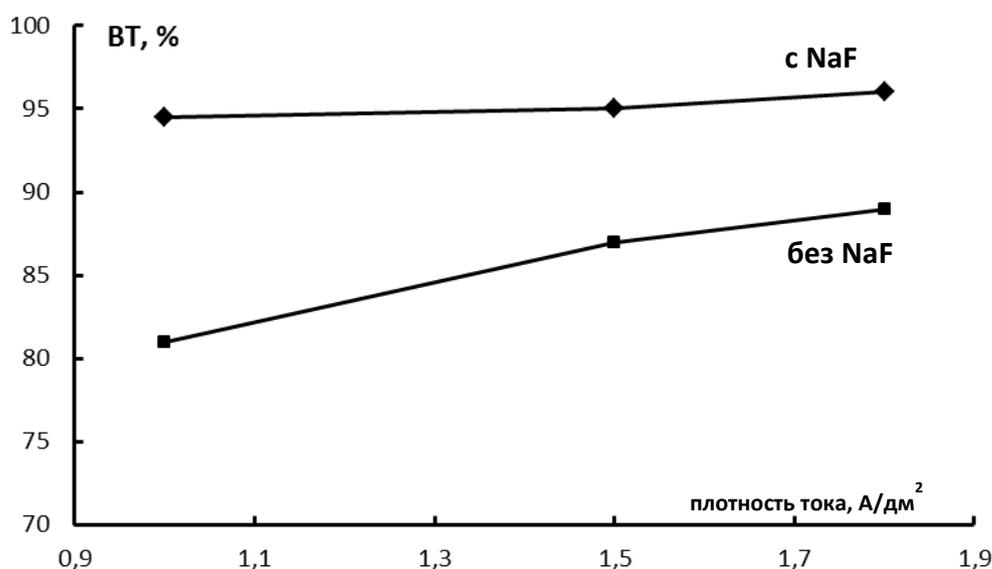


Рисунок 2. Влияние введения NaF в электролит рафинирования меди, содержащий ионы Fe^{3+} , на катодный выход по току меди.

На Рис. 2 представлены результаты определения катодного выхода по току меди при проведении электролиза в модельных электролитах состава, г/л:

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 150; H_2SO_4 – 50; Fe^{3+} - 3,82;
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 150; H_2SO_4 – 50; Fe^{3+} - 3,82; NaF – 30.

Источником трёхвалентного железа при приготовлении электролитов служил 9-водный сульфат железа (III).

Видно, что введение фторида натрия в состав электролита рафинирования меди позволяет в присутствии трёхвалентного железа увеличить катодный выход по току меди на 7-13 %. Тем самым подтверждено выдвинутое предположение о том, что связывание трёхвалентного железа в анионные комплексы позволяет существенно уменьшить его негативное воздействие на показатели электролиза.

Следует отметить, что введение в электролит NaF позволяет также уменьшить пассивацию титанового анодного токоподвода к медному порошку,

загрязнённого железом, за счёт чего стабилизируется напряжение при электролизе [Хранилов Ю. П., Девятьярова А. Д., Ашихмина А. В., с. 269].

Выводы. Проведён расчёт ионных равновесий в системе Fe^{3+} - F для трёх концентраций NaF в электролите, содержащем ионы Fe^{3+} , и показано количественное увеличение содержания анионных железотрихлоридных комплексов с ростом концентрации NaF.

Экспериментально подтверждено, что введение в электролит электрорафинирования меди, содержащий ионы Fe^{3+} , фторида натрия позволяет на несколько процентов увеличить катодный выход по току меди.

Библиографический список

1. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М. : Химия, 1971. 456 с.
2. Хранилов Ю. П., Ракитина Т. А., Захаров А. В. Влияние трёхвалентного железа на химические и электрохимические процессы с участием меди // ОБЩЕСТВО, НАУКА, ИННОВАЦИИ : сб. статей всерос. ежегод. науч.-практ. конф. (Киров, 2017 г., 1-29 апреля). Киров : Изд-во Вят. гос. ун-та, 2017. 1 опт. диск (CD-ROM). С. 376-381.
3. Козлов В. А. Рафинирование меди. М. : Metallurgy, 1992. 267 с.
4. Хранилов Ю. П., Девятьярова А. Д., Ашихмина А. В. Изучение влияния примеси железа на электрорафинирование медного порошка // ОБЩЕСТВО, НАУКА, ИННОВАЦИИ : сб. статей всерос. ежегод. науч.-практ. конф. (Киров, 2015 г., 13-24 апреля). Киров : Изд-во Вят. гос. ун-та, 2015. 1 опт. диск (CD-ROM). С. 267-270.

Исследование старения резин на основе бутадиен-нитрильного каучука

Шилов И. Б.^a, Хазиев А. И.^b, Ануфриева А. М.^c

кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии
переработки полимеров^a

магистрант 2 курса института химии и экологии^b

магистрант 2 курса института химии и экологии^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a, b, c}

E-mail: shilov@vyatsu.ru^a, artur.khaziev2016@yandex.ru^b, murena.anufrieva28@mail.ru^c

Аннотация. Изделия из резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков работают в различных средах. Особенности старения резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков в различных средах изучены недостаточно. В статье рассмотрены особенности старения резин на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26АСМ в среде жидкого полидиметилсилоксана. Рассмотрено влияние наполнителя на старение резин на основе бутадиен-нитрильного каучука в среде жидкого полидиметилсилоксана и в воздушной среде. Определены характеристики резин до и после теплового старения. Для определения характеристик резин применяли стандартизованные методики. Показано, что при тепловом старении в среде полидиметилсилоксановой жидкости характеристики резин на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26АСМ изменяются в меньшей степени, чем при тепловом старении в воздушной среде. Защитное действие среды полидиметилсилоксановой жидкости в наибольшей степени проявляется для показателя относительное удлинение при разрыве, в меньшей степени проявляется для показателя условная прочность при растяжении и практически не проявляется для показателя эластичность по отскоку. Отмечено каталитическое действие активного технического углерода N 220 на процессы окисления исследованной резины на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26АСМ. Полученные результаты могут быть полезны для прогнозирования работоспособности резиновых технических изделий в жидких агрессивных средах.

Ключевые слова: условия старения, резины, наполнители, окисление.

Введение. Вопросы окисления полимеров не потеряли актуальности, и в настоящее время им посвящаются многочисленные исследования [Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н., с. 13]. Резины на основе сополимеров бутадиена и нитрила акриловой кислоты имеют высокую стойкость к жидким агрессивным средам и широко применяются при изготовлении масло-бензостойких резиновых технических изделий [Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М., с. 76]. Изделия из резин на основе сополимеров бутадиена и нитрила акриловой кислоты работают в различных средах. Особенности старения резин на основе сополимеров бутадиена и нитрила акриловой кислоты в различных средах в литературе рассмотрены недостаточно. В статье рассмотрены особенности термоокисления резин на основе сополимеров бутадиена и нитрила акриловой кислоты в среде жидкого полидиметилсилоксана. Рассмотрено влияние наполнителя

на термоокисление резин на основе сополимеров бутадиена и нитрила акриловой кислоты в среде жидкого полидиметилсилоксана и в воздушной среде.

Цель исследования: рассмотреть особенности термоокисления резин на основе сополимера бутадиена и нитрила акриловой кислоты в среде жидкого полидиметилсилоксана.

Задачи исследования:

- 1) сравнить изменения характеристик резин на основе сополимера бутадиена и нитрила акриловой кислоты при термоокислении на воздухе и в среде жидкого полидиметилсилоксана;
- 2) рассмотреть влияние наполнителя на термоокисление резин на основе сополимера бутадиена и нитрила акриловой кислоты в двух средах: жидкого полидиметилсилоксана и в воздушной среде.

Методы исследования. Определяли характеристики резин до и после термоокисления.

Тепловое старение проводили при 125 °С в течение трёх суток. Тепловое старение проводили на воздухе и в среде жидкого полидиметилсилоксана. В качестве жидкого полидиметилсилоксана использовали низкомолекулярный каучук СКТН марки А согласно ГОСТ 13835-73. При проведении теплового старения в полидиметилсилоксане исследуемые образцы были полностью погружены в жидкий полидиметилсилоксан. Набухания исследуемых образцов в жидком полидиметилсилоксане не наблюдали.

Характеристики резин определяли в соответствии со стандартизованными методиками, которые используют в резиновой промышленности.

Результаты исследований и их обсуждение. Исследовали резины на основе сополимера бутадиена и нитрила акриловой кислоты СКН-26АСМ, рецептура которых приведены в Табл. 1.

Таблица 1

Рецепты резиновых смесей на основе СКН-26АСМ

Наименование ингредиентов	Наименование смеси		
	Без наполнителя	N 220	П 803

	Мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Мас. %	Мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Мас. %	Мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Мас. %
СКН-26 АСМ	100,00	91,90	100,00	65,01	100,00	65,01
Сера	1,50	1,38	1,50	0,98	1,50	0,98
Белила цинковые	5,00	4,60	5,00	3,25	5,00	3,25
2-меркапто- бензтиазол	0,80	0,74	0,80	0,52	0,80	0,52
Стеариновая кислота	1,50	1,38	1,50	0,98	1,50	0,98
Технический угле- род N 220	-	-	45,00	29,26	-	-
Технический угле- род П 803	-	-	-	-	45,00	29,26
Итого	108,80	100,00	153,80	100,00	153,80	100,00

Исследовали резины, содержащие активный технический углерод N 220 и неактивный технический углерод П 803. Параллельно исследовали ненаполненную резину (обозначение на рисунках БТУ).

Смешение ингредиентов проводили на вальцах при температуре 50-60 °С. Резиновые смеси вулканизовали в гидравлическом прессе с электрообогревом при температуре 143±1 °С в течение 55 минут.

Результаты определения характеристик резин до и после теплового старения приведены на Рис. 1-5.

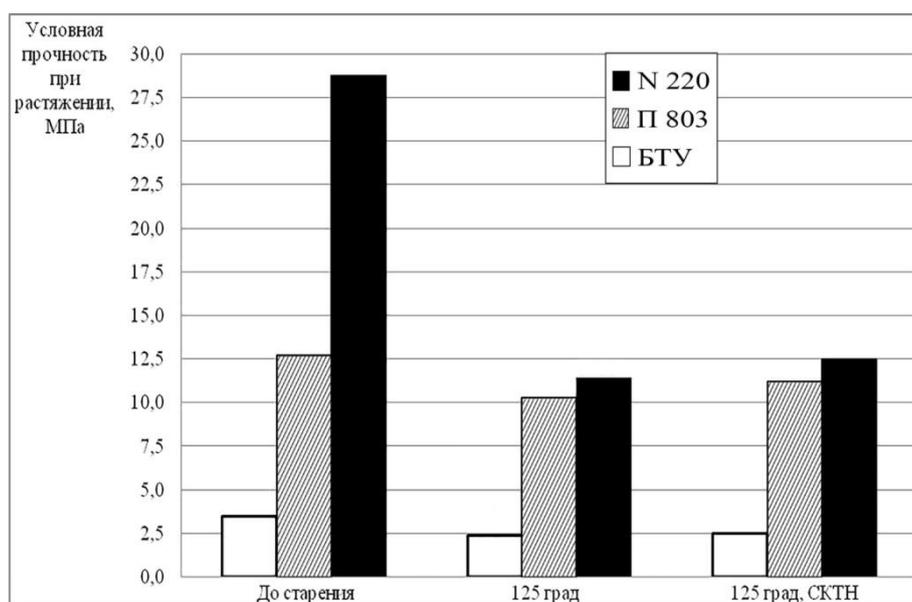


Рисунок 1. Влияние условий старения и типа наполнителя на условную прочность при растяжении.

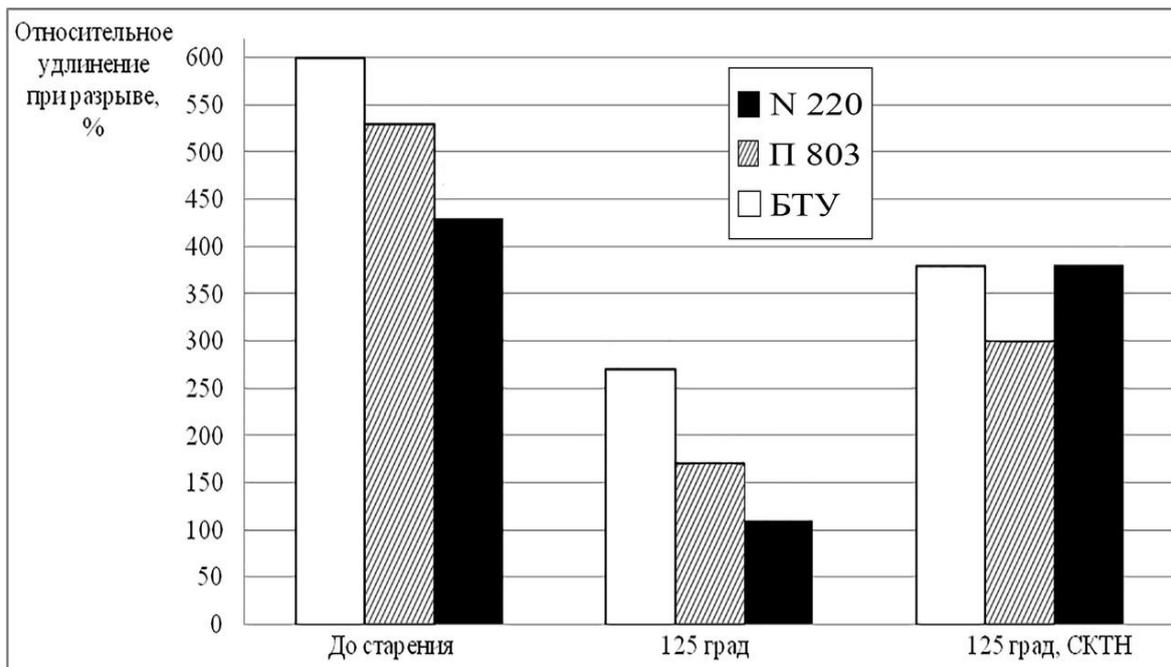


Рисунок 2. Влияние условий старения и типа наполнителя на относительное удлинение при разрыве.

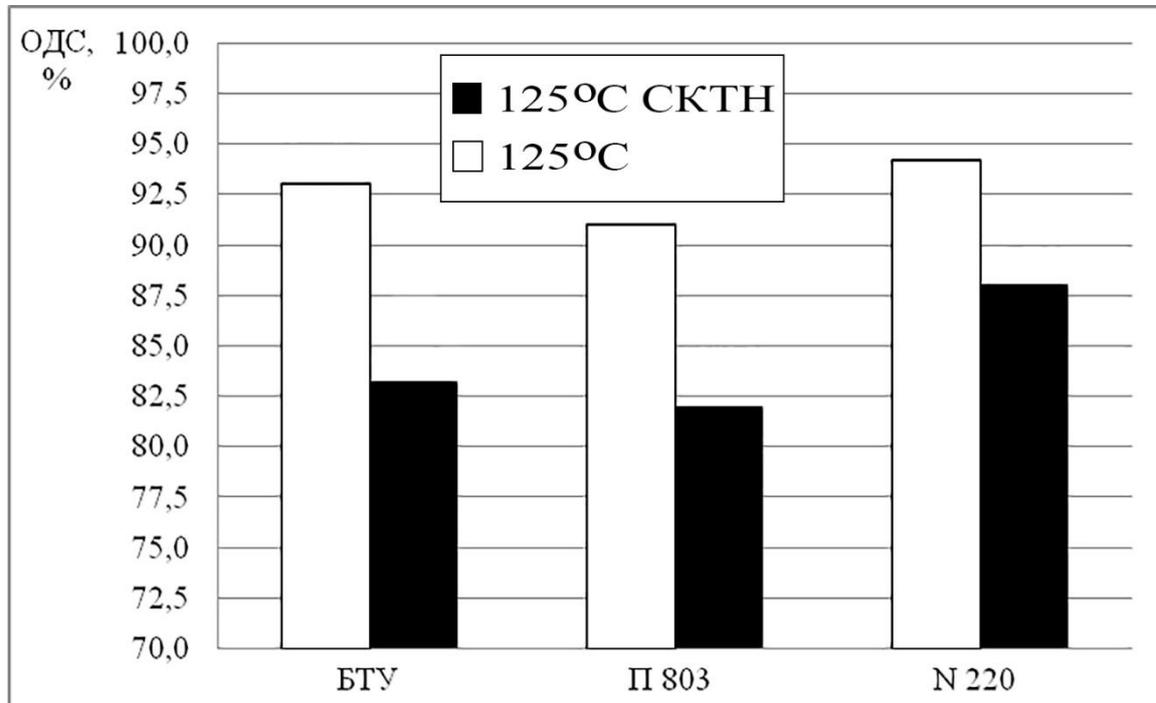


Рисунок 3 Влияние условий старения и типа наполнителя на остаточную деформацию сжатия.

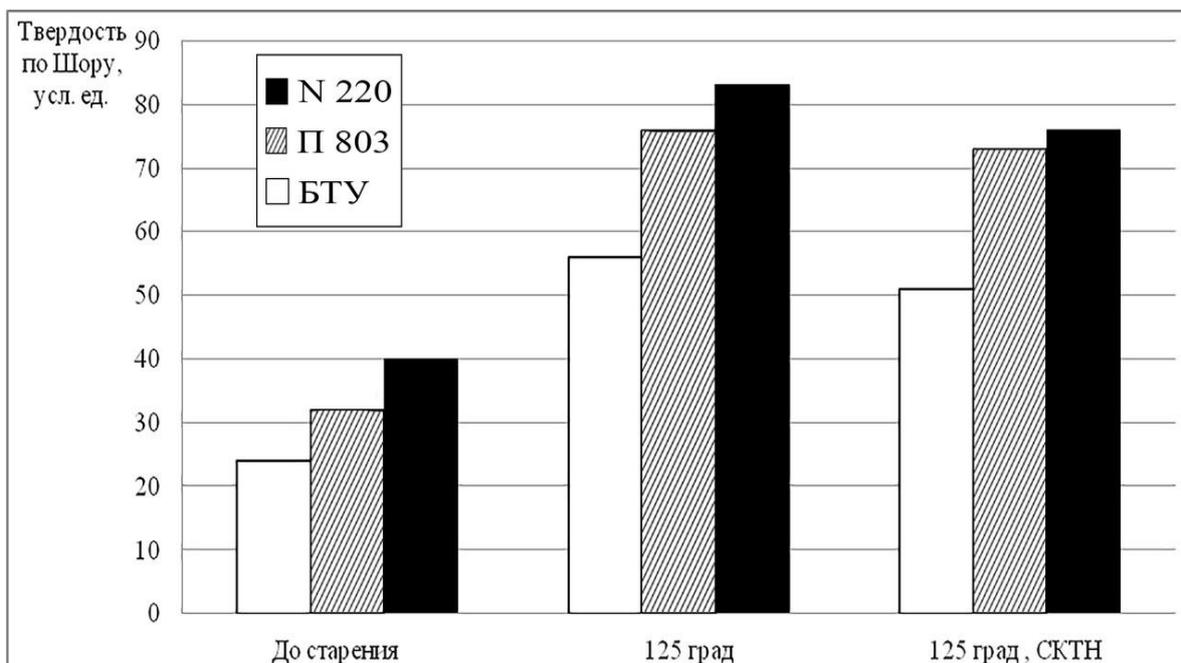


Рисунок 4. Влияние условий старения и типа наполнителя на твердость.

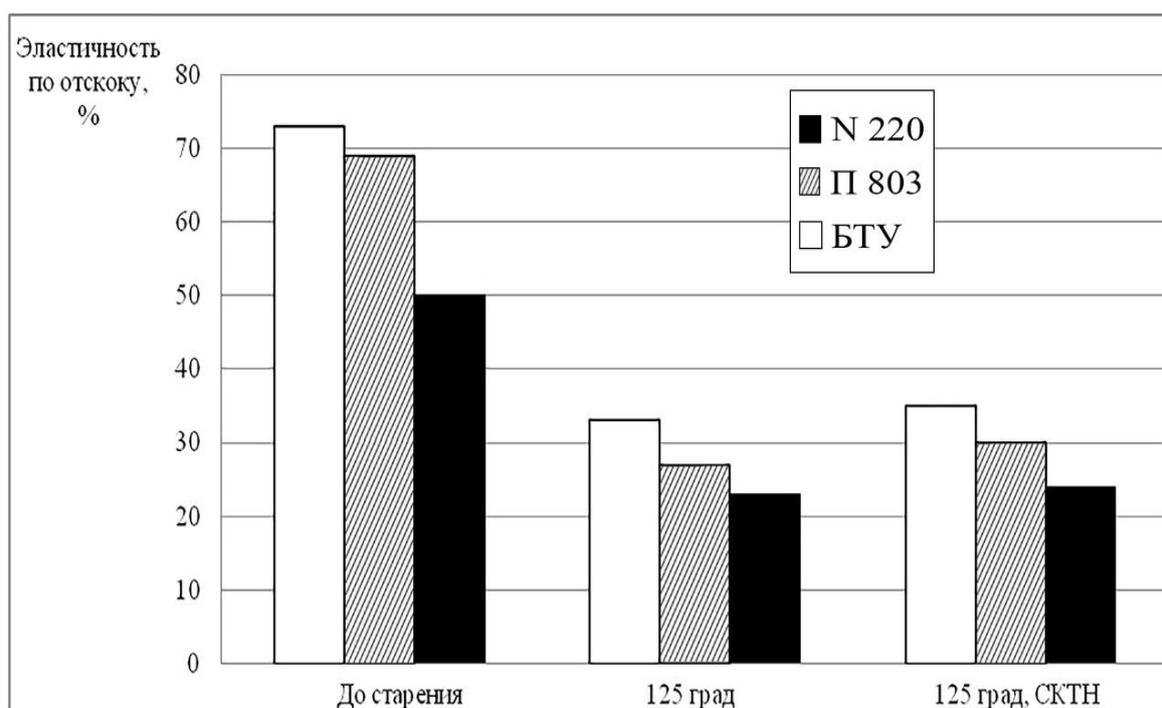


Рисунок 5. Влияние условий старения и типа наполнителя на эластичность по отскоку.

Из приведённых данных видно, что после теплового старения у резин на основе сополимера бутадиена и нитрила акриловой кислоты СКН-26АСМ снижается условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, эластичность по отскоку, но увеличивается твёрдость. Такие изменения

характеристик резин свидетельствуют о преобладании процессов структурирования над деструкцией при термоокислении.

При старении исследованных резин в среде жидкого полидиметилсилоксана характеристики резин изменяются в меньшей степени, чем при термоокислении в воздушной среде. Образцы, находящиеся в среде жидкого каучука СКТН, были подвержены меньшему старению, так как эти образцы были частично изолированы от воздействия кислорода воздуха.

Защитное действие среды СКТН в наибольшей степени проявляется для показателя относительное удлинение при разрыве, в меньшей степени проявляется для показателя условная прочность при растяжении и практически не проявляется для показателя эластичность по отскоку. Такой характер изменения показателей, очевидно, связан с тем, что при термоокислении резин на основе сополимера бутадиена и нитрила акриловой кислоты СКН-26АСМ процессы структурирования полимера преобладают над процессами деструкции.

Каталитическое действие активного технического углерода N 220 на процессы окисления исследованной резины проявляется по показателю условная прочность при растяжении. Для исследованной резины с N 220 наблюдали и повышенное значение остаточной деформации сжатия.

Из проведённых исследований можно сделать следующие *выводы*.

1. Показано, что при тепловом старении в среде полидиметилсилоксановой жидкости характеристики резин на основе сополимера бутадиена и нитрила акриловой кислоты СКН-26АСМ изменяются в меньшей степени, чем при тепловом старении в воздушной среде. Защитное действие среды полидиметилсилоксановой жидкости в наибольшей степени проявляется для показателя относительное удлинение при разрыве, в меньшей степени проявляется для показателя условная прочность при растяжении и практически не проявляется для показателя эластичность по отскоку.

2. Показано, что каталитическое действие активного технического углерода N 220 на процессы окисления исследованной резины на основе сополиме-

ра бутадиена и нитрила акриловой кислоты СКН-26АСМ проявляется по показателю условная прочность при растяжении.

Библиографический список

1. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М. : Химия, 1980. 264 с.
2. Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. М. : Химия, 1978. 528 с.
3. ГОСТ 13835-73. Каучук синтетический термостойкий низкомолекулярный СКТН. Технические условия. Прин. 15.03.1973; действ. с 15.03.1973. М. : Издательство стандартов, 1992. URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-13835-73> (дата обращения 22.02.2019).

Отработка методики оценки теплоёмкости резин с использованием DSC-60 ф. Shimadzu

Широкова Е. С.^а, Юферева Я. Н.^б, Ефремов В. Е.^с

кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров^а

аспирант кафедры химии и технологии переработки полимеров^б

студент 4 курса института химии и экологии^с

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{а,б,с}

E-mail: usr06779@vyatsu.ru^а, yan_yufereva@vyatsu.ru^б, stud070390@vyatsu.ru^с

Аннотация: Для моделирования температурного поля внутри шины, теплообразования в процессе эксплуатации и отвода тепла в окружающую среду необходимы сведения по теплоёмкости резин, образующих основные конструкционные элементы покрышки. В представленной работе подобраны оптимальные условия (скорость нагрева, тип тигля и т. д.) и проведена оценка теплоёмкости резин на основе каучуков, широко используемых в шинной промышленности (СКИ-3 и СКМС-30АРКМ-15), в интервале температур 30-100 °С с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что практически во всей области температур наблюдается увеличение теплоёмкости. Полученные значения теплоёмкости резин имеют более низкие значения по сравнению с теплоёмкостью чистых каучуков, что, предположительно, связано с большим содержанием наполнителя. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования теплофизических свойств резин с применением аналитических расчётов, так как экспериментальное определение теплофизических характеристик каждой резиновой смеси требует существенных материальных и временных затрат.

Ключевые слова: теплоёмкость, шинные резины, дифференциальный сканирующий калориметр.

Введение. В процессе эксплуатации автомобильные шины подвергаются значительным деформациям и испытывают значительные нагрузки, что приводит к теплообразованию и развитию в шинах высоких температур. Каждый элемент шины изготовлен на основе резины различного состава, что, несомненно, вызывает различный отклик на изменяющиеся температурные условия.

Температуру в конкретной точке шины можно определить на основе баланса между количеством тепла, создаваемым в каждую единицу времени, и возможностью отвода этого тепла.

Количество тепла, создаваемое в данной точке в единицу времени, определяется температурой окружающей среды, величиной и скоростью деформации, видом трения. Количество отводимого тепла зависит от теплофизических характеристик (теплоёмкости и теплопроводности), которые могут значительно варьироваться в зависимости состава и неизвестны для большинства рецептур резин.

Без данных по теплоёмкости и теплопроводности невозможно моделировать температурное поле внутри шины и определять конструктивные элементы, оказывающие наибольшее влияние на теплообразование и его отведение в окружающее пространство [Гринчук П. С., Данилова-Третьяк С. М., с. 21-24; Флеминг И. В., Ким В. С., с. 62-65; 3]

Для оценки теплоёмкости материалов находит широкое применение метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [4; ГОСТ Р 56754-2015].

Цель исследования. Целью данной работы было подобрать оптимальные условия и отработать методику оценки теплоёмкости резин с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC-60 ф. Shimadzu.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели требуется решение следующих задач:

- изучение методики оценки теплоёмкости на приборе DSC-60 ф. Shimadzu;
- подбор оптимальных параметров проведения испытаний для шинных резин: температурного интервала испытаний, скорости нагрева, типа тигля и т.д.;
- оценка теплоёмкости модельных резин на основе каучуков, широко используемых в шинной промышленности.

Методы исследования. Расчёт теплоёмкости при использовании метода ДСК основывается на использовании следующего уравнения:

$$C_{p}^{и.о.} = C_{p}^{к.о.} \cdot \frac{m^{к.о.} \cdot (\Phi^{и.о.} - \Phi^{п.})}{m^{и.о.} \cdot \Phi^{к.о.} - \Phi^{п.}},$$

где $C_{p}^{и.о.}$, $C_{p}^{к.о.}$ – удельная теплоёмкость исследуемого и калибровочного образца, Дж/(кг·К);

$\Phi^{и.о.}$, $\Phi^{к.о.}$, $\Phi^{п.}$ – тепловые потоки исследуемого, калибровочного образца и пустого тигля, Дж;

$m^{и.о.}$, $m^{к.о.}$ – масса исследуемого и калибровочного образца, кг.

Для установления значений тепловых потоков необходима реализация трёх циклов измерений: цикл с пустыми тиглями ($\Phi^{\text{п}}$); калибровочный цикл ($\Phi^{\text{к.о}}$); цикл с исследуемым образцом ($\Phi^{\text{и.о}}$).

Для стабилизации температуры рекомендуется изотермический сегмент, который в данной работе составлял 10 минут.

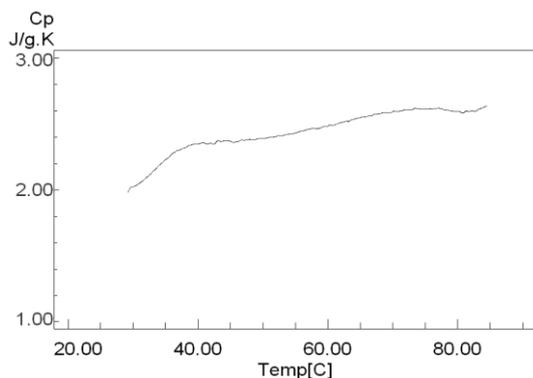
Очень важным является применение тиглей с высокой теплопроводностью, обеспечивающих хороший контакт с сенсором. В данной работе применялись алюминиевые тигли; плотный контакт с дном обеспечивался применением образцов с плоскопараллельными поверхностями; тигли не меняли своё положение во время всех измерений, масса образцов не изменялась.

Для выбора оптимальной скорости нагрева были проведены испытания на образцах ПЭВД 15303 при скоростях нагрева 2, 5 и 10 °С/мин. Результаты представлены на Рис. 1.

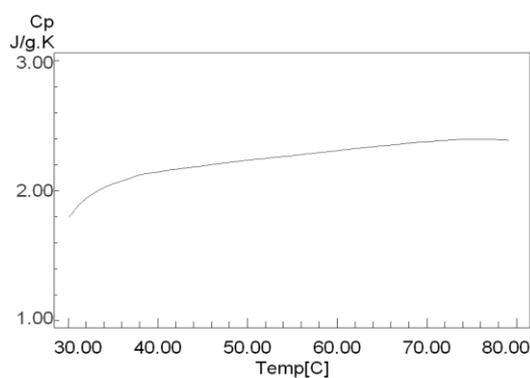
Для дальнейшего проведения испытаний была выбрана скорость нагрева 5 °С/мин.

Для проведения испытаний на образцах резин были приготовлены стандартные смеси на основе СКИ-3 (режим вулканизации 153 °С, 10 минут) и СКМС-30АРКМ-5 (режим вулканизации 163 °С, 20 минут) [Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М., с. 528].

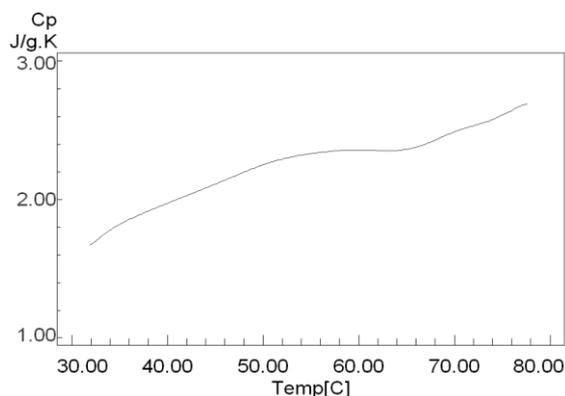
Теплоёмкость резин оценивали в температурном интервале 30-100 °С. Выбор такого интервала обусловлен тем, что температуры от 100 до 120 °С в покрышке являются критическими, а выше 120 °С – опасными и могут привести к быстрому разрушению шины.



а



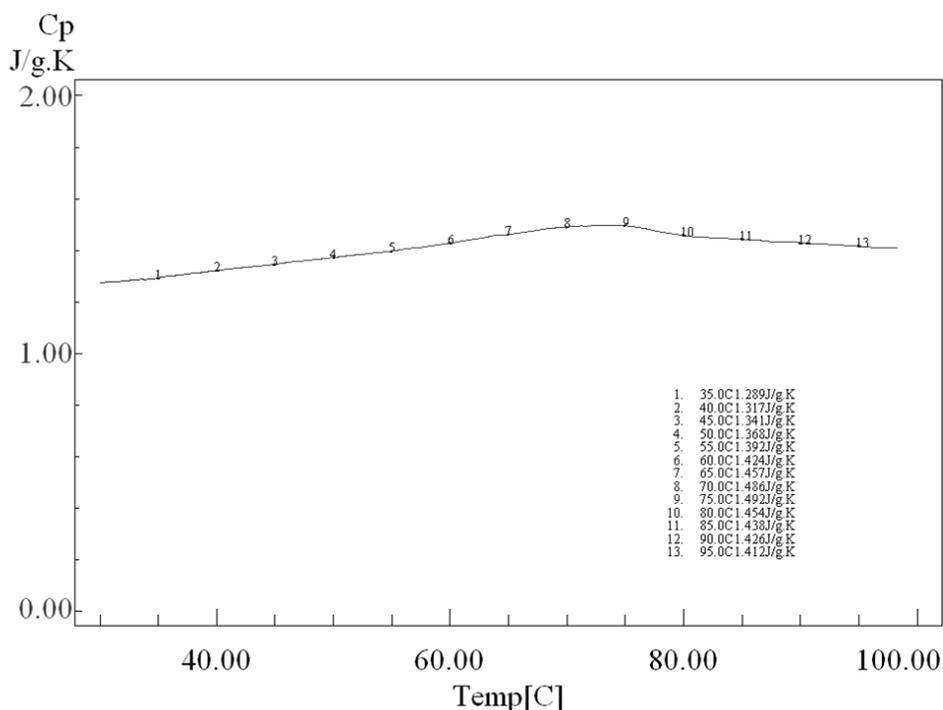
б



В

Рисунок 1. Зависимость теплоёмкости ПЭВД 15303 от температуры при различных скоростях нагрева: а – 2 °С/мин; б – 5 °С/мин; в – 10 °С/мин.

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты оценки теплоёмкости резин на основе каучуков СКИ-3 и СКМС-30АРКМ-15 в интервале температур 30-100 °С представлены на Рис. 2. Практически во всей области температур наблюдается увеличение теплоёмкости. Удельная теплоёмкость каучуков лежит в интервале значений 1,84-2,18 Дж/(г·К). Полученные значения теплоёмкости резин имеют более низкие значения, что, предположительно, связано с достаточно большим содержанием наполнителя (25 мас.ч. технического углерода N 220 и 25 мас. ч. технического углерода N 550 на 100 мас. ч. каучука).



а

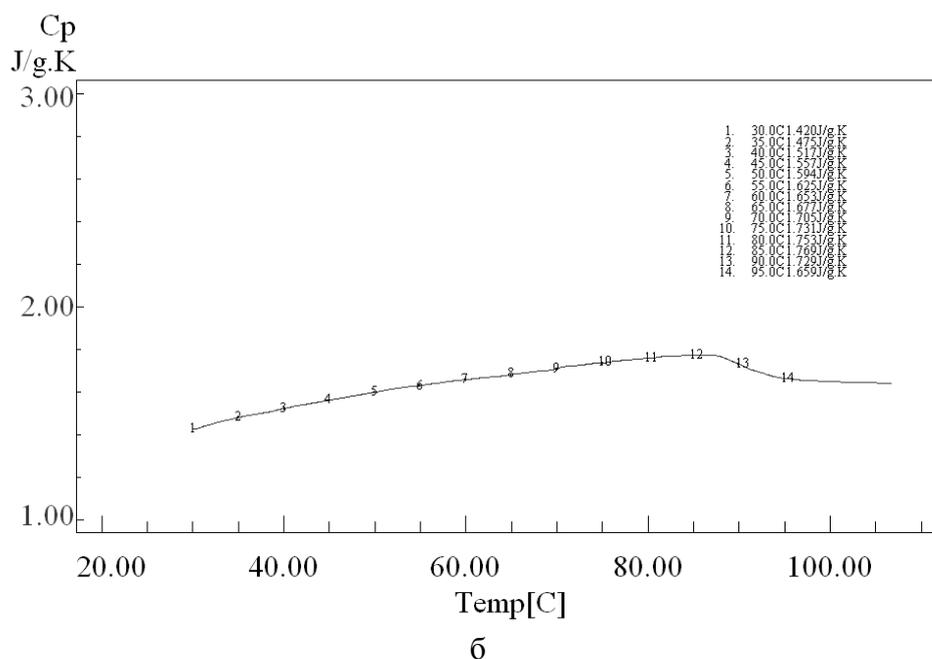


Рисунок 2. Результаты оценки теплоёмкости резин на основе каучуков в интервале температур 30-120 °С: а – СКИ-3; б – СКМС-30АРКМ-15.

Выводы. В результате работы освоена методика оценки теплоёмкости на приборе DSC-60 ф. Shimadzu; подобраны оптимальные условия оценки теплоёмкости шинных резин и получены зависимости теплоёмкости модельных резин на основе каучуков СКИ-3 и СКМС-30АРКМ-15 в интервале температур 30-100 °С.

Поскольку экспериментальное определение теплофизических характеристик каждой резиновой смеси требует существенных материальных и временных затрат, то полученные данные могут быть использованы для решения инженерной задачи, связанной с моделированием температурного поля внутри шины при помощи программного обеспечения SIMULIA ABAQUS. Аналитический расчёт даст возможность оценивать теплофизические характеристики резин на стадии разработки рецептур.

Библиографический список

1. Гринчук П. С., Данилова-Третьяк С. М. Теплообмен в массивных эластомерных композитных изделиях // Наука и инновации. 2017. № 11. С. 21-24.

2. Флеминг И. В., Ким В. С. Применение метода расчёта теплофизических свойств композиционных материалов к кабельным резинам // Известия Томского политехнического университета. 2010. № 4. С. 62-65.
3. Особенности нагрева шин при эксплуатации автомобиля // Tyretrader : сайт. URL: https://tyretrader.ua/article_info/articles_id_25.html (дата обращения 15.01.2019).
4. Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry // ASTM E 1269. 2018. № 11. URL: <https://www.astm.org/Standards/E1269.html> (дата обращения 15.01.2019).
5. ГОСТ Р 56754-2015 (ИСО 11357-4:2005) Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 4. Определение удельной теплоёмкости. Прин. 01.12.2016; дейст. с 01.01.2017. М. : Стандартиформ, 2016. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200128341> (дата обращения 15.01.2019).
6. Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. М. : Химия, 1978. С. 528.

Влияние гидроксидов переходных металлов на рН растворов в камерах электродиализатора

Шишкина С. В.^a, Бервицкая О. С.^b, Леушина Я. В.^c

профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств^a
аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств^b

магистрант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a,b,c}
E-mail: shishkina@vyatsu.ru^a, stud109545@vyatsu.ru^b, stud096608@vyatsu.ru^c

Аннотация: Изучена каталитическая активность труднорастворимых осадков гидроксидов меди, никеля и цинка по отношению к реакции диссоциации воды на границе ионообменная мембрана/раствор сульфата меди или никеля и хлорида цинка. Показано, что каталитическая активность осадка гидроксида меди снижается вследствие его постепенного перехода в оксид меди, в результате чего раствор камеры обессоливания подкисляется. Осадок гидроксида никеля не изменяет состав, сохраняя каталитическую активность, вследствие чего раствор камеры обессоливания подщелачивается. Потоки ионов соли и числа переноса ионов $H^+(OH^-)$ определяются особенностями взаимодействия функциональных групп с катионами меди, никеля и цинка и свойствами поверхности мембран.

Ключевые слова: ионообменные мембраны, сверхпредельный ток, комплексообразование, диссоциация воды, труднорастворимые осадки.

Введение. Применение высокоинтенсивных токовых режимов является приоритетной задачей электромембранной технологии. Это позволяет сократить площадь используемых дорогостоящих ионообменных мембран и создавать более компактные электродиализные аппараты, вследствие чего уменьшаются капитальные и текущие затраты. В умеренно разбавленных растворах электролитов основным механизмом переноса ионов через ионообменные мембраны являются электромиграция и диффузия. Как показано в работе А. М. Пирса, механизм протекания сверхпредельного тока достаточно сложен [Peers A. M., p. 126]. В этом режиме электродиффузионный перенос ионов сопряжен с другими эффектами, основными из которых являются: (1) электроконвекция (ЭК), вызывающая перемешивание обедненного раствора вблизи поверхности мембраны и рост массопереноса; (2) генерация ионов H^+ и OH^- , приводящая к нежелательному в большинстве случаев сдвигу рН обессоливаемого и концентрируемого растворов. Механизм ЭК зависит от скорости течения раствора между мембранами, от приложенного скачка потенциала, а также от свойств поверхности используемых мембран [Kwak R., p. 151; Urtenov M.,

р. 196; Rubinstein I., Zaltzman B., p. 31; Korzhova E., p. 18; Письменная Н. Д., р. 164].

Применение электродиализа позволяет минимизировать сброс соединений токсичных тяжелых металлов (ТТМ) в окружающую среду (ПДК ТТМ для сброса в горколлектор составляет не более 0,02 мг/л) и вернуть их в технологические процессы. Исследование механизма транспорта ионов ТТМ через мембраны позволит найти пути повышения эффективности процесса электродиализа растворов, содержащих ионы ТТМ.

Цель исследования. Изучить электрохимическое поведение ионообменных гетерогенных мембран МК-40, МА-41 (Россия) и СМ-РР, АМ-РР (Чехия) в растворах хлоридов и сульфатов меди, никеля и цинка с концентрацией 0,01 н.

Задачи исследования. Установить причины изменения или стабильности каталитической активности осадков гидроксидов меди никеля и цинка.

Методы исследования. Для исследования были выбраны гетерогенные мембраны МК-40 и МА-41 («Щекиноазот», Россия) и АМ-РР и СМ-РР («МЕГА», Чехия), представляющие собой композиты, содержащие ионообменную смолу и полиэтилен в качестве инертного связующего. Анионообменные мембраны содержат четвертичные аммониевые основания в качестве функциональных групп, а катионообменные мембраны являются сульфокатионитовыми. Однако технология изготовления мембран чешского производства отличается от технологии изготовления российских мембран. Смола и полиэтилен в случае с чешскими мембранами имеют гораздо более мелкий помол с размером частиц 10-12 мкм, чем у российских – 30-40 мкм [Гаршина Т. И., Маркова Л. П., с. 44]. Российские мембраны изготавливаются методом горячего прессования, а чешские – горячим вальцеванием [Гаршина Т. И., Маркова Л. П., с. 44; Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., с. 766]. Определение чисел переноса ионов проводилось методом избирательной поляризации, измерение концентрационных зависимостей электропроводности мембран проводилось с помощью импедансметра «Элинс» с выделением омической составляющей [Шапошник В. А., Козадрова О. А., с. 88]. Исследования микрорельефа поверхности мембран про-

водились методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели NTegra Prima (Россия, Зеленоград) в полуконтактном режиме на сухих образцах. Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения АСМ Solver P47 Pro Nova RC1. Основные характеристики исследуемых мембран сведены в Табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики исследуемых мембран

Тип мембраны	Функциональные группы	Обменная емкость, мг-экв/г наб.	Влагосодержание, %
МК-40 (Россия)	-SO ₃ H	1,54	51±4
МА-41(Россия)	-N(CH ₃) ₃ ⁺	1,44	37±1
СМН-РР(Чехия)	-SO ₃ H*	≥ 1,3*	55±5*
АМН-РР(чехия)	-N(CH ₃) ₃ ⁺ *	≥ 1,9*	60±5*

*Значение указано в каталоге производителя

Результаты исследований, их обсуждение. Развитие технологии электролиза ограничено недостаточным знанием свойств ионообменных мембран в растворах, содержащих многозарядные катионы. Увеличение заряда противоионов приводит к уменьшению электропроводности катионообменной мембраны вследствие уменьшения подвижности многозарядных ионов и из-за снижения влагосодержания мембраны (Табл. 2). Структура транспортных каналов, как известно, играет главную роль в процессах переноса и селективных свойствах мембран. Показано, что микрорельеф поверхности мембран зависит от природы противоиона. Многозарядные противоионы уменьшают набухание ионообменной смолы, что приводит к расширению пор, трещин и микротрещин на границах зерен смолы и инертного связующего. Вклад глубины этих дефектов поверхности мембраны приводит к увеличению высоты микропрофиля. Увеличение микрошероховатости поверхности приводит к развитию электроконвекции, которая является наиболее важным механизмом увеличения массопереноса в разбавленных растворах при токах выше предельного. При обтекании пре-

пятствий раствором образуются вихри, что приводит к уменьшению толщины диффузионного пограничного слоя. Это усиливает роль электроконвекции, поскольку доля толщины этого слоя, занимаемая областью пространственного заряда, увеличивается. Кроме того, массоперенос протекает более интенсивно вблизи электрически неоднородной поверхности гетерогенных мембран.

Таблица 2

Объемные доли гелевой и межгелевой фаз в растворах хлорида цинка

Мембрана	NaCl		ZnCl ₂	
	f ₁	f ₂	f ₁	f ₂
МК-40	0,40	0,60	0,18	0,82
СМ-РР	0,23	0,76	0,12	0,80

Наличие ионов переходных металлов в рабочих растворах приводит к образованию гидроксидов на поверхности катионообменных мембран и комплексных соединений ионов этих металлов с функциональными группами анионообменных мембран (Рис.1, 2).

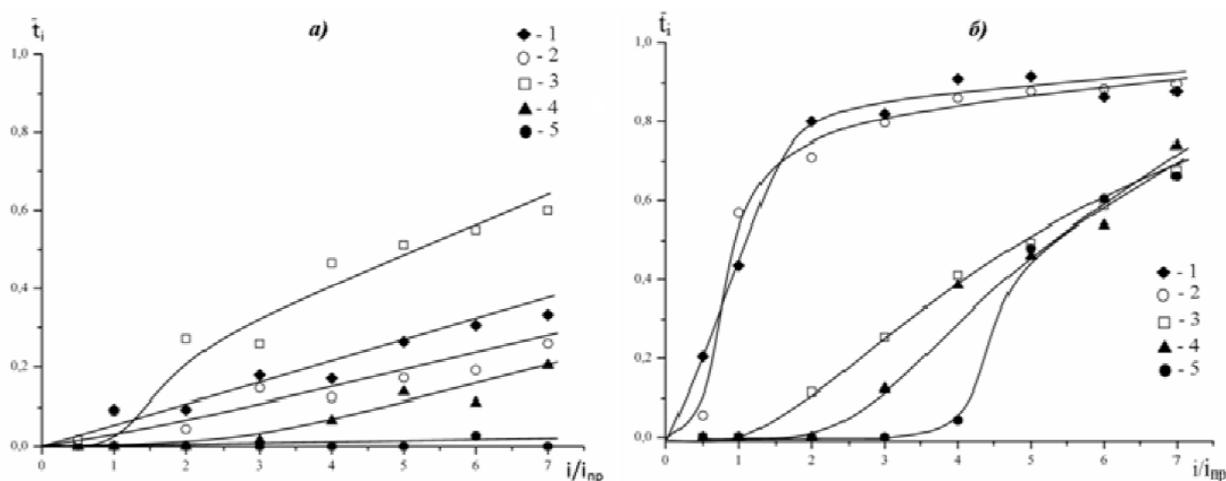
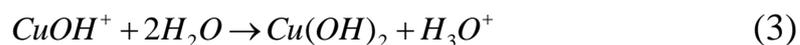


Рисунок 1. Зависимости чисел переноса ионов водорода (1,2) и гидроксила (3-5) через мембраны в растворах сульфатов меди (а) и никеля (б) от безразмерной плотности тока: МК-40 (1), СМН (2), МА-41 (3), АМН (4), МА-40 (5)

Образующиеся гидроксиды обладают каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды по механизму, предложенному в работе С. С. Мельникова [Мельников С. С., с.151]:





Это приводит к существенному сдвигу рН примембранного слоя катионообменной мембраны в сторону подщелачивания и вызывает образование труднорастворимых гидроксидов ТТМ. Параллельно происходит рост чисел переноса ионов $\text{H}^+(\text{OH}^-)$ через мембраны (Рис. 1, 2), что подавляет электроконвекцию.

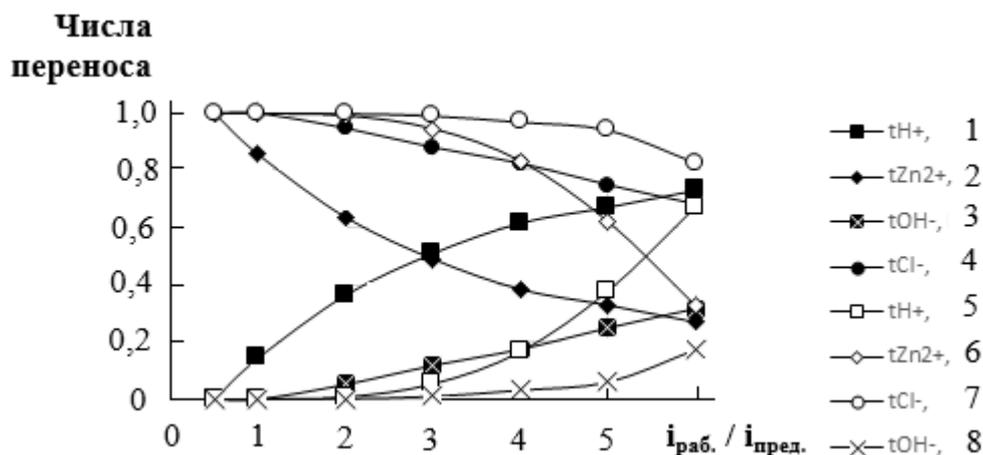


Рисунок 2. Зависимости чисел переноса ионов соли и продуктов диссоциации воды от безразмерной плотности тока в растворах хлорида цинка. Мембранная пара МК-40/МА-41: кривые 1-4; мембранная пара СМ-РР/АМ-РР: кривые 5-8.

Исследование электродиализа раствора хлорида меди с применением мембранной пары МА-41/МК-40 показало, что на поверхности мембраны МК-40 в камерах обессоливания образуется осадок, содержащий гидроксиды ТТМ, каталитически ускоряющие процесс генерации ионов $\text{H}^+(\text{OH}^-)$. В случае растворов хлорида и сульфата меди происходит переход в неактивный оксид CuO . Последний обнаруживается также и в фазе мембраны МА-41, что приводит к росту её сопротивления. Показано, что несмотря на образование осадков, процесс разделения происходит достаточно эффективно. Возможно, связывание ионов OH^- в малорастворимый осадок снижает их влияние на заряд ОПЗ катионообменной мембраны и создает условия для развития электроконвекции, интенсифицирующей массоперенос.

В случае растворов хлорида и сульфата никеля образующийся труднорастворимый осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ не меняет состав и продолжает катализировать реак-

цию диссоциации воды, что приводит к устойчивому подщелачиванию камеры обессоливания (Рис.3) и наращиванию объемного осадка.

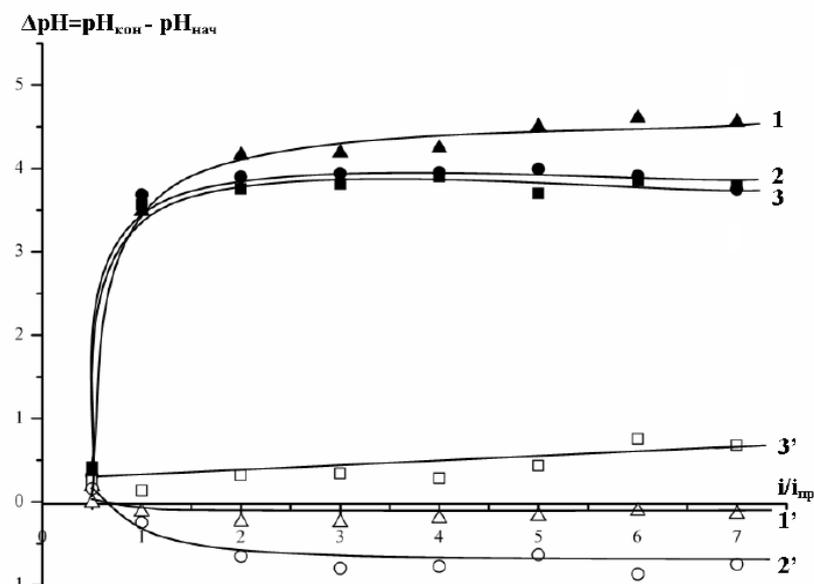


Рисунок 3. Изменение pH растворов NiSO₄ (1-3) и CuSO₄ (1'-3') в камере обессоливания, образованной мембранными парами: МК-40/ МА-40 (1,1'), МК-40/ МА-41 (2,2'), СМН/АМН (3,3')

Сравнение структурных параметров катионообменных мембран МК-40 и СМ-РР (Табл.1) свидетельствует о том, что объёмная доля межгелевого раствора в мембране СМ-РР несколько меньше, чем в МК-40. Возможно, этим обусловлено более медленное снижение значений чисел переноса ионов соли с ростом плотности тока (Рис.1) для мембран СМ-РР и АМ-РР. Вследствие того, что в фазе анионообменной мембраны присутствует большое количество ионов хлора, комплексообразование в межгелевом растворе происходит вплоть до частиц с наибольшим количеством лигандов ($ZnCl_4^{2-}$), что приводит к транспорту в анионообменных мембранах коионов (ионов цинка) и может существенно иммобилизовать основные противоионы (ионы хлора). Необходимо отметить также такую особенность процесса электродиализа раствора хлорида цинка, как отсутствие осадков на поверхности катионообменных мембран в камерах обессоливания и появление их на поверхности анионообменных мембран в буферных камерах. При этом происходит подкисление рабочих камер (обессоливания и концентрирования) вплоть до превышения предельного тока катионообменной мембраны в 4 раза (Рис. 2). Возможно, что транспорт ионов гидроксила через анионообменные

мембраны приводит к сильному подщелачиванию примембранного слоя и проявлению амфотерных свойств гидроксида цинка.

Выводы. Электрохимическое поведение гетерогенных ионообменных мембран в растворах, содержащих многозарядные ионы ТТМ, определяется каталитическими свойствами их труднорастворимых гидроксидов. В условиях возможного комплексообразования и избытка в фазе мембраны комплексообразующих анионов поведение мембран определяется составом контактирующих растворов.

Библиографический список

1. Peers A. M. Membrane phenomena // Discussions of the Faraday Society. Vol. 21. 1956. P. 124-125.
2. Kwak R. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations / R. Kwak et al. // Phys. Rev. Lett. № 110. 2013. P. 501-509.
3. Urtenov M. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties / M. Urtenov, V. Nikonenko, G. Pourcelly et al. / J. Membr. Sci. № 447. 2013. P. 190-198.
4. Rubinstein I., Zaltzman B. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes // Phys. Rev. Lett. № 114. 2015. P. 502-511.
5. Korzhova E. Transfer of electrolyte ions and water dissociation in anion-exchange membranes under intense current conditions. / E. Korzhova, N. Pismenskaya, V. Nikonenko et al. // J. Membr. Sci. № 500. 2016. P.161-169.
6. Письменная Н. Д. Влияние характеристик границы ионообменная мембрана/раствор на массоперенос при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. Т. 48. 2012. С. 687-694.
7. Гаршина Т. И., Маркова Л. П. Ионообменные мембраны производства ОАО «Щекиноазот» // Материалы российской научной конференции «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (22-25 мая 2006 г.). Краснодар; Туапсе : Изд-во Кубанского гос. ун-та. 2006. С. 44-47.
8. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами // Электрохимия. 2012. Т.48 №7. С. 766-677.
9. Шапошник В. А., Козадерова О. А. Перенос водородных и гидроксидных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока // Электрохимия. Т.48. № 8. 2012. С. 870-875.
10. Мельников С. С. Влияние гидроксидов D-металлов на диссоциацию воды в биполярных мембранах// Мембраны и мембранные технологии. Т. 1. № 2. 2011. С. 149-156.

Подбор режима 3D-печати АБС-пластиком при помощи принтера Hercules Strong

Юферева Я. Н.^a, Мокеева А. А.^b, Пестовский К. А.^c

аспирант кафедры химии и технологии переработки полимеров^a

магистрант 2 курса института химии и экологии^b

студент 1 курса института химии и экологии^c

Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация^{a, b, c}

E-mail: yan_yufereva@vyatsu.ru, stud097045@vyatsu.ru, stud106172@vyatsu.ru

Аннотация: Одним из популярных методов получения штучных изделий на сегодняшний день является 3D-печать. В зависимости от существующих технологий данным способом можно получать изделия из металлов, керамики, пластмасс. При печати полимерными материалами производители сталкиваются с проблемой их усадки. Размеры готового продукта часто отличаются от размеров модели. Изменение линейных размеров возникает в результате релаксационных и ориентационных процессов, протекающих в полимерных материалах. Кроме того, огромное влияние на усадку оказывают параметры переработки термопластичного материала: температура и скорость экструзии (печати).

В данной статье представлены результаты исследования различных режимов печати АБС-пластиком на принтере Hercules Strong. На основе расчётов изменения размеров образцов, полученных при печати в разных условиях, подобран оптимальный режим печати АБС-пластиком. При выбранных условиях наблюдается наименьшая усадка образца. В дальнейшем полученный режим печати может быть использован для изготовления изделий из АБС-пластика на базе оборудования Центра компетенций «Полимерные материалы».

Ключевые слова: 3D-печать, полимерные материалы, усадка полимерных материалов, 3D-принтер.

Введение. При использовании 3D-печати, как самостоятельной технологии получения качественных изделий, необходимо обеспечить оптимальные условия печати. К наиболее важным условиям при печати следует отнести: соблюдение температурного режима переработки полимера, обеспечение надёжной адгезии полимерного материала к столику при помощи плёнки или специального лака. Как правило, не всегда изделия, полученные данным способом, соответствуют размерам, заложенным в исходной 3D-модели. Поскольку процесс печати напоминает приближенно экструзию, при охлаждении полимерного материала и переходе его из вязкотекучего состояния в стеклообразное наблюдается изменение размеров образца. Основные причины, оказывающие влияние на изменения размеров (усадку) готового образца: релаксационные свойства полимера, стеклование, кристаллизация [Крыжановский В. К., с. 134]. Релаксационные процессы в термопластах связаны с кинетической подвижностью молекулярно-кинетических единиц (сегментов, атомов), ориентационны-

ми процессами, температурой и скоростью изменения конформаций макромолекул [Бартенев Г. М., Бартенева А. Г., с. 25].

При изготовлении изделий, являющихся частью механизма, соответствие размеров заданным по модели или чертежу необходимо. Соответственно исследование процессов усадки, вызывающей изменение размеров изделия, является актуальной темой данной области.

Цель исследования – изучение процесса печати АБС-пластиком.

Задача исследования – подбор оптимального режима печати, при котором проявляется наименьшая усадка образца.

Методы исследования. В качестве объекта исследования была выбрана призма, в основании которой лежит четырехугольник, с размерами 20x20x20 мм. Оценка усадки проводилась в соответствии с ГОСТ 18616-80 [ГОСТ 18616-80. Пластмассы. Метод определения усадки]. Реализовывались следующие режимы испытаний:

- 1) постоянная скорость движения печатающей головки при различных температурах расплава полимера;
- 2) различная степень заполнения изделия;
- 3) постоянная температура расплава полимера с различной скоростью перемещения печатающей головки.

Модель объекта была создана при помощи САПР Solidworks, после чего преобразовывалась в необходимый цифровой формат для печати при помощи ПО Ideamaker.

На основе литературных данных были подобраны условия для первого режима печати [4]. По результатам эксперимента осуществлялся подбор условий для двух других режимов, представленных в Табл 1.

Результаты исследований и их обсуждение. На Рис. 1 показаны результаты печати при различных температурах расплава. Как видно из графика, наименьший процент усадки проявляется при температуре 220 °С. Это связано с тем, что слои полимерного материала охлаждаются быстрее, чем происходят процессы релаксации.

Режимы печати

1 режим			2 режим			3 режим		
Т рас., °С	Скорость печатающей головки, мм/сек	Степень заполнения, %	Т рас., °С	Скорость печатающей головки, мм/сек	Степень заполнения, %	Т рас., °С	Скорость печатающей головки, мм/сек	Степень заполнения, %
220	40	100	220	40	40	220	30	100
225	40	100	220	40	80	220	35	100
230	40	100	220	40	100	220	40	100

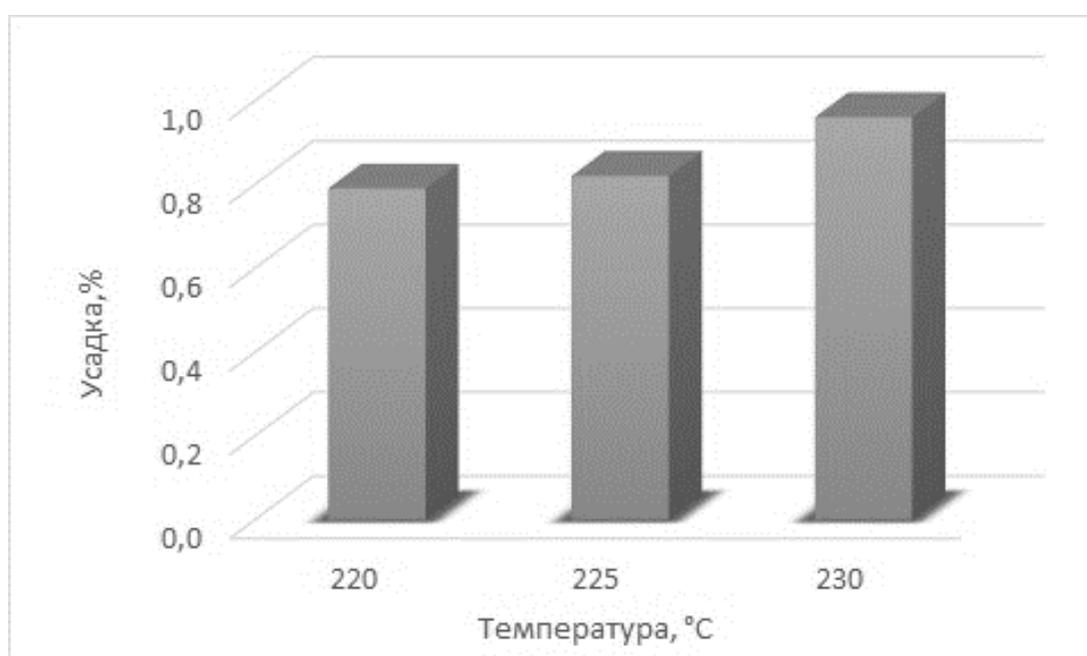


Рисунок 1. Результаты расчётов процента усадки при различных температурах со скоростью печати 40 мм/сек.

Результаты оценки влияния степени заполнения на усадку при печати (температура печати 220 °С) представлены на Рис. 2.

По результатам испытаний видно, что наименьшая усадка наблюдается при степени заполнения 100%. Так как слои располагаются ближе друг к другу, возрастает плотность изделия и межслойная адгезия материала.

По данным, представленным на Рис. 3 видно, что наименьшая усадка наблюдается при скорости печати 35 мм/сек. Это объясняется тем, что при более

высоких скоростях печати слои не успевают остывать, происходит коробление изделия уже на начальных этапах создания модели. Течение при высоких скоростях сдвига приводит к деформациям и разрушениям структуры полимера. Обратный эффект наблюдается при печати более низкими скоростями, слои застывают очень быстро, в результате чего процессы релаксации не успевают протекать.

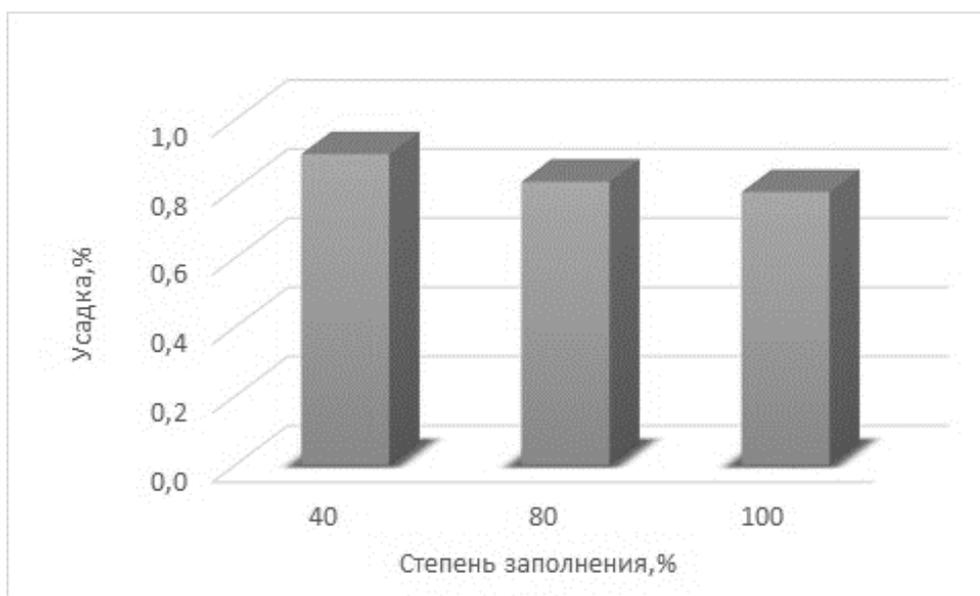


Рисунок 2. Результаты расчётов процента усадки при температуре 220 °С при различных степенях заполнения изделия.

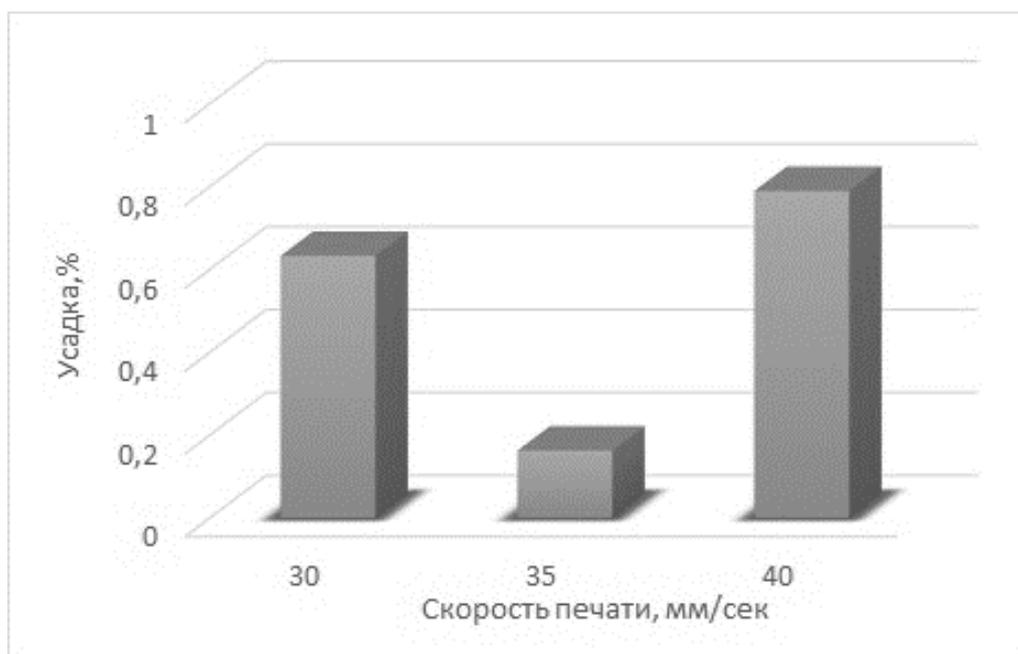


Рисунок 3. Результаты расчётов процента усадки при температуре 220 °С, степени заполнения 100%, разных скоростях печати.

Выводы. По результатам проведенных исследований был подобран режим печати АБС-пластиком. Основные параметры режима: температура печати – 220 °С, степень заполнения изделия – 100%, скорость движения печатающей головки – 35 мм/сек. При данных условиях процент усадки составил 0,16 %.

Полученные условия печати будут в дальнейшем практически использоваться для изготовления изделий из АБС-пластика на базе центра компетенций «Полимерные материалы» Вятского государственного университета.

Библиографический список

1. Крыжановский В. К. Производство изделий из полимерных материалов: учебное пособие. СПб. : Профессия, 2008. 460 с.
2. Бартенев Г. М., Бартенева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. М. : Химия, 1992. 384 с.
3. ГОСТ 18616-80. Пластмассы. Метод определения усадки. Прин. 01.01.1980 ; действ. с 01.01.1980. М. : Издательство стандартов, 1980. URL: [//http://internet-law.ru](http://internet-law.ru) (дата обращения 19.01.2019).
4. Оптимальные параметры печати // 3Dtoday. URL: <http://3dtoday.ru> (дата обращения 19.01.2019).