

**Для цитирования:**

Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г., Базанов А.В., Смирнов П.Р., Радугин М.В. Химическая трансформация технического волокна льна, пеньки и джута в целлюлозу и их пиролиз. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 97– 104.

**For citation:**

Prusov A.N., Prusova S.M., Zakharov A.G., Bazanov A.V., Smirnov P.R., Radugin M.V. Chemical transformation of technical fiber of flax, hemp and jute to cellulose and their pyrolysis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 97– 104.

УДК 536.658.2 + 547.458.81

**А.Н. Прусов, С.М. Прусова, А.Г. Захаров, А.В. Базанов, П.Р. Смирнов, М.В. Радугин**

Александр Николаевич Прусов (✉), Светлана Михайловна Прусова, Анатолий Георгиевич Захаров, Александр Владимирович Базанов, Михаил Владимирович Радугин

Лаборатория «Физическая химия гетерогенных систем полимер-жидкость», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045  
e-mail: anp@isc-ras.ru (✉), psm@isc-ras.ru, agz@isc-ras.ru, bazanov\_av@jabber.isc-ras.ru, radugin\_mv@jabber.isc-ras.ru

Павел Ростиславович Смирнов (✉)

Объединенный физико-химический центр растворов. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045  
e-mail: prs@isuct.ru (✉)

**ХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ВОЛОКНА ЛЬНА, ПЕНЬКИ И ДЖУТА В ЦЕЛЛЮЛОЗУ И ИХ ПИРОЛИЗ**

*Получены образцы целлюлозы из технического волокна льна, пеньки и джута, как потенциально новых ее источников. Методами химического анализа, широкоугольного рентгеновского рассеяния, ИК-Фурье спектроскопии, электронной микроскопии проведено исследование химического состава, надмолекулярной структуры образцов. Методом термogrавиметрического анализа проведено исследование термической стабильности технических волокон и целлюлозы льна, джута, пеньки.*

**Ключевые слова:** целлюлоза, лен, пенька, джут, структура, термическая устойчивость, физико-химические свойства

**A.N. Prusov, S.M. Prusova, A.G. Zakharov, A.V. Bazanov, P.R. Smirnov, M.V. Radugin**

Alexander N. Prusov (✉), Svetlana M. Prusova, Anatoly G. Zakharov, Alexander V. Bazanov, Mikhail V. Radugin

Laboratory of Physical Chemistry of Heterogeneous Polymer-Liquid Systems, Institute of Solutions Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

e-mail: anp@isc-ras.ru (✉), psm@isc-ras.ru, agz@isc-ras.ru, bazanov\_av@jabber.isc-ras.ru, radugin\_mv@jabber.isc-ras.ru

Pavel R. Smirnov (✉)

The Combined Physical and Chemical Center of Solutions, Institute of Solutions Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

e-mail: prs@isuct.ru (✉)

## CHEMICAL TRANSFORMATION OF TECHNICAL FIBER OF FLAX, HEMP AND JUTE TO CELLULOSE AND THEIR PYROLYSIS

*Taking into account the chemical composition and morphological features the technical high purity fibers of flax, hemp and jute were studied as a new potential source of cellulose. The kinetics of the oxidation-hydrolytic method was shown for producing pulp from technical jute fibers in an aqueous alkaline medium containing the active components. The degree of removal of non-cellulosic components from technical jute fibers increases with the concentration of sodium hydroxide in an aqueous medium containing active additives, as well as with the increase in processing time and temperature. With the methods of chemical analysis, wide-angle X-ray scattering, FT-IR spectroscopy, electron microscopy the chemical composition and the supramolecular structure of the samples was studied. The thermal stability of the technical fibers, flax pulp, jute and hemp were determined. It was found that the obtained samples of linen, hemp and jute cellulose have  $I_{\beta}$  monoclinic modification. The crystallinity of the test samples according to X-ray diffraction method and calculated by limiting adsorption of water was the same within the error. This demonstrates the correctness of using the adsorption method for assessing the degree of crystallinity of cellulose. The obtained cellulose flax, hemp and jute were thermally stable up to 324-337 °C.*

**Key words:** cellulose, flax, hemp, jute, structure, thermal stability, physical and chemical properties

Интенсивно развивающимся направлением химии функциональных материалов является создание наноструктурированных композитов, состоящих из органических и минеральных компонентов. Свойства композитных материалов определяются не только химической природой компонентов, но также их морфологическими и межфазными характеристиками. В полной мере это относится к биополимерам, используемым в качестве матриц для создания гибридных металлосодержащих нанокompозитов путем направленного синтеза.

Как свидетельствуют проведенные аналитические исследования современных тенденций, возрастает интерес к целлюлозе однолетних растений как прекурсоры для производства очень разнообразных материалов. Кроме этого решают-

ся проблемы глубокой переработки растительного сырья, импортозамещения хлопка, как источника целлюлозы, и экологии путем сокращения или замещения химически вредного материалоемкого производства целлюлозы из древесины.

Целью данной работы является синтез целлюлозы из технических волокон льна, пеньки и джута, как потенциально новых источников целлюлозы, детальный анализ их физико-химических характеристик и исследование термической стабильности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного объекта исследования использовали технические волокна льна, джута и пеньки.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов проведен на дифрактометре фирмы D8 Advance по схеме Брегга-Брентано с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,1542$  нм) и  $\text{MoK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,071$  нм). Степень кристалличности ( $X$ ) рассчитана по формуле Сегала [1], использованной в работах [2, 3]:

$$X = (I_{200} - I_{am}) / I_{200} \cdot 100\%,$$

где  $I_{200}$  и  $I_{am}$  – интенсивности рефлексов при  $2\theta \approx 22,5^\circ$  и  $2\theta \approx 19^\circ$  соответственно.  $I_{200}$  и  $I_{am}$  находили как расстояние от базовой линии до вершины пика при  $2\theta \approx 22,5^\circ$  и минимума при  $2\theta \approx 19^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha$ -излучения). Проведен сравнительный анализ  $X$ , полученной методом РСА и методом адсорбции воды (МА) [3], согласно которому:

$$X = 100 - 2,0 \cdot m_\infty,$$

где  $m_\infty$  – предельная величина растворимости воды в абсолютно сухой целлюлозе (г  $\text{H}_2\text{O}/100$  г целлюлозы).

Размер кристаллитов  $L$  рассчитывали по Шерреру [4]:

$$L = 0,9\lambda / (\beta \cos\theta),$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\theta$  – брегговский угол, град;  $\beta$  – интегральная ширина рефлекса с индексом 200 (рад), которая по величине близка к ширине на половине высоты, поэтому ее называют полушириной.

Межплоскостное расстояние рассчитывали по Брэггу:

$$d = 0,9\lambda / (2\sin\theta).$$

Термогравиметрический анализ проведен на термомикровесах TG 209 F1 Iris фирмы Netzsch (Германия) с использованием платиновых тиглей в атмосфере сухого аргона при скорости пропускания 15 мл/мин и скорости нагрева 10 К/мин, нагрев от 25 °С до 950 °С.

ИК спектры получены на спектрофотометре «VERTEX 80» («Германия») в области частот 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ .

Степень полимеризации (СП) целлюлозы определяли по вязкости ее раствора в кадоксене [5]. Для оценки химического состава биополимеров использовали общеизвестные методики [5, 6].

Морфологию исследуемых образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision40 при ускоряющем напряжении 1 кВ с использованием детектора вторичных электронов (SE2).

Оценка удельной поверхности, размера пор целлюлозных образцов проведена на автоматическом анализаторе удельной поверхности и размера пор NOVA Series 1200e методом низко-

температурной адсорбции азота. Удельная поверхность образцов рассчитывалась, исходя из БЕТ – теории, а распределения пор оценены методом ВЖН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Целлюлозосодержащие технические волокна льна, пеньки, джута имеют многокомпонентный состав. При этом соотношение компонентов обусловлено рядом нестабильных факторов: место произрастания сырьевой культуры, погодные условия, способы культивации и т.д. Содержание основного компонента, которым и является целлюлоза, изменяется в достаточно широких пределах и, кроме этого, она характеризуется многообразием структурно-морфологических форм [7–9]. Особенности морфологической структуры учитывались при постановке экспериментальных исследований химической трансформации технических целлюлозосодержащих волокон в целлюлозу.

На рис. 1 показана микроструктура исследуемых технических целлюлозосодержащих образцов.

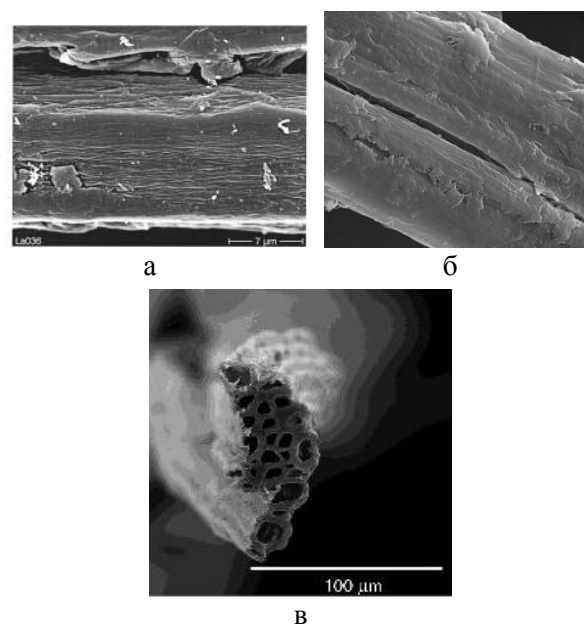


Рис. 1. Электронные микрофотографии технических волокон: а – лен, б – пенька, в – джут

Fig. 1. Electron microphotos of technical fibers: а – flax, б – hemp, в – jute

На приведенных микрофотографиях видны нецеллюлозные компоненты, которые следует удалить для получения чистой целлюлозы. Ее свойства зависят от типа полиморфной модификации, так как каждая имеет свою кристаллическую организацию [10, 11].

Как показано в табл. 1, химический состав целлюлозосодержащих биополимеров существенно различается в зависимости от их происхождения. Наиболее высокое содержание целлюлозы в технических волокнах льна.

Таблица 1

Химический состав технических волокон льна, пеньки и джута

Table 1. The chemical composition of technical fibers of flax, hemp and jute

Растительный материал	Химический состав, %				
	Целлюлоза	Гемичеселлюлоза	Лигнин	Пектин	Жиры, воска
Лен	78	12	2,7	3,5	2,2
Пенька	74	13	6,6	0,8	0,8
Джут	63	19	13	2	2

С учетом химического состава и морфологических особенностей исследуемых биополимеров разработана реакционная среда, оптимизированы концентрационные интервалы ее компонентов, температурные и временные параметры процесса для эффективного выделения целлюлозы. В качестве примера на рис. 2 и 3 приведена кинетика окислительно-гидролитического выделения джутовой целлюлозы из технического волокна в водно-щелочной среде, содержащей активные компоненты.

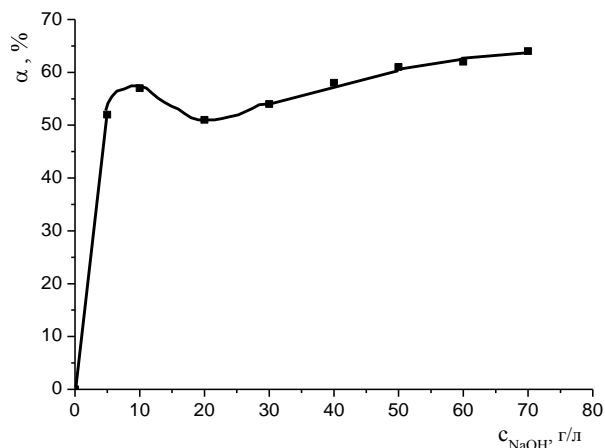


Рис. 2. Влияние концентрации гидроксида натрия в водной среде на степень удаления нецеллюлозных компонентов из технических волокон джута (95 °С, время обработки 3 ч)  
Fig. 2. Effect of concentration of sodium hydroxide in an aqueous medium on the degree of remove of non-cellulose components of technical jute fibers (95 °С, treatment time is 3 h)

Как следует из рис. 2-4, степень удаления ( $\alpha$ ) нецеллюлозных компонентов из технического джутового волокна растет с увеличением концентрации гидроксида натрия в водной среде, содержащей активные добавки, а также с увеличением времени и температуры обработки.

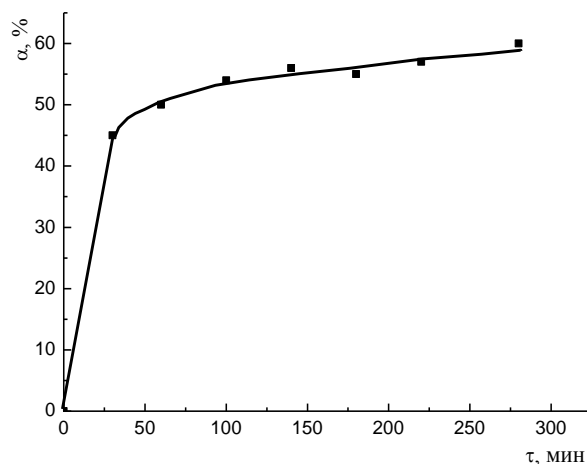


Рис. 3. Влияние времени обработки технического волокна джута раствором гидроксида натрия (10 г/л) при 95 °С на степень удаления нецеллюлозных компонентов  
Fig. 3. Effect of processing time of jute fibers with sodium hydroxide solution (10 g/l) at 95 °С on the degree of removal of non-cellulose components

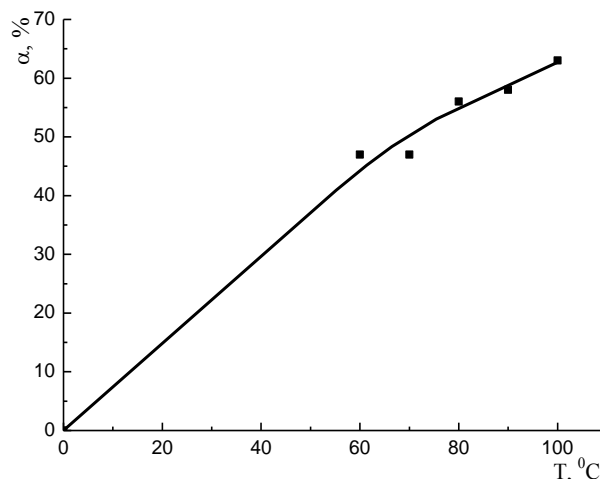


Рис. 4. Влияние температуры обработки технического волокна джута в водной среде, содержащей 10 г/л гидроксида натрия на степень удаления нецеллюлозных компонентов  
Fig. 4. Effect of processing temperature of technical jute fiber in an aqueous medium containing 10 g/l of sodium hydroxide on the degree of removal of non-cellulose components

В результате обработки технического волокна 5%-ми водными растворами гидроксида натрия увеличивается структурированность поверхности полимера. Как видно на электронной микрофотографии, фибриллы располагаются параллельно оси волокна (рис. 5а). При увеличении концентрации NaOH до 10% наблюдается уширение слоистой структуры и частичный переход целлюлозы I в целлюлозу II (рис. 5б). Увеличение времени обработки приводит к значительному расслоению волокнистой структуры вследствие удаления пектина, лигнина, воскообразных и других сопутствующих веществ, что, в свою очередь,

увеличивает шероховатость поверхности (рис. 5в). Однако и в этом случае происходит только частичное раскрытие структуры пучков технического волокна.

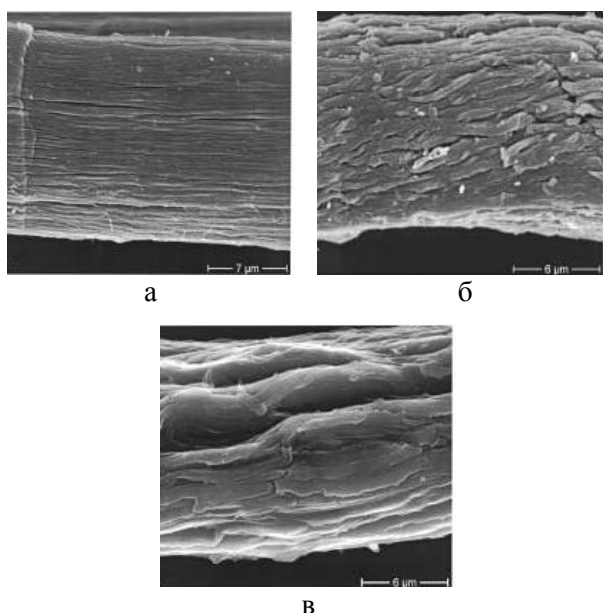


Рис. 5. Электронные микрофотографии технического волокна джута, обработанного раствором гидроксида натрия с концентрацией, %: а – 5; б – 10; с – 10

Fig. 5. Electron microphotos of technical jute fibers processed with sodium hydroxide of concentration, %: а – 5; б – 10; с – 10

Исследования показали, что при одних и тех же условиях проведения синтеза целлюлозы из технических волокон льна, пеньки, джута наиболее трудно удаляемые нецеллюлозные компоненты это лигнин и гемицеллюлозы джута (табл. 2). Полученные микрофотографии целлюлозы льна,

пеньки и джута свидетельствуют о высокой степени очистки от нецеллюлозных компонентов (рис. 6).

ИК спектры полученных образцов целлюлозы имеют широкие полосы поглощения в области  $3700-3100\text{ см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи. О прочности водородных связей в целлюлозе можно судить по отношению оптических плотностей  $D_{3400}/D_{2900}$  (табл. 3). Согласно данным табл. 3, прочность водородных связей в целлюлозе убывает в следующем порядке: пеньковая > джутовая > льняная.

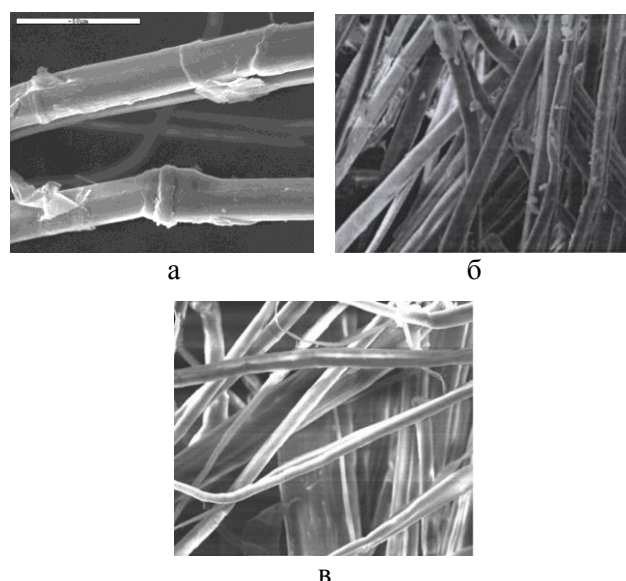


Рис. 6. Электронные микрофотографии целлюлозы льна (а), пеньки (б) и джута (в)

Fig. 6. Electron microphotos of cellulose of flax (а), hemp (б) and jute (в)

Таблица 2

Характеристики целлюлозы льна, пеньки и джута  
Table 2. Characteristics of cellulose of flax, hemp, and jute

Образец целлюлозы	содержание α-целлюлозы, %	содержание лигнина, %	содержание гемицеллюлозы, %	степень полимеризации
Льняная	94	1,9	2,7	1400
Пеньковая	92,5	0,5	0,1	1600
Джутовая	83,5	7,9	5,9	1500

Оценка индекса кристалличности проведена по отношениям полос  $D_{1375}/D_{2900}$  и  $D_{1430}/D_{900}$ . Наибольший индекс кристалличности имеет пеньковая целлюлоза. Поскольку отношение  $D_{900}/D_{1160}$  является качественной характеристикой содержания аморфной фазы, наиболее аморфными являются льняная и джутовая целлюлоза.

Таблица 3

Отношение оптических плотностей полос поглощения целлюлоз  
Table 3. The ratio of the optical densities of the absorption bands of celluloses

Целлюлоза	$D_{3400}/D_{2900}$	$D_{1375}/D_{2900}$	$D_{1430}/D_{900}$	$D_{900}/D_{1160}$
Льняная	1,217	0,848	1,894	0,465
Пеньковая	1,570	0,882	2,027	0,356
Джутовая	1,269	0,846	1,870	0,430

Наличие лигнина в джутовой целлюлозе подтверждает ярко выраженный пик поглощения при  $1506\text{ см}^{-1}$  (колебание ароматических колец лигнина) и небольшой пик при  $1471\text{ см}^{-1}$  (асимметричные колебания С-Н), которые отсутствуют в спектре полностью делигнифицированного джута (рис. 7). В спектрах пеньковой и льняной целлюлозы эти пики отсутствуют.

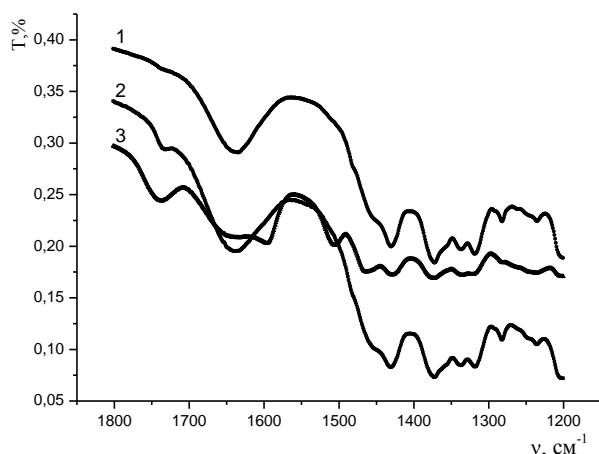


Рис. 7. ИК спектры целлюлозы: 1 – пеньки, 2 – льна, 3 – джута

Fig. 7. IR spectra of cellulose: 1 – hemp, 2 – flax, 3 – jute

Исчезновение пика поглощения при  $1730\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания С=О) в спектре пеньковой целлюлозы и значительное снижение интенсивности этого пика в спектре льняной целлюлозы, указывает на то, что большая часть гемицеллюлоз извлекается в процессе химического выделения целлюлозы. Более интенсивная полоса  $1730\text{ см}^{-1}$  у джутовой целлюлозы свидетельствует о наличии гемицеллюлозы. Возможно, в джутовом волокне образуется комплекс лигнина с гемицеллюлозой, что и вызывает трудности их удаления.

Для всех образцов целлюлозы характерно наличие полосы поглощения при  $563\text{ см}^{-1}$ , что приуще структурной модификации целлюлозы I. Ярко выраженное плечо полосы поглощения  $710\text{ см}^{-1}$  характерно для моноклинной  $I_{\beta}$  модификации.

Полученные по ИК спектроскопии характеристики хорошо согласуются с рентгенографическими исследованиями (табл. 4).

Таблица 4

Структурные характеристики образцов целлюлозы  
Table 4. Structural characteristics of cellulose samples

Целлюлоза	X (PCA)	L, нм	$d_{110}$ , нм	$d_{110}$ , нм	X (MA)/ $m_{\infty}$
Льняная	54	4,3	0,54	0,60	55/22,5
Пеньковая	61	5,2	0,54	0,59	61/20,1
Джутовая	56	4,0	0,53	0,61	55/22,6

Как видно из табл. 4, целлюлоза пеньки имеет наибольший поперечный размер кристаллитов и более высокую степень кристалличности. У всех образцов целлюлозы значения X, рассчитанные как по рентгенографическим данным, так и по предельной адсорбции воды, оказались близкими.

Для изготовления композиционных материалов, очень важна термическая стабильность целлюлозы. Процесс термической деструкции целлюлозы был изучен с помощью термогравиметрического анализа. Результаты ТГ и ДТГ представлены в табл. 5. Анализ ТГ и ДТГ показал, что все образцы являются термически стабильными в области температур ниже  $324\text{--}337\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 5

Параметры пиролиза технических волокон и целлюлозы льна, пеньки, джута

Table 5. Parameters of pyrolysis of technical fibers and cellulose of flax, hemp, jute

Образец	Температурный интервал интенсивного разложения, $^{\circ}\text{C}$	Убыль массы, %	Вода, %
Волокно льна	337,5/380,1	82,15	6,85
Целлюлоза льна	337,7/374,9	85,1	5,04
Волокно пеньки	324,3/378	79,77	6,80
Целлюлоза пеньки	328,1/382,8	86,61	8,85
Волокно джута	326/380,6	82,08	6,21
Целлюлоза джута	327,2/381,6	86,91	7,85

Первоначальная потеря массы целлюлозы льна и пеньки в процессе ее пиролиза, обусловлена испарением адсорбированной воды при температурах  $100,2$  и  $96,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответственно. Следует отметить, что удаление воды, адсорбированной техническим волокном и целлюлозой джута, имеет место при  $85,7$  и  $85,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответственно, что свидетельствует о более легком удалении сорбата.

Возможно, что более легкое удаление молекул воды, адсорбированных волокном и целлюлозой джута, обусловлено их большим размером пор, но, судя по удельной поверхности образцов целлюлозы, не исключено влияние на десорбцию воды морфологической структуры различных видов целлюлоз. Так, удельная поверхность  $S_{уд}$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) и средний диаметр пор  $d_{ср}$  (нм) образцов целлюлозы равны: льняной –  $2,0$  и  $5,2$ ; пеньковой –  $1,3$  и  $8,5$ ; джутовой –  $0,6$  и  $10,2$ .

Термическое разложение технических волокон льна, пеньки, джута начинается при более низкой температуре по сравнению с соответствующей температурой процесса в случае целлюлозы. Так, термическое разложение технических волокон пеньки начинается около 200 °С, а ее целлюлозы около 240 °С. Техническое волокно деградирует при более низких температурах в связи с наличием термически менее устойчивых компонентов, таких как гемицеллюлозы и пектин.

Кривые ДТГ льняных и пеньковых образцов имеют по два пика. Первый пик появляется при 53 и 55 °С для технического волокна и целлюлозы соответственно (максимальная скорость удаления воды), а второй пик появляется при 358 °С для обоих образцов (максимальная скорость разложения полимера). Максимальная скорость удаления воды из льняного технического волокна наблюдается при 60,6 °С, из целлюлозы – при 62 °С. Кривая ДТГ джутового технического волокна имеет два пика и перегиб. Максимальная скорость удаления воды из джутового технического волокна наблюдается при 41,4 °С, а максимальная скорость его разложения – при 364 °С. Также кривая ДТГ имеет перегиб при ~307,8 °С, т.е. имеется небольшая область температуры, при которой наблюдается резкое уменьшение скорости разложения. Перегиб на кривой ДТГ целлюлозы джута отсутствует. Максимальная скорость удаления воды из целлюлозы джута достигается при 38,3 °С, а разложения – при 365 °С.

При сравнении ДТГ исследуемых образцов выявлено, что самую высокую температуру начала интенсивного разложения имеет льняное волокно и целлюлоза льна (~337 °С), самую низ-

кую - техническое волокно пеньки (~324 °С). Наименьшую конечную температуру интенсивного разложения имеет целлюлоза льна (~375 °С).

Таким образом, очевидно, что физико-химические характеристики целлюлозы лубяных волокон зависят не только от их природы, но и могут широко варьироваться в зависимости от условий процесса химического выделения продукта, что дает широкие возможности для практического получения целлюлозных матриц с заданными свойствами.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что полученные образцы льняной, пеньковой и джутовой целлюлозы имеют моноклинную  $I_{\beta}$  модификацию.

Степень кристалличности исследованных образцов, рассчитанная по предельной адсорбции воды, совпадает с данными рентгенографического метода в пределах погрешности. Это свидетельствует о корректности использования адсорбционного метода для оценки степени кристалличности целлюлозы.

Полученная целлюлоза льна, пеньки и джута является термически стабильной до 324-337 °С.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 16-03-00383) и Президиума РАН.*

*Данные рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии получены в центре коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. Jr., Conrad C.M. // Text. Res. J. 1962. V. 29. P. 786-794.
2. Завадский А.Е., Мельников Б.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 8. С. 76-80.
3. Прусов А.Н., Прусова С.М., Радугин М.В., Захаров А.Г. // ЖФХ. 2014. Т.88. № 5. С. 830-835.
4. Scherrer P. // Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918. V. 2. P. 98-100.
5. Аналитический контроль производства искусственных волокон: справочное пособие /под ред. А.К. Диброва, В.С. Матвеева. М.: Химия. 1986. 336 с.

## REFERENCES

1. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. Jr., Conrad C.M. // Text. Res. J. 1962. V. 29. P. 786-794.
2. Zawadzki A.E., Melnikov B.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 8. P. 76-80 (in Russian).
3. Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V., Zakharov A.G. // Russ. J. Phys. Chem. 2014. V. 88. N 5. P. 819-824.
4. Scherrer P. // Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918. V. 2. P. 98-100.
5. Analytical control of the production of synthetic fibers: handbook. / Ed. A.K. Dibrova, V.S. Matveeva. M.: Khimiya. 1986. 336 p. (in Russian).

6. **Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.** Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология. 1991. 320 с.
7. Растворы в химии и технологии модифицирования полимерных материалов: новое в теории и практике / Под ред. А.Ю. Цивадзе. Гл. 2. / А.Г. Захаров, А.Н. Прусов, С.М. Прусова. Иваново. 2014. С. 78-155.
8. **Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г.**// Изв. АН. Серия химическая. 2014. №9. С. 1926-1945.
9. **Роговин З.А., Гальбрайх Л.С.** Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Химия. 1979. 208 с.
10. **Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V.I.** // Cellulose Chem. Technol. 2011. V. 45 (1-2). P. 13-21.
11. **Fleming K., Gray D.G., Matthews S.** // Chemistry. 2001. V. 7(9). P. 1831-1836.
6. **Obolenskaya A.V., Yelnitskaya Z.P., Leonovich A.A.** Laboratory works on the chemistry of wood and cellulose. M.: Ecology. 1991. 320 p.
7. Solutions in chemistry and technology of modification of polymeric materials: a new theory and practice / Ed. A.Yu. Tsivadze. Chapter 2 / A.G. Zakharov, A.N. Prusov, S.M. Prusova. Ivanovo. 2014. P. 78-155 (in Russian).
8. **Prusov A.N., Prusova S.M., Zakharov A.G.** // Izv. RAN. Ser. Khim. 2014. N 9. P. 1926-1945 (in Russian).
9. **Rogovin Z.A., Galbraikh L.S.** Chemical transformation and modification of cellulose. M.: Khimiya. 1979. 208 p. (in Russian).
10. **Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V.I.** // Cellulose Chem. Technol. 2011. V. 45(1-2). P. 13-21.
11. **Fleming K., Gray D.G., Matthews S.** // Chemistry. 2001. V. 7(9). P. 1831-1836.

*Поступила в редакцию 26.04.2016  
Принята к опубликованию 25.05.2016*

*Received 26.04.2016  
Accepted 25.05.2016*



**Для цитирования:**

Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Модификация полиэфирного волокна для создания композитных материалов с регулируемой жесткостью. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 105– 111.

**For citation:**

Koksharov S.A., Kornilova N.L., Fedosov S.V. Modification of polyester fibers to create composite materials with adjustable rigidity. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 105– 111.

УДК 677.027.622.13+678.7

**С.А. Кокшаров, Н.Л. Корнилова, С.В. Федосов**

Сергей Александрович Кокшаров

Научно-инновационный отдел, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: ksa@isc-ras.ru

Надежда Львовна Корнилова

Инжиниринговый центр текстильной и легкой промышленности, Ивановский государственный политехнический университет, просп. Шереметевский, 21, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: nkorn@mail.ru

Сергей Викторович Федосов

Ивановский государственный политехнический университет, ул. 8 Марта, 20, Иваново, Российская Федерация, 153037

E-mail: prezident@ivgpu.com

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ**

*Экспериментально обоснован эффективный прием наноконструирования композиционных полимерно-волоконистых материалов посредством локализованного поверхностного омыления полиэфирного волокна для создания поровых пространств и заполнения их полимерным связующим, формирующим гребнеобразную структуру межфазного слоя. Методом газовой адсорбции оценены размерные характеристики поровых образований, которые согласованы с параметрами полимерной дисперсии, обеспечивающей армирование композита и повышение его жесткости в 10 и более раз.*

**Ключевые слова:** омыление полиэфирного волокна, композитные материалы, структура межфазного слоя, жесткость

**S.A. Koksharov, N.L. Kornilova, S.V. Fedosov**

Sergey A. Koksharov

Research and Innovation Department of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS,  
Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia  
E-mail: ksa@isc-ras.ru

Nadezda L. Kornilova

Engineering Center of Textile and Light Industry, Ivanovo State Polytechnic University, Sheremetievskiy ave.,  
21, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: nkorn@mail.ru

Sergey V. Fedosov

Ivanovo State Polytechnical University, 8 Marta str., 20, Ivanovo, 153037, Russia  
E-mail: prezident@ivgpu.com

**MODIFICATION OF POLYESTER FIBERS TO CREATE COMPOSITE MATERIALS  
WITH ADJUSTABLE RIGIDITY**

*Research aims at experimental study of an effective method of creating polymer-fiber composite materials with a comb structure of an interfacial layer. To change the surface micro-relief of polyester fiber method of surface saponification in the presence of a quaternary ammonium compound was used. This method provides localized hydrolysis reacting of polymer to form dotted etch wells. Fiber modification allows synthesizing comb polymer chains of the binder with the penetration of the lateral branches into the formed pore spaces of the textile carrier. Condition of polyester fiber after saponification estimated by indices: a loss of fiber mass, specific breaking load of the material, the content of carboxyl groups, the sorption of acrylic dispersion. The criterion for the rapid assessment of the quality of the fiber modification to change the micro-relief of its surface can serve the magnitude of the fiber mass loss, which must not exceed 3 %. Estimating the size of the formed voids was carried out according to the nitrogen adsorption data using a sorption analyzer NOVA 1200e. In moderate alkaline hydrolysis conditions, the main increase in the internal free volume provides mesopores with a diameter of 35...40 nm. The formations of a sub microscopic size 7...8 nm are the most numerous. Assessment of nanosized condition of reinforcing polymer dispersion by dynamic light scattering method allows recommending the necessary depth of polyester fiber hydrolysis to ensure the effects of the composite material stiffness controlled increase in 10...16 times.*

**Key words:** polyester fiber saponification, composite materials, interfacial layer structure, stiffness

**ВВЕДЕНИЕ**

В соответствии с классическими признаками систематизации композитов конструкционного назначения [1] в группе полимерно-волоконистых материалов функции наполнителя, определяющего механические свойства системы, выполняет волоконистый компонент, а полимерная матрица обеспечивает перераспределение напряжений и защиту армирующих элементов от повреждений. Вместе с тем, согласно современным

представлениям, макросвойства системы во многом определяются состоянием межфазного слоя, специфическая организация которого может быть достигнута с применением методов наномасштабного молекулярного дизайна [2]. Одно из направлений базируется на развитии приемов синтеза полимеров сложной пространственной архитектуры, в частности, молекулярных щеток и гребнеобразных полимеров [3, 4]. Строение таких соединений характеризуется ковалентным присоединением к основной цепи многочисленных узкодис-

персных боковых радикалов. При этом взаимодействие боковых ответвлений в существенной степени влияет на свойства полимера [5], в десятки раз повышая уровень равновесной жесткости по сравнению с линейным аналогом [6].

Решение на этой основе задач дополнительного армирования полимерно-волоконистых материалов предполагает создание развитой трехмерной структуры межфазного слоя в результате синтеза полимерного связующего в форме молекулярных щеток, пронизывающих поровые пространства текстильного носителя. Реализуемость подхода показана [7] на примере модифицирования хлопко- или вискозосодержащих полотен для получения формообразующих деталей швейных изделий с регулируемыми упруго-деформационными свойствами. Проникновение армирующей полимерной дисперсии в мезопоровые пространства целлюлозного волокна позволяет повысить уровень жесткости композита в 2–2,5 раза. Использование ультрадиспергированных форм армирующего препарата с размером частиц менее 3,5 нм создает условия для заполнения субмикроскопических пор, что дает увеличение показателя жесткости материалов в 6–8 раз.

Для распространения развиваемых подходов в сферу получения полимерно-волоконистых композитов технического назначения, включая геотекстиль, слоисто-каркасные конструкционные материалы и т.п., необходимо учитывать, что их текстильный компонент преимущественно состоит из синтетических (например, полиэфирных) волокон, не обладающих системой внутриволоконных поровых пространств. В связи с этим актуальны исследования, направленные на изменение микрорельефа поверхности волокна для проникновения в его структуру армирующей полимерной дисперсии.

В случае полиэфирного волокна с этой целью может быть применен известный метод поверхностного омыления полимера [8], в частности его вариант с введением в систему четвертичного аммониевого соединения, способствующего локализованному протеканию гидролиза с точечным образованием ямок травления [9, 10]. Поскольку имеющиеся литературные данные не позволяют аргументированно определить условия обработки для проникновения в его структуру полимерного модификатора, задачи исследования включают поиск рациональной глубины морфологических преобразований поверхности волокна, что обеспечило бы получение требуемых эффектов армирования композиционного материала.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использована полиэфирная ткань арт. 215/1 (ОАО Искож, г. Нефтекамск). Поверхностное омыление осуществляли в кипящем растворе NaOH (0,025–1 моль/л) в присутствии четвертичного аммониевого соединения алкамон ОС-3 (0,3 г/л). Образцы обрабатывали в колбе с обратным холодильником в течение 2–20 мин с последующей промывкой проточной холодной и горячей (80 °С) водой до нейтральной реакции по фенолфталеину.

Степень омыления волокна оценивали по изменению содержания карбоксильных групп ( $C_{COOH}$ , г-экв/кг) с учетом их способности во взаимодействии с ацетатом кальция выделять уксусную кислоту, которую оттитровывали 0,01 н. раствором NaOH в присутствии индикаторов тимолсиний и крезол красный. Потерю массы волокна ( $\Delta M$ , %) определяли гравиметрическим методом с точностью  $\pm 0,0001$  г после выдержки образцов в течение 24 ч в эксикаторе с серной кислотой. Изменение прочности ткани оценивали по показателю удельной разрывной нагрузки на одну нить ( $R_{уд}$ , даН) при одноосном растяжении на разрывной машине РТ 250 в соответствии с ГОСТ 3813-72.

Сорбционную емкость полиэфирного волокна оценивали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота при 77 К на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, США) для оценки пористости материала ( $V_{п}$ , м<sup>3</sup>/г), а также по количеству сорбированной акриловой дисперсии ( $\Delta G$ , %) после 30 мин выдержки образцов ткани в растворе с концентрацией 1 г/л при модуле ванны 50, 100 %-го отжима и сушки на воздухе. Для обработки использованы выпускная форма препарата Акратам AS 01-М (ОАО «Пигмент» г. Тамбов, Россия) и образец, подвергнутый ультрадиспергированию на лабораторной коллоидной мельнице. Размер наночастиц ( $r$ , нм) в гидрозоле препарата контролировали методом динамического светового рассеяния на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Англия) с учетом рекомендаций [11] по работе с полидисперсными объектами.

Для оценки эффективности армирующего действия на сопоставляемые образцы тканого полотна методом трафаретной печати наносили варьируемое количество ( $C_{АП}$ , г/м<sup>2</sup>) препарата Акратам AS 01-М в исходной и ультрадиспергированной формах. После сушки на воздухе образцы подвергали последовательным операциям сухого нагрева при 80 °С и влажно-термической обработ-

ки (пропаривание 2 мин, нагрев до 140 °С). Жесткость материала ( $EI$ , мН·см<sup>2</sup>) оценивали консольным методом в соответствии с ГОСТ 10550-93.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлена совокупность данных, характеризующих глубину морфологической перестройки полиэтилентерефталата в поверхностных слоях волокна и ее влияние на проявление сорбционной активности материала.

Таблица

Влияние условий омыления на свойства полиэфирной ткани  
**Table. Influence of saponification conditions on properties of polyester fiber**

C <sub>NaOH</sub> , моль/л	τ, мин	C <sub>COOH</sub> ·10 <sup>4</sup> , г-экв/кг	ΔM, %	P <sub>уд</sub> , даН	ΔG, %		V <sub>П</sub> ·10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /г
					ИФ*	УФ*	
образец до обработки		4,0	0	0,70	0,1	0,1	1,5
0,025	10	4,6	0,05	0,70	0,2	0,2	-
	15	7,3	0,12	0,70	0,2	0,6	
	20	10,5	0,16	0,70	0,4	1,5	
0,05	10	6,4	0,14	0,70	0,3	0,6	-
	15	9,8	0,33	0,70	0,5	1,4	
	20	11,3	0,78	0,70	1,1	2,4	
0,1	5	7,8	0,10	0,70	0,3	0,7	-
	10	11,6	0,24	0,70	0,6	1,8	
	15	14,8	0,63	0,70	0,9	2,3	
	20	14,4	1,44	0,70	1,7	2,9	
0,25	5	10,2	0,32	0,70	0,3	2,0	-
	10	16,4	0,85	0,70	0,9	3,1	4,3
	15	14,5	1,76	0,70	1,8	3,9	-
0,5	2	10,5	0,15	0,70	0,5	2,1	-
	5	15,7	0,61	0,70	1,4	3,8	
	10	14,4	1,96	0,70	2,9	4,5	
	15	11,4	5,35	0,66	2,2	4,2	
0,75	2	16,2	0,98	0,70	1,7	3,0	-
	5	16,6	2,32	0,70	3,1	4,5	
	10	12,9	8,47	0,64	2,8	3,4	
	15	10,3	15,8	0,54	2,1	2,5	
1	1,5	16,8	1,35	0,70	1,9	3,8	-
	3	17,7	2,98	0,70	3,2	4,2	9,4
	5	11,7	7,43	0,65	3,0	3,7	7,3
	10	10,1	12,4	0,58	2,6	3,2	-
			6				

Примечание: \* ИФ и УФ – исходная и ультрадиспергированная формы препарата Акратам AS 01-М

Note: \* ИФ and УФ – initial and ultra dispersed forms of AS 01-M preparation

Выявлено, что при малой концентрации NaOH (до 0,05 моль/л) увеличение длительности обработки до 20 мин неуклонно повышает количество карбоксильных группировок на поверхности волокна (C<sub>COOH</sub>) при величине потерь массы

(ΔM<sub>B</sub>) не более 1%. При содержании щелочи 0,1 моль/л и выше ход временной зависимости C<sub>COOH</sub> = f(τ) экстремальный, и прохождение максимума сопровождается резким увеличением значения ΔM<sub>B</sub>, что свидетельствует о глубоком протекании гидролиза полиэтилентерефталата. Снижение показателя P<sub>уд</sub> начинает проявляться при значениях ΔM<sub>B</sub> более 5%; существенное падение механической прочности материала имеет место лишь при поверхностном «стравливании» более 10 масс.% волокнообразующего полимера.

Контроль влияния поверхностного омыления на способность волокна сорбировать акрилатную дисперсию подтверждает, что в исходном состоянии материал проявляет химическую инертность, и величина привеса (ΔG) определяется количеством жидкости, поглощенной после отжима образцов ткани. Появление на модифицируемой поверхности функциональных группировок сопровождается нарастанием количества поглощенной полимерной дисперсии. Тем не менее, надежных корреляций между параметрами C<sub>COOH</sub> и ΔG не наблюдается: коэффициенты аппроксимации для различных видов зависимостей составляют менее 0,4 для исходной формы препарата Акратам AS 01-М и не превышают 0,7 для ультрадиспергированного гидрозоля.

Вместе с тем, для обеих форм полимерного модификатора прослеживается однотипный вид нарастания сорбции при осуществлении поверхностного омыления до достижения ΔM<sub>B</sub> = 3% с последующим снижением величины ΔG при дальнейшем усилении гидролитической деструкции волокна. Причем спадающая ветвь сорбционной кривой имеет S-образную форму с прогрессирующим снижением в области ΔM<sub>B</sub> более 10%. Взаимосвязь характеристик морфологических преобразований волокнистого материала с достаточно высокой точностью воспроизводится полиномиальными уравнениями 4-й степени:

$$\Delta G_{ИФ} = 0,0556 + 1,8167\Delta M_B - 0,3729\Delta M_B^2 + 0,0299\Delta M_B^3 - 0,0008\Delta M_B^4; R^2 = 0,9199;$$

$$\Delta G_{УФ} = 0,0756 + 2,854\Delta M_B - 0,6563\Delta M_B^2 + 0,0547\Delta M_B^3 - 0,0015\Delta M_B^4; R^2 = 0,8601.$$

Обращает на себя внимание тот факт, что при C<sub>NaOH</sub> = 0,25 – 0,5 моль/л с увеличением длительности гидролиза сорбция полимерных дисперсий продолжает нарастать и после преодоления экстремума по количеству COOH-групп, а при более высоких концентрациях щелочи для показателя ΔG зафиксированы аналогичные экстремаль-

ные изменения. При этом потери сорбционной способности в отношении УФ-препарата вдвое существеннее, чем для исходного состояния гидрозоля. Причины указанных отклонений выявлены в ходе исследования наноструктурных преобразований системы.

Информационный потенциал указанных в таблице данных о 3 – 6-кратном увеличении свободного объема пор  $V_{\Pi}$  в волокне после омыления может быть существенно расширен сведениями о фракционировании параметра  $V_{\Pi}$  по размеру пор, которые приводятся измерительной программой сорбционного анализатора NOVA 1200e. Материалы рис. 1 позволяют оценить нарастание показателя  $V_{\Pi}$  в образцах волокна по ходу увеличения диаметра пустот и провести их сопоставление с кривыми удельного вклада отдельных поровых фракций в величину достигаемого приращения внутреннего объема.

Признавая технологическую малозначимость величины показателя  $V_{\Pi}$  для исходного волокна (кр. 1), следует отметить, что свободный объем субстрата преимущественно обеспечивается пустотами с размером более 90 нм, т.е. немногочисленными дефектами и трещинами, образовавшимися в процессе формования волокна и последующей переработки текстильных материалов. Вместе с тем применяемый метод прецизионной оценки позволяет выделить присутствие полостей с поперечником до 15 нм. Причем наиболее многочисленными являются пустоты субмикроскопических размеров 7 – 8 нм, определяющие максимальное значение удельного показателя пористости, приведенного к величине приращения размерного параметра для соответствующей фракционной группы пор  $\partial V_{\Pi}/\partial D$  (рис. 1б).

Вполне вероятно, что наличие этих мельчайших полостей обуславливает сорбцию алкамона ОС-3, выполняющего роль межфазного катализатора-переносчика при протекании гидролиза полиэтилентерефталата. Именно для этой фракции пор наблюдается наиболее существенный рост в образцах модифицированного волокна. В условиях умеренного щелочного гидролиза (кр. 2) амплитуда пика на дифференциальной кривой возрастает в 3,7 раза. С увеличением концентрации щелочи (кр. 3) амплитуда основного пика снижается, поскольку «ямки травления» разрастаются и пополняют объем пор большего размера. Основной прирост  $V_{\Pi}$  обеспечивается мезопорами с поперечником до 35 – 40 нм.

Уместно проанализировать данные о коллоидном состоянии гидрозоля используемых форм

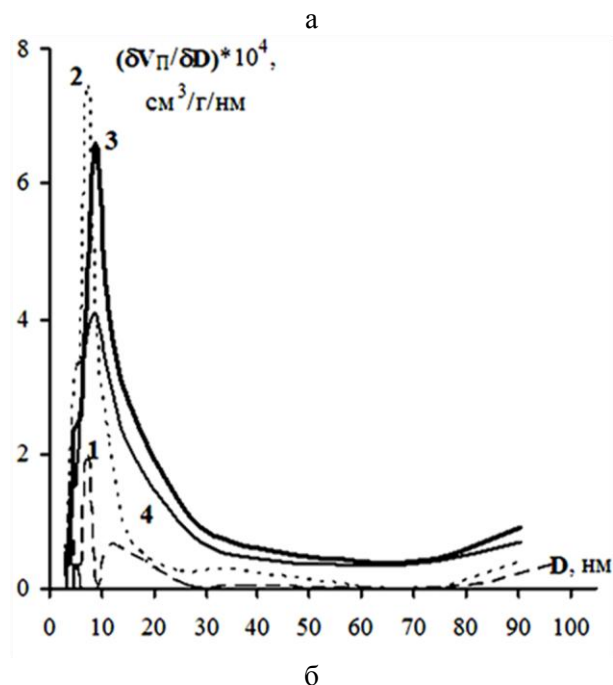
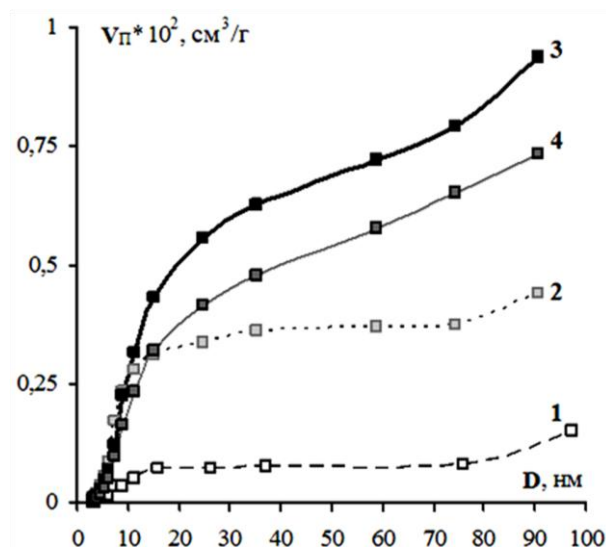


Рис. 1. Вклад поровых фракций в нарастание свободного объема полиэфирного волокна (а) и в величину удельного приращения внутреннего объема (б) для исходного материала (1) и образцов, подвергнутых омылению: 2 –  $\text{CNaOH} = 0,25$  моль/л,  $\tau = 10$  мин; 3 –  $\text{CNaOH} = 1$  моль/л,  $\tau = 3$  мин; 4 –  $\text{CNaOH} = 1$  моль/л,  $\tau = 5$  мин

Fig. 1. The contribution of pore fractions in the increasing of available volume of polyester (a) and in the specific increment of the inner volume (b) for the initial material (1) and the samples after saponification: 2 –  $\text{CNaOH} = 0.25$  mol / l,  $\tau = 10$  min; 3 –  $\text{CNaOH} = 1$  mol / l,  $\tau = 3$  min; 4 –  $\text{CNaOH} = 1$  mol / l,  $\tau = 5$  min

препарата Акратам AS 01-М, которые приведены на рис. 2. В исходной форме (кр. 1) более 60% объема дисперсной фазы ( $V_D$ ) имеют размеры частиц ( $r$ ) до 100 нм, а доминирующие фракции приходятся на интервал 25 – 40 нм. Вполне закономер-

но, что интенсивная сорбция ИФ-препарата наблюдается лишь при формировании пустот соответствующего размера.

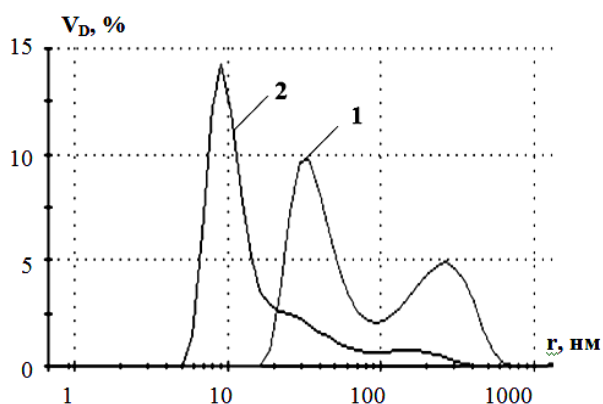


Рис. 2. Распределение относительного объема дисперсной фазы по размеру частиц в препаратах армирующего полимера: 1 – исходная форма; 2 – ультрадиспергированная форма  
Fig. 2. The distribution of the relative volume of the dispersed phase on particle size in the preparations of reinforcing polymer: 1 – original form; 2 – ultradispersed form

В гидрозоле УФ-препарата (кр. 2) около 40% объема дисперсной фазы приходится на фракции мельче 10 нм, что определяет возможность эффективного поглощения частиц волокном даже для «умеренных» режимов поверхностного омыления. Сходство хода кр. 3 на рис. 1б и кр. 2 на рис. 2 объясняют экспериментально получаемые результаты истощения раствора и практически полной сорбции препарата в УФ-модификации (таблица).

Результат избыточной деструкции волокна демонстрирует кр. 4 на рис. 1. Наиболее существенно меняется доля субмикроскопических поровых пространств в связи с их разрастанием. При этом общее «стравливание» поверхности сокращает и мезопоровую составляющую, но менее ощутимо. Как следствие, выход за оптимальные условия поверхностного омыления волокна более резко проявляется в снижении сорбции полимерного препарата в УФ-модификации (таблица), и результаты поглощения дисперсии в обеих формах сближаются.

На рис. 3 сопоставлены результаты изменения показателя жесткости композитного материала при варьировании количества наносимой армирующей полимерной дисперсии в исходной и ультрадиспергированной формах на немодифицированное полиэфирное полотно арт. 215/1 (кр. 1) и на образцы ткани с предварительным поверхностным омылением волокна в условиях, соответствующих режимам обработки для рис. 1. На фоне

отсутствия армирующего эффекта для немодифицированного текстильного носителя вполне закономерно, что наилучшим вариантом предварительной активации волокна для обработки исходной формой полимерной дисперсии является режим 3 ( $C_{\text{NaOH}} = 1$  моль/л,  $\tau = 3$  мин). Для УФ-препарата поверхностный гидролиз может быть осуществлен и при пониженной (до 0,25 моль/л) концентрации щелочи.

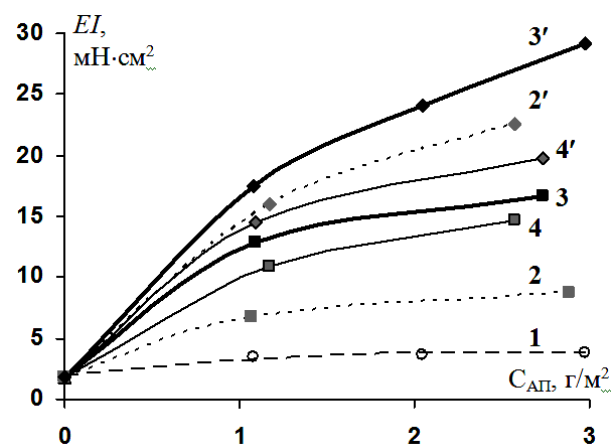


Рис. 3. Влияние количества армирующего полимера, нанесенного на модифицированную полиэфирную ткань, на изменение жесткости композитных материалов: 1-4 – армирующий полимер в исходной форме, 2'-4' – в ультрадиспергированной форме (нумерация режимов поверхностного омыления соответствует обозначениям на рис. 1)

Fig. 3. The influence of the amount of the reinforcing polymer, which is deposited on modified polyester fabric, on the changing in composite materials rigidity: 1-4 – the reinforcing polymer in the initial form, 2'-4' – in ultradispersed form (the numbering of modes of surface saponification corresponds to the Fig. 1)

При этом варьирование параметров стадии омыления и количества нанесенной армирующей полимерной дисперсии является эффективным приемом регулируемого повышения жесткости композита. В сопоставимых условиях проведения экспериментов с использованием ИФ-препарата, способного заполнять мезопоровые пространства, обеспечивается прирост показателя  $EI$  до 10 раз. При переходе к ультрадиспергированной форме полимерного модификатора, обладающей возможностью проникновения в пустоты субмикроскопических размеров, повышение жесткости материала может достигать 12,7 – 16,4 раза.

Исследования проведены в рамках выполнения государственного задания № 11.1898.2014/К Минобрнауки РФ на экспериментальной базе ЦКП «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Критерием оценки качества поверхностного омыления полиэфирного волокна для изменения микрорельефа его поверхности может служить величина убыли массы текстильного материала, которая не должна превышать 3 %.

Метод газовой адсорбции с использованием сорбционного анализатора NOVA 1200e применен для дифференцированной оценки размера пор в полиэфирном волокне и оптимизации условий нанослойного поверхностного модифицирования

текстильного носителя с целью формирования развитой структуры межфазного слоя полимерно-волоконистых композиционных материалов.

Оценка наноразмерного состояния дисперсии армирующего полимера методом динамического светового рассеяния позволяет рекомендовать необходимую глубину проведения гидролиза полиэфирного волокна для обеспечения эффектов регулируемого повышения жесткости композитного материала в 10 – 16 раз.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Любин Дж.** Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. М.: Машиностроение. 1988. Т. 1. 448 с.
2. **Мэттьюз Ф., Ролингс Р.** Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера. 2004. 407 с.
3. **Платэ Н.А., Шibaев В.П.** Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия. 1980. 304 с.
4. **Ishizu K., Tsubaki K., Mori A.** // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. N 1. P. 27-54.
5. **Колбина Г.Ф., Кононов А.И., Штенникова И.Н.** // Высокомолек. соед. С. 2010. Т. 52. №7. С. 1314-1317.
6. **Филиппов А.П., Беляева Е.В., Красова А.С.** // Высокомолек. соед. А. 2014. Т. 56. № 1. С. 3-12.
7. **Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В.** // Рос. хим. ж. 2015. Т. LIX. № 3. С. 112-123.
8. **Latta B.M.** // Text. Res. J. 1984. V. 54. N 11. P. 766-775.
9. **Кабаяев М.М.** // Хим. волокна. 1988. № 5. С. 52-53.
10. **Пророкова Н.П., Вавилова С.В., Пророков В.Н.** // Хими. волокна. 2007. №1. С. 17-22.
11. **Кокшаров С.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 33-36.

### REFERENCES

1. **Lubin G.** Handbook of Composites. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc. 1982.
2. **Matthews F.L., Rawlings R.D.** Composite materials: engineering and science. Oxford: Alden Press. 1999. 470 p.
3. **Plate N.A., Shibaev V.P.** Comb polymers and liquid crystals. M.: Khimia. 1980. 304 p. (in Russian).
4. **Ishizu K., Tsubaki K., Mori A.** // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. N 1. P. 27-54.
5. **Kolbina G.F., Kononov A.I., Shtennikova I.N.** // Polymer Science. Series C. 2010. V. 52. N 1. C. 79-82.
6. **Filippov A.P., Belyaeva E.V., Krasova A.S.** // Polymer Science. Series A. 2014. V. 56. N 1. C. 1-9.
7. **Koksharov S.A., Kornilova N.L., Fedosov S.V.** // Ross. Khim. Zhurn. 2015. V. LIX. N 3. P. 112-123 (in Russian).
8. **Latta B.M.** // Text. Res. J. 1984. V. 54. N 11. P. 766-775.
9. **Kabaev M.M.** // Khim. Volokna. 1988. N 5. P. 52-53 (in Russian).
10. **Prorokova N.P., Vavilova S.V., Prorokov V.N.** // Khim. Volokna. 2007. N 1. P. 17-22 (in Russian).
11. **Koksharov S.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 1. P. 33-36 (in Russian).

*Поступила в редакцию 05.04.2016  
Принята к опубликованию 30.05.2016*

*Received 05.04.2016  
Accepted 30.05.2016*

**Для цитирования:**

Ерохина Е.В., Галашина В.Н., Богачкова Т.Н., Дымникова Н.С., Мoryганов А.П. Синтез биологически активных зольей меди в присутствии нитрилотриметиленфосфоновой кислоты. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 112– 117.

**For citation:**

Erokhina E.V., Galashina V.N., Bogachkova T.N., Dymnikova N.S., Moryganov A.P. Synthesis of biologically active copper sols in presence of aminotris(methylene)phosphonic acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 112– 117.

УДК 677.11: 544.77

**Е.В. Ерохина, В.Н. Галашина, Т.Н. Богачкова, Н.С. Дымникова, А.П. Мoryганов**

Екатерина Вячеславовна Ерохина (✉), Валентина Николаевна Галашина, Татьяна Николаевна Богачкова, Наталья Сергеевна Дымникова, Андрей Павлович Мoryганов

Лаборатория «Химия и технология модифицированных текстильных материалов», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: erochina2007@yandex.ru (✉), vng@isc-ras.ru, nsd@isc-ras.ru, apm@isc-ras.ru

**СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЗОЛЕЙ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ  
НИТРИЛОТРИМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

*Исследовано влияние температуры, концентрации гидроксида натрия, соотношений катиона и комплексона на выход наночастиц и стабильность зольей при восстановлении меди тетрагидроборатом натрия в присутствии нитрилотриметиленфосфоновой кислоты. Оценена эффективность применения синтезированных зольей меди для защиты целлюлозных материалов от биоразрушения.*

**Ключевые слова:** комплексоны, золи меди, биозащищённость, целлюлозосодержащие материалы

**E.V. Erokhina, V.N. Galashina, T.N. Bogachkova, N.S. Dymnikova, A.P. Moryganov**

Ekaterina V. Erokhina (✉), Valentina N. Galashina, Tatiana N. Bogachkova, Natalia S. Dymnikova, Andrei P. Moryganov

Laboratory of Chemistry and Technology of Modified Textile Materials, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1. Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: erochina2007@yandex.ru (✉), vng@isc-ras.ru, nsd@isc-ras.ru, apm@isc-ras.ru

**SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE COPPER SOLS IN PRESENCE  
OF NITRILOTRI(METHYLENE)PHOSPHONIC ACID**

*In this work the conditions for synthesis of copper nanoparticles by sodium tetrahydroborate in the presence of NTF are optimized. It is proved that the most favorable conditions for the reduction of copper in the solutions with its concentration of  $2.0 \cdot 10^{-2}$  mol/l, are created when the*



*concentration of tetrahydroborate sodium is three to four-fold exceeded, the titratable alkalinity is  $5.3 \cdot 10^{-2}$ – $10.3 \cdot 10^{-2}$  mol/l, the temperature is 60 °C and the ratio of cation and chelate is equimolar. The method of photon correlation spectroscopy has confirmed the obtaining of copper nanoparticles with hydrodynamic radius of 25 nm, including shell stabilizers. The immutability of the size of bass for at least 72 h has been revealed.*

**Key words:** complexions, copper sols, bio-protectability, cellulose-containing materials

Одним из перспективных направлений исследований является синтез ультрадисперсных частиц металлов (НЧ) для сообщения материалам биологической активности. Так известно, что иммобилизацией НЧ меди в структуре углеродных или целлюлозных волокон последние приобретают способность воздействовать на гнойную инфекцию, штаммы культур *Escherichia coli* М-17, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* [1, 2]. Химическим восстановлением ионов меди, адсорбированных в целлюлозной матрице, повышают ее устойчивость к действию биодеструкторов [3]. Биологическую активность синтетическим и натуральным волокнам обеспечивают магнетронным напылением металлов на их поверхность [4].

Проведенными нами исследованиями была выявлена возможность применения нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (НТФ) для стабилизации зольей меди при восстановлении её солей тетрагидроборатом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) [5]. Целью данного этапа работы является определение оптимальных условий синтеза зольей меди в присутствии НТФ и оценка их эффективности в обеспечении биозащиты целлюлозосодержащих текстильных материалов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез зольей осуществляли по методике, описанной в [5]. В водный раствор (85 мл), содержащий сульфат меди (II) ( $2,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л), НТФ ( $1,2 \cdot 10^{-2}$  –  $4,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л), желатин (0,06%) и гидроксид натрия (до общей щелочности  $3,0 \cdot 10^{-2}$  –  $9,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л), вводили в течение 3 мин при постоянном перемешивании 15 мл раствора тетрагидробората натрия (0,52–0,70 моль/л). Температуру растворов изменяли в диапазоне 20–80 ± 0,5 °С. При заданной температуре растворы выдерживали в течение 30 мин, после чего быстро охлаждали. Синтезированные золи хранили в закрытых колбах.

Оптические спектры поглощения регистрировали в области 400–800 нм на спектрофотометре Agilent 8453 в кварцевых кюветах длиной 2 мм после 4-х кратного разбавления. Гидродина-

мический радиус получаемых частиц меди измеряли методом фотонной корреляционной спектроскопии на приборе «Zetasizer Nano ZS».

Текстильные материалы на основе природных целлюлозных волокон имеют низкую биологическую устойчивость, обусловленную тем, что их разнообразный компонентный состав и сложная многоуровневая структурная организация обеспечивают эффективную сорбцию и развитие на них микробных культур (МК). Известно, что биоразрушение целлюлозных материалов начинается с утилизации пектиновых соединений, гемицеллюлоз [6, 7]. Поэтому высокое содержание легкогидролизуемых полисахаридов в нативных волокнах является причиной их большей повреждаемости микроорганизмами в сравнении с волокнами отбеленными [7].

В качестве объектов для защиты от биодеструкторов использовали ткань Брезент арт.7 с поверхностной плотностью 500 г/м<sup>2</sup>, содержащую нативные (не подвергавшиеся действию химических реагентов) волокна льна и хлопка, и нетканый материал (НМ) с поверхностной плотностью 60 г/м<sup>2</sup> из смеси отбеленных льняных и гидратцеллюлозных волокон. Ткань пропитывали медными зольями в течение 10 мин при температуре 30 ± 1 °С, отжимали на лабораторной установке до остаточного содержания раствора 100% и высушивали. На нетканое полотно золь наносили до 100%-ного прироста, после чего материал высушивали.

Проверку биоразрушения подготовленных объектов проводили в условиях, благоприятных для развития естественного комплекса микрофлоры, под которым следует понимать сообщество микроорганизмов, развивающихся на растительных волокнах в процессе их роста [8], а также сорбирующихся на текстильных материалах в процессе их обработки и хранения. Культивирование естественного комплекса микрофлоры обеспечивали выдерживанием исследуемых образцов в термостате ТС-80 при 29 ± 0,2 °С и влажности 98–100% в течение 14 сут.

Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению (П), характеризующий отношение разрывной нагрузки материала после его контакта с почвенной микрофлорой ( $P_T$ ) к исходной

( $P_0$ ), вычисляли по формуле:  $\Pi (\%) = P_T \cdot 100 / P_0$ .

Согласно ГОСТ 9.060, устойчивым к био-разрушению считается материал с  $\Pi$  не менее 75%. Для сравнения коэффициенты устойчивости к микробиологическому разрушению были определены для нетканых полотен, модифицированных известными способами согласно [2, 3], и с магнетронным напылением  $27,8 \cdot 10^{-2}$  мг/см<sup>2</sup> меди на поверхность.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Серией экспериментов были определены особенности синтеза металлической меди в присутствии НТФ и выявлен эффективный прием получения стабильных золей путем введения в растворы добавок желатина (0,05%), на порядок меньших в сравнении с его традиционно применяемыми концентрациями [5]. Формирование металлической фазы в этих случаях подтверждали спектрофотометрически и на основании изменения интенсивно-синей окраски растворов соли меди на красно-коричневую.

На рис. 1 приведены спектры поглощения золей меди, синтезированных при различных температурах (а) и различной щелочности (б). При комнатной температуре (кр.1) и в слабощелочной среде (кр. 5') образуются полидисперсные частицы, на что указывает неявно выраженный максимум в области 560-640 нм [9]. С ростом температуры широкая полоса поглощения трансформируется в типичные для наноразмерных частиц колоколообразные спектральные кривые с выраженным максимумом высокой интенсивности при 580-585 нм (кр. 2-4). Это свидетельствует об увеличении выхода дисперсных частиц с узким распределением по размерам, которое при повышении температуры традиционно объясняют ускорением окислительно-восстановительных реакций. После выдерживания в течение 1 ч лучшими характеристиками обладают золи, синтезированные при 60 и 80 °С.

После 240 ч (кр. 2'-4') интенсивность максимумов снижается и расширяется зона пиков, причем, в максимальной степени для золя, синтезированного при 40 °С. Такая закономерность в изменении агрегативной устойчивости золей является нетипичной. Можно полагать, что высокий выход и устойчивость к агрегированию НЧ, синтезированных при 60 и 80 °С в присутствии НТФ, обусловлены, с одной стороны, достаточным ускорением процесса восстановления катионов, и, с другой стороны, стабильностью металлокомплексов меди с НТФ при указанных температурах. О высокой стабильности комплексов меди с

аминными производными фосфоной кислоты свидетельствует дезактивация катионов меди в присутствии НТФ при пероксидном белении целлюлозных материалов в щелочной среде (рН 12) при температурах до 100 °С [10].

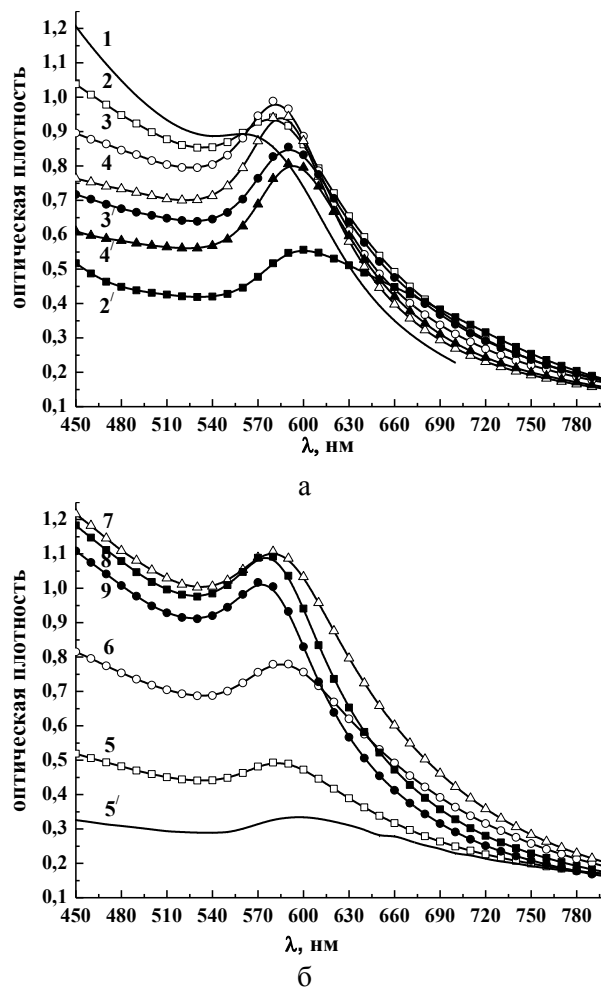


Рис. 1. Влияние температуры (а) и концентрации гидроксида натрия (б) на эволюцию ЭСП при синтезе золей в растворах, содержащих:  $\text{Cu}^{2+} - 2,0 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>, НТФ -  $1,8 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>, желатин - 0,05 %,  $\text{NaBH}_4 - 7,9 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>; Температура синтеза, °С: 20 (1), 40 (2, 2', 5-9, 5'), 60 (3, 3'), 80 (4, 4'); концентрация  $\text{NaOH} \cdot 10^2$ , моль/л: 0,3 (5, 5'), 2,8 (6), 5,3 (7), 7,5 (1-3, 1'-3'), 10,3 (8), 15,4 (9); время выдерживания золей, ч: 1 (5', 2-4); 24 (5-9), 240 (2'-4')

Fig. 1 Effect of temperature (a) and the concentration of sodium hydroxide solution (б) on the ESP evolution at the synthesis of sols in solutions containing:  $\text{Cu}^{2+} - 2,0 \cdot 10^{-2}$  mol/l, NTP -  $1,8 \cdot 10^{-2}$  mol/l, gelatin - 0.05%,  $\text{NaBH}_4 - 7,9 \cdot 10^{-2}$  mol/l; The synthesis temperatures are, °С: 20 (1), 40 (2, 2', 5-9, 5'), 60 (3, 3'), 80 (4, 4'). The concentration of  $\text{NaOH} \cdot 10^2$  mol/l : 0.3 (5, 5'), 2.8 (6), 5.3 (7), 7.5 (1-3, 1'-3'), 10.3 (8), 15.4 (9). Retention time of sols: 1 h (5', 2-4); 24 (5-9), 240 (2'-4')

Золи, синтезированные в течение 24 ч, характеризуются повышением интенсивности и сужением областей экстремумов с ростом концентрации  $\text{NaOH}$  (кр. 6-9). Наиболее высокой интен-

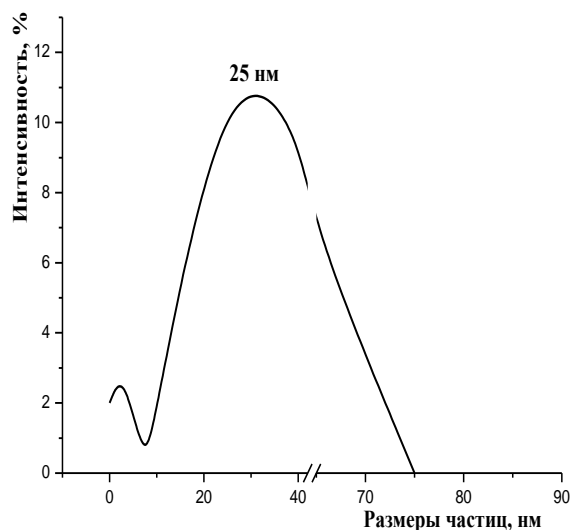
сивностью максимума в области плазмонного резонанса НЧ меди (560-585 нм), а, следовательно, и наиболее высоким выходом НЧ характеризуются спектры золей, полученных при концентрациях NaOH  $5,3 \cdot 10^{-2}$  –  $10,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л (кр. 7, 8). Уменьшение интенсивности максимумов в спектрах золей, синтезированных при более высокой щелочности (кр. 9), свидетельствует о наличии критической концентрации гидроксида натрия, выше которой выход наночастиц снижается, по-видимому, из-за низкой стабильности в этих условиях тетрагидробората натрия.

Нами было установлено, что максимальный выход наночастиц меди в течение 60 мин наблюдается при эквимольном соотношении катиона и комплексона. Двукратное превышение концентрации комплексона или катиона сопровождается уменьшением выхода НЧ. В работе [11] было доказано, что в растворах с мольным соотношением  $\text{Cu}^{2+}$ : НТФ = 1 : 2 преимущественно образуются комплексы состава 1:1 с константами устойчивости, удовлетворительно согласующимися с получаемыми при соотношении  $\text{Cu}^{2+}$ : НТФ = 1 : 1. По-видимому, восстановление катионов из близких по составу металлокомплексов, но в присутствии большего количества комплексона, способного увеличивать полимерный экран наночастиц, может проходить с меньшей скоростью или менее эффективно.

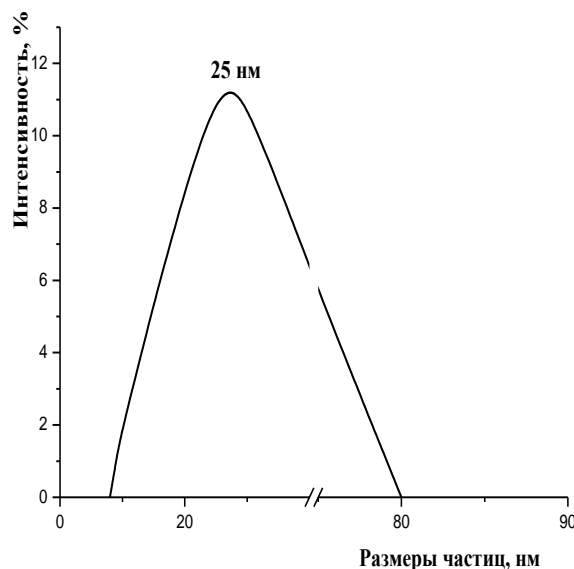
Данные диаграммы распределения частиц по размерам (рис. 2), свидетельствуют о преимущественном образовании НЧ радиусом 25 нм, включая оболочку стабилизаторов (рис. 2, а). После выдерживания в течение 72 ч размеры НЧ изменяются незначительно (рис. 2, б).

Биоустойчивость природных волокон повышают иммобилизацией в их структуре наночастиц металлов [7, 12-14]. Для определения биологической активности синтезированных золей меди была оценена их эффективность в обеспечении защиты целлюлозосодержащих текстильных материалов от биоразрушения.

Фото на рис. 3 наглядно свидетельствуют о различиях в изменении внешнего вида необработанных и модифицированных частицами меди льно-хлопковых тканей в результате воздействия МК. В условиях культивирования естественного комплекса микрофлоры (рис. 3, а) на незащищенной ткани появляются пигментные пятна, паутинно-образные пленки, грубые объемные образования, свидетельствующие о колонизации ее поверхности микробными культурами и об их приспособленности к существованию на данном субстрате. На ткани, модифицированной синтезированным медным золем, подобных изменений нет.



а



б

Рис. 2. Размеры частиц меди, синтезированных в растворах, содержащих  $10^2$  моль/л:  $\text{Cu}^{2+}$  - 2,0, НТФ-1,8, NaOH- 5,0,  $\text{NaBH}_4$  -10,5 и желатин -0,05 %

Fig. 2. The particle sizes of copper synthesized in solutions containing  $10^2$  mol/l:  $\text{Cu}^{2+}$  - 2.0, NTP-1.8, NaOH- 5.0,  $\text{NaBH}_4$ -10.5 and 0.05% of gelatin

Более значительные различия внешнего вида необработанных и защищенных материалов проявляются после их контакта с почвенной микрофлорой, в которой, как известно, формируются наиболее агрессивные биологические сообщества [15]. Фото на рис. 3в подтверждает известный факт, что ткани, содержащие нативные целлюлозные волокна, теряют до 100% прочности после 14 сут контакта с почвенной микрофлорой [16]. Нарушение целостности структуры необработанной ткани свидетельствует о полной потере ее экс-

плуатационных и эстетических свойств. Напротив, в аналогичных условиях ткань, модифицированная синтезированным золев (рис. 3б, г), не имеет видимых следов разрушения.

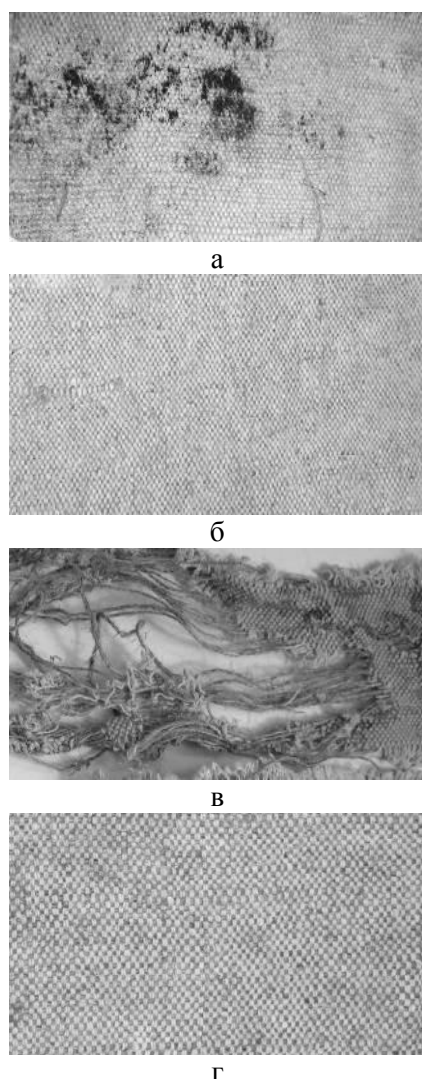


Рис. 3. Изменение внешнего вида ткани брезент после культивирования естественного комплекса микрофлоры (а, б) и после контакта с почвенной микрофлорой (в, г), а, в – необработанная ткань; б, г – ткань, модифицированная медным золев  
Fig. 3. Change in the appearance of the fabric tarpaulin after cultivation of natural complex of microflora (a, б) and after contact with soil microflora (в, г). а, в – untreated fabric; б, г – fabric modified with copper sol

Количественно охарактеризовать биозащитность целлюлозных материалов позволяет анализ степени изменения их прочностных показателей. Коэффициенты устойчивости к микробиологическому разрушению ( $\Pi$ ) тканей и НМ приведены в таблице.

Данные таблицы свидетельствуют, что НЧ меди обеспечивают высокую степень биозащиты текстильных материалов, содержащих как натив-

ные целлюлозные волокна (п. 2), так и отбеленные (п. 4-6). При контакте в течение 10 сут с почвенной микрофлорой разрывные нагрузки модифицированных материалов уменьшаются на 23-27%, в то время как незащищенные материалы в этих условиях разрушаются полностью (п. 1 и 3). Следует обратить внимание, что достаточно высокие коэффициенты устойчивости (75,2-76,9%) получены при иммобилизации в структуре НМ лишь 1,3 мг/г волокна частиц меди. При этом золи, синтезированные в присутствии НТФ с добавкой желатина, не уступают в биологической активности ультрадисперсным частицам меди, формируемым иными описанными в литературе способами [2, 3].

Таблица

Влияние наночастиц меди на устойчивость целлюлозных материалов к микробиологическому разрушению  
Table. Effect of copper nanoparticles on the stability of cellulosic materials to microbial degradation

№ п/п	Целлюлозный материал	Содержание меди, мг/г волокна	Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению, %
<i>Ткань брезент:</i>			
1	необработанная	-	0
2	модифицированная медным золев	1,3	75,2
<i>Нетканый материал:</i>			
3	необработанный	-	0
4	модифицированный медным золев	1,3	76,9
5	модифицированный согласно Патенту РФ № 2523312	1,9	77,2
6	модифицированный согласно Патенту РФ № 2398599	22,0	73,0
7	магнетронным напылением меди ( $27,8 \cdot 10^{-2}$ мг/см <sup>2</sup> )	46,3	93,2

Более низкое значение  $\Pi$  (73%) для НМ, содержащего 22 мг/г волокна частиц меди, по-видимому, обусловлено нарушением структуры нетканой матрицы в процессе ее модификации, т.е. в условиях восстановления сорбированных в ней катионов меди. Высокий коэффициент устойчивости к биоразрушению у образца с магнетронным напылением меди (93%), показывает, что увеличение содержания НЧ может сопровождаться повышением уровня защиты целлюлозных материалов от действия агрессивных сообществ микроорганизмов.

#### ВЫВОДЫ

Оптимизированы условия синтеза наноча-

стиц меди путем восстановления ее соли тетрагидроборатом натрия в присутствии НТФ с добавкой желатина. Показано, что лучшие условия для восстановления катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворах с их концентрацией  $2,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л создаются при 3-4-кратном превышении концентрации тетрагидробората натрия, титруемой щелочности  $5,3 \cdot 10^{-2}$  –  $10,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, температуре 60 °С и эквимольном соотношении катиона и комплексона. Подтверждено получение наночастиц меди с гидродинамическим радиусом 25 нм, включая оболочку стабилизаторов. Установлена неизменность размеров НЧ в течение не менее 72 ч. Выявлена возможность применения синтезированных золей для за-

щиты целлюлозосодержащих текстильных материалов от биоразрушения. При контакте в течение 10 сут с почвенной микрофлорой разрывные нагрузки модифицированных тканей уменьшаются на 23-25%, в то время как материалы незащищенные в этих условиях разрушаются полностью.

*Спектральные измерения выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".*

*Авторы выражают глубокую благодарность Б.Л. Горбергу за получение образцов льно-содержащих нетканых материалов с магнетронным напылением меди на их поверхности.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ №2171693. Повязка для лечения инфицированных ран. Оpubл. 10.08.2001.
2. Патент РФ № 2523312. Способ получения антимикробного медьсодержащего целлюлозного материала. Оpubл. 20.07.14.
3. Патент РФ № 2398599. Текстильный медьсодержащий целлюлозный материал. Оpubл. 10.09.2010.
4. **Горберг Б.Л., Иванов А.А., Мамонтов О.В.** // Рос. хим. ж. 2011. Т. LV. № 3. С. 7-13.
5. **Erokhina E.V., Galashina V.N., Bogachkova T.N., Dymnikova N.S., Moryganov A.P.** // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 5. P. 738–745.
6. **Пивень Т.В., Ходырев В.И.** // Химия древесины. 1988. № 1. С.106-111.
7. **Галашина В.Н., Мoryганов П.А.** Современные проблемы модификации природных и синтетических волокнистых и других полимерных материалов: теория и практика / Под ред. А.П. Мoryганова и Г.Е. Заикова. Санкт Петербург: Изд-во НОТ. 2012. С. 134-205.
8. **Маламене Б.А.** Микроорганизмы и лен. Минск: Наука. 2002. 45 с.
9. **Логинов А.В., Алексеева Л.В., Горбунова В.В.** // ЖПХ. 1994. Т. 67. Вып. 5. С. 803-808.
10. **Дерябкина Е.В.** Обоснование и разработка малооперационных процессов перексидного беления х/б тканей с использованием комплексобразующих соединений. Дис ... к.х.н. Иваново. 2001. 142 с.
11. **Васильев В.П., Шорохова В.И., Катровцева А.В. Валеева О.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып. 7. С. 21-24.
12. **Galashina V.N., Moryganov P.A., Dymnikova N.S.** // Rus. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. N 13. P. 2270-2278.
13. **Moryganov P.A., Galashina V.N., Zavadskii A.E.** // Rus. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 9. P. 1615-1621.
14. **Галашина В.Н., Ерохина Е.В., Дымникова Н.С., Мoryганов А.П.** // Рос. хим. ж. 2015. Т. 59. № 3. С. 86-96.
15. **Виноградский С.Н.** Микробиология почвы. Проблемы и методы М.: Изд-во АН СССР. 1952. 792 с.
16. Справочник по химической обработке льняных тканей / Под ред. Э.Р. Шелковской. М.: Легкая индустрия. 1973. 406 с.

#### REFERENCES

1. RF Patent N 2171693 (publ. 10.08.2001) (in Russian).
2. RF Patent N 2523312 (publ. 20.07.2014) (in Russian).
3. RF Patent N 2398599 (publ. 10.09.2010) (in Russian).
4. **Gorberg B.L., Ivanov A.A., Mamontov O.V.** // Ross. Khim. Zhurn. 2011. V. LV. N 3. P. 7-13 (in Russian).
5. **Erokhina E.V., Galashina V.N., Bogachkova T.N., Dymnikova N.S., Moryganov A.P.** // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 5. P. 738–745.
6. **Piven T.V., Hodyrev V.I.** // Khimiya drevesiny. 1988. N 1. P. 106-111 (in Russian).
7. **Galashina V.N., Moryganov P.A.** // Modern problems of modification of natural and synthetic fiber, and other polymeric materials: theory and practice / Ed by Moryganov A.P., Zaikov G.E. St-Peterburg: izd-vo NOT. 2012. P. 134-205 (in Russian).
8. **Malamene B.A.** Microorganisms and flax. Minsk: Nauka. 2002. 45 p. (in Russian).
9. **Loginov A.V., Alekseeva L.V., Gorbunova V.V.** // Zhurn. Prikl. Khim 1994. V. 67. V. 5. P. 803-808 (in Russia).
10. **Deryabkina E.V.** Substantiatin and development of few procedure processes for peroxide bleaching of cotton fabrics with complex-forming compounds. Candidate. Dissertation for chemical science. Ivanovo. 2001. 142 p. (in Russian).
11. **Vasil'ev V.P., Shorokhova V.I., Katrovitseva A.V., Valeeva O.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1988. V. 31. N 7. P. 21–24 (in Russian).
12. **Galashina V.N., Moryganov P.A., Dymnikova N.S.** // Rus. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. N 13. P. 2270-2278.
13. **Moryganov P.A., Galashina V.N., Zavadskii A.E.** // Rus. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 9. P. 1615-1621.
14. **Galashina V.N., Erokhina E.V., Dymnikova N.S. Moryganov A.P.** // Ross. Khim. Zhurn. 2015. V. 59. N 3. P. 86-96 (in Russian).
15. **Vinogradsky S.N.** Soil Microbiology. Problems and methods of M.: Izd. AN SSSR. 1952. 792 p. (in Russian).
16. Guide on the chemical treatment of linen fabrics / Ed. E.R. Shelkovskaya. M.: Lyogkaya Industr. 1973. 406 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 16.10.2015*

*Принята к опубликованию 07.04.2016*

*Received 16.10.2015*

*Accepted 07.04.2016*

Т 59 (6)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
Т 59 (6)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

**VI МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ**

**«ПРОБЛЕМЫ ХИММОТОЛОГИИ:**

**ОТ ЭКСПЕРИМЕНТА К МАТЕМАТИЧЕСКИМ МОДЕЛЯМ ВЫСОКОГО УРОВНЯ»**

17–19 октября 2016 г. в Москве на базе Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина состоится VI Международная научно-техническая конференция «Проблемы химмотологии: от эксперимента к математическим моделям высокого уровня». В рамках Конференции будет работать Международная молодёжная школа «Химмотология и физико-химическая гидрогазодинамика: программные пакеты, модели, методы».

В программе предусмотрено проведение пленарных и секционных заседаний, лекций и мастер-классов, где ведущие российские и зарубежные ученые и специалисты проведут обмен опытом в области химмотологии, трибологии, экологии, супервычислений, математического моделирования в инженерном деле и программирования.

За участие в работе научно-технической конференции и молодежной школы предусмотрено вручение сертификатов и грамот.

Оргкомитет приглашает преподавателей, аспирантов, студентов, а также специалистов по обозначенной тематике принять участие в работе научно-технической конференции и молодежной школы.

Дополнительная информация: <http://chemmotology2016.icp.ac.ru/>

Т 59 (6)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
Т 59 (6)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

## СОДЕРЖАНИЕ

Геннадий Алексеевич КРЕСТОВ (1931 – 1994 гг.) .....	4
---	---

## ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

<b>Иванов Е.В., Абросимов В.К.</b> К вопросу о влиянии Н/D-обмена на изотопные эффекты растворителя в термодинамических (энтальпийных) характеристиках сольватации протонодонорных неэлектролитов .....	8
--	---

## ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

<b>Антина Е.В., Березин М.Б., Гусева Г.Б., Бумагина Н.А., Антина Л.А., Вьюгин А.И.</b> Новые колориметрические и флуоресцентные хемосенсоры на основе дипиррометеновых красителей .....	16
<b>Антина Е.В., Березин М.Б., Гусева Г.Б., Ксенофонов А.А., Вьюгин А.И.</b> <i>Бис</i> (дипиррометенаты) цинка(II) как новые флуоресцентные хемосенсоры N- и O-содержащих аналитов .....	22
<b>Егоров Г.И., Макаров Д.М., Колкер А.М.</b> Влияние давления на избыточные термодинамические характеристики смеси вода + формамид .....	28
<b>Сафонова Л.П., Федорова И.В., Крестьянинов М.А.</b> Перенос протона в системе фосфорсодержащая кислота – N,N-диметилформамид при учете влияния среды .....	37
<b>Звезда С.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.</b> Синтез и исследование окта(4-метоксифенил)порфирина кадмия в реакции металлообмена с хлоридом олова в ДМФА .....	44
<b>Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.</b> Спектрофотометрическое исследование кислотно-основных свойств пространственно искаженных порфиринов в ацетонитриле .....	49
<b>Парфенюк Е.В., Долинина Е.С., Власенкова М.И.</b> Влияние pH среды на кинетику адсорбции антикоагулянта варфарин на мезопористых диоксидах кремния .....	58
<b>Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г.</b> Взаимосвязь молярных параметров вязкого течения и распространения ультразвука в водных растворах аминокислот .....	64
<b>Гречин О.В., Смирнов П.Р.</b> О происхождении малоугловых максимумов на кривых интенсивности рентгеновского рассеяния водных растворов электролитов .....	72

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**  
(неорганических и органических веществ,  
теоретические основы)

<b>Давыдова О.И., Краев А.С., Евдокимова О.Л., Герасимова Т.В., Агафонов А.В.</b> Растворный метод получения оптически активного многослойного покрытия диоксид титана – наносеребро на полиэфирной подложке .....	78
<b>Иванов К.В., Агафонов А.В., Алексеева О.В.</b> Механохимический синтез титаната кальция и исследование его фотокаталитической активности.....	83
<b>Гришина Е.П., Раменская Л.М.</b> Свойства ионной жидкости бромида 1-бутил-3-метилимидазолия и ее смесей с водой и бромидами серебра, меди и тантала .....	89
<b>Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г., Базанов А.В., Смирнов П.Р., Радугин М.В.</b> Химическая трансформация технического волокна льна, пеньки и джута в целлюлозу и их пиролиз....	97
<b>Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В.</b> Модификация полиэфирного волокна для создания композитных материалов с регулируемой жесткостью .....	105
<b>Ерохина Е.В., Галашина В.Н., Богачкова Т.Н., Дымникова Н.С., Морыганов А.П.</b> Синтез биологически активных золь меди в присутствии нитрилотриметиленфосфоновой кислоты .....	112
 VI Международная научно-техническая конференция «Проблемы химмотологии: от эксперимента к математическим моделям высокого уровня».....	118



T 59 (6)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
T 59 (6)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

## CONTENTS

<b>Gennagiy Alekseevich KRESTOV (1931-1994)</b> .....	4
---	---

### REVIEWS

<b>Ivanov E.V., <u>Abrosimov V.K.</u></b> On influence of H/D exchange on solvent isotope effects in thermodynamic (enthalpic) characteristics of solvation of proton-donating non-electrolytes.....	8
---	---

### CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid  
and high-molecular compounds)

<b>Antina E.V., Berezin M.B., Guseva G.B., Bumagina N.A., Antina L.A., V'yugin A.I.</b> New colorimetric and fluorescent chemosensors based on dipyrromethene dyes.....	16
<b>Antina E.V., Berezin M.B., Guseva G.B., Ksenofontov A.A., V'yugin A.I.</b> Zinc(II) bis(dipyrrometenate)s as new fluorescent chemosensors of N- and O-containing analytes.....	22
<b>Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M.</b> Effect of pressure on excess thermodynamic characteristics of water + formamide mixture.....	28
<b>Safonova L.P., Fedorova I.V., Krestyaninov M.A.</b> Proton transfer in phosphorus-containing acid–N,N-dimethylformamide system with glance of environment.....	37
<b>Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I.</b> Study of cadmium octa(4-methoxyphenyl)porphyrinate in reaction of metal exchange with tin chloride in DMF.....	44
<b>Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.G., Koifman O.I.</b> Spectrophotometric study of acid-base properties of spatial-distorted derivatives of porphyrins in acetonitrile.....	49
<b>Parfenyuk E.V., Dolinina E.S., Vlasenkova M.I.</b> Effect of pH on adsorption kinetics of anticoagulant warfarin on mesoporous silica materials.....	58
<b>Tyunina E.Yu., Badelin V.G.</b> Relationship between molar parameters of viscous flow and ultrasonic wave propagation in aqueous solutions of amino acids.....	64
<b>Grechin O.V., Smirnov P.R.</b> On origin of small-angle maxima on X-ray scattering intensity curves of aqueous electrolyte solutions.....	72

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.

Theoretical fundamentals)

<b>Davydova O.I., Kraev A.S., Evdokimova O.L., Gerasimova T.V., Agafonov A.V.</b> Solution method for production of optically active multilayer titanium dioxide –nanosilver coatings onto polyether substrate.....	78
<b>Ivanov K.V., Agafonov A.V., Alexeeva O.V.</b> Mechanochemical synthesis of calcium titanate and research of its photocatalytic activity .....	83
<b>Grishina E.P., Ramenskaya L.M.</b> Properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid and its blends with water and bromides of silver, copper and tantalum .....	89
<b>Prusov A.N., Prusova S.M., Zakharov A.G., Bazanov A.V., Smirnov P.R., Radugin M.V.</b> Chemical transformation of technical fiber of flax, hemp and jute to cellulose and their pyrolysis .....	97
<b>Koksharov S.A., Kornilova N.L., Fedosov S.V.</b> Modification of polyester fibers to create composite materials with adjustable rigidity.....	105
<b>Erokhina E.V., Galashina V.N., Bogachkova T.N., Dymnikova N.S., Moryganov A.P.</b> Synthesis of biologically active copper sols in presence of aminotris(methylene)phosphonic acid .....	112
VI International Scientific-Technical Conference “Problems of Chemmotology: from experiment to mathematical models of high level” .....	118

## ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

**Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:**

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и/или теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1,5 см. Объем статьи не должен превышать 12 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Рисунки, таблицы**, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам **на русском и английском языках** должны размещаться **в тексте статьи**. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 4-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30-и страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. **В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения**, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

4. **Структура статьи.** В верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем название статьи, аннотация полужирным курсивом (**аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи**), отражающая основное содержание статьи, ключевые слова статьи. Далее указывается вся предыдущая информация (ФИО автора, название, аннотация, ключевые слова) на английском языке. **Аннотация на английском языке не должна быть меньше 300 слов!** Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы: введение, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы в 2 вариантах: 1 вариант включает русские и английские источники в оригинальном написании, 2 вариант – все источники должны быть указаны на английском языке. Под списком литературы справа указываются слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения неидентичности между бумажным и электронным носителями верным считается электронная версия статьи. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

**К статье должны быть приложены:**

1. Разрешение (направление) высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
2. Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
3. Договор о передаче авторских прав.
4. Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, название организации и подразделений, полный адрес организации с указанием индекса, телефон, e-mail) на русском и английском языках. Необходимо указать автора для переписки.

**СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ РАССМАТРИВАЮТСЯ ВНЕ ОЧЕРЕДИ**

**Оформление литературных ссылок**

**Все русскоязычные литературные источники должны быть указаны на русском и (ОТДЕЛЬНЫМ СПИСКОМ) на английском языках. Издания, которые не переводятся, необходимо указать транслитерацией в соответствии с общепринятыми международными правилами, в конце каждого такого источника должна стоять пометка (in Russian).**

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

**ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы**

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название статьи, *сокращенное название журнала*, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01. Например: **Мартынов М.М.** Метод определения химического состава. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125. **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги переводится, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с. **Martynov M.M.** Radiography of polymers (*переводится*). L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада. Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада. Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ. Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.
- На диссертации и авторефераты ссылаться запрещается.

**При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников. Вместо символа «№» в английском языке ставится буква «N»**

Например: **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Heterocycles*. 2003. V. 7. N 11. P. 1603-1609. DOI: 10.6060/2012.01.01.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

#### **Авторам необходимо соблюдать следующие правила:**

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.
2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.
3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.
4. **Графические материалы выполняются черно-белыми!** Графики принимаются в редакторах **MS Excel, Origin**, структурные формулы в **ChemWind**. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. **Фотографии** принимаются в формате **jpg, tif**, разрешением для **черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi**.

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **11 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы (не буквами) *курсивным* шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований и этики научных публикаций, редакцией не рассматриваются и не возвращаются**

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**