

6	Эп. полимер + 5%НП Al + 10%Н ₃ ВO ₃	1380,01	11,11
---	--	---------	-------

По результатам, полученным в работе, можно сделать вывод, что наполнитель, ортоборная кислота, концентрацией до 10%, не только снижает горючесть эпоксидных композитов, что приводит к уменьшению количества летучих продуктов, но и улучшает физико-механические характеристики полимера. При совместном использовании наполнителей можно наблюдать еще более выгодное улучшение термических и механических характеристик.

Список информационных источников

- 1.Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
- 2.Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Химия. – 1996. – №9 – С. 57-63.
- 3.Амелькович Ю.А., Назаренко О.Б., Сечин А.И. Контроль термической устойчивости нанодисперсных металлов // Контроль. Диагностика. – 2013. – № 13. – С. 192-195.

ОЦЕНКА ДЕТОКСИЦИРУЮЩЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ И ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ С ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ НА ПРИМЕРЕ ФЕНАНТРЕНА

¹Мирзобекзода М.П., ²Мальцева Е.В., Шеховцова¹Н.С.

¹Томский политехнический университет

²Институт химии нефти Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: Шеховцова Н.С., к.х.н., доцент кафедры
экологии и безопасности жизнедеятельности

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – органические соединения, представляющие особый интерес из-за их токсичных и канцерогенных свойств [1]. Фенантрен, типичный представитель ПАУ, антропогенными источниками поступления которого в окружающую среду являются каменноугольная смола, нефть и продукты ее переработки, сигаретный дым и т.п. Длительный контакт с фенантреном приводит к снижению содержания гемоглобина в крови и вызывает лейкоцитоз [2].

В настоящее время для очистки воды от фенантрена и его аналогов в основном используются окислительные методы, которые являются достаточно энергозатратными и дорогостоящими [3]. В связи с этим особое внимание уделяется разработкам методов очистки воды от органических загрязнителей на основе различных природных соединений, таких как гуминовых кислот. Гуминовые кислоты (ГК) это природные соединения, являющиеся хорошими детоксикантами по отношению к органическим загрязнителям. В ряде работ было показано, что механоактивация (МА) модифицирует состав и свойства гуминовых кислот, усиливая их детоксицирующую способность [4,5]. Однако представляет огромный интерес изучение влияния механоактивации на детоксицирующие способности спирторастворимой фракции ГК–гиматомелановые кислоты (ГМК) обладающие по-своему уникальной физиологической активностью.

В связи с этим цель нашей работы заключалась в количественной оценке взаимодействия фенантрена с модифицированными ГК и ГМК в водной среде.

Объектами исследования являлись ГК и ГМК, выделенные из исходного переходного торфа Томской области (1), механоактивированного без реагентов (2) и механохимически модифицированного в присутствии тиомочевины (3). Влияние модификации на состав и кислотно-основные свойства ГК и ГМК было изучено методами ^1H ЯМР – спектроскопии и потенциометрического титрования.

В таблице 1 представлены данные, свидетельствующие об изменениях фрагментного состава ГК и ГМК после механохимической модификации. Согласно полученным данным, модификации приводит к увеличению доли H_{Ar} и H_{α} в ряду ГМК $\text{MA} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 > \text{MA} > \text{исх.}$, что свидетельствует о возрастании ароматических фрагментов и числа заместителей при кольце. При этом снижается доля H_{γ} в алкильных цепях почти в три раза по сравнению с исходным образцом, что подтверждает разрыв С-С связей в процессе механохимической обработки.

Таблица 1. Фрагментный состав модифицированных фракций гуминовых кислот торфа по данным ^1H ЯМР-спектроскопии

Образец	Содержание водорода в структурных фрагментах, %				
	H_{Ar}	$\text{H}_{\alpha}\text{-C-Ar},$ $\text{H}_{\alpha}\text{-C=C-}$	$\text{H}_{\beta}\text{-C-}$ C=C-	$\text{H}_{\gamma}\text{-C-R}$	$\text{H}_{\text{углевод.}}$
Гуминовые кислоты					
Исходный (1)	25,2	18,7	15,1	6,1	34,9
МА (2)	23,93	16,05	14,75	6,88	38,38
МА+CS(NH ₂) ₂ (3)	33,55	15,15	12,98	8,36	29,96
Гиматомелановые кислоты					
Исходный (1)	17,32	11,41	14,2	18,8	38,27
МА (2)	28,83	13,85	20,31	6,6	30,41
МА+CS(NH ₂) ₂ (3)	32,2	15,5	16,77	6,7	28,82

Увеличение доли ароматических фрагментов в структуре ГК и ГМК может способствовать их сродству к ПАУ и усиливать детоксицирующие свойства.

Таблица 2. Содержание кислородсодержащих функциональных групп и кажущиеся константы диссоциации модифицированных фракций ГК торфа

Образец	Количество кислородсодержащих групп, мг-экв/г	$\text{pK}_{1\text{д}} - \text{CnCOOH}$	$\text{pK}_{2\text{д}} - \text{ArCOOH}$	$\text{pK}_{3\text{д}} - \text{ArOH}$
Гуминовые кислоты				
Исходный (1)	$10.2 \pm 0.1^*$	5.16	8.71	10.43
МА (2)	9.80 ± 0.2	5.56	8.98	11.16
МА+CS(NH ₂) ₂ (3)	15.2 ± 0.3	5.26	9.21	11.27
Гиматомелановые кислоты				
Образец (1)	11.8 ± 0.2	5.65	9.1	11.29
МА (2)	9.00 ± 0.1	5.38	8.73	11.4
МА+CS(NH ₂) ₂ (3)	14.2 ± 0.1	5.83	8.96	11.23

*- указан доверительный интервал, $m=3$, $P=0,95$

Как видно из таблицы 2, использование тиомочевина в качестве модифицирующего реагента приводит к увеличению количества кислотных групп, что связано с окислением воздухом в процессе механохимической модификации торфа. Также из таблицы следует, что модификация структуры объектов приводит к увеличению констант диссоциации функциональных групп фрагментов ГК, ослабляя их

кислотные свойства и увеличивая их гидрофобность в водных растворах.

Для количественной оценки взаимодействия фенантрена с модифицированными ГК и ГМК в водной среде использовался метод молекулярной спектрофотометрии. В ходе эксперимента проводилось сравнение оптических плотностей стандартного и исследуемого раствора. Для этой цели готовилась серия водноспиртовых стандартных растворов фенантрена в диапазоне концентраций $C_0(\text{фен})$ от $0,5 \times 10^{-4}$ до 4×10^{-4} г/л. Все измерения проводились на спектрофотометре Agilent Cary Win при длине волны от 190 до 400 нм и толщины кюветы равной 1 мм. Далее в исследуемый раствор с известной концентрацией фенантрена добавляли различные образцы ГК и ГМК с концентрацией 0,01 г/л и определяли оптическую плотность при той же длине волны.

Математическую обработку полученных спектров, включающую стадии сглаживания и учета базовой линии, осуществляли с помощью программы Assayer.

На рисунке 1 показан скриншот программы Assayer при проведении базовой линии после процедуры сглаживания.

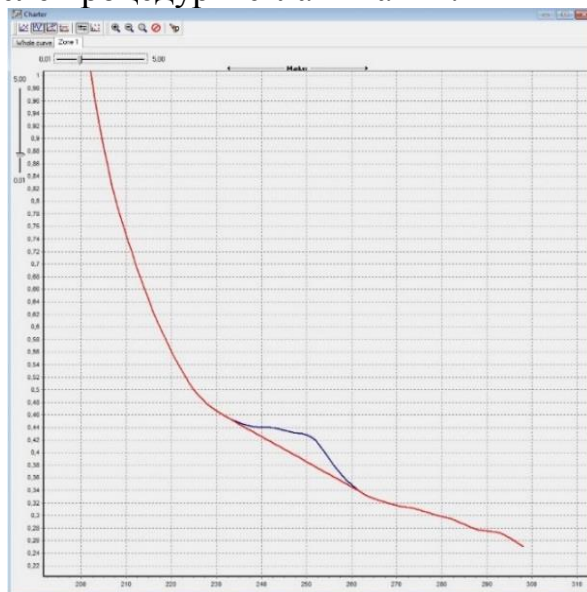


Рис. 1. Проведение базовой линии для УФ-спектра системы фенантрена (3×10^{-4} г/л) и ГК1

После этого концентрация фенантрена, поглощенная молекулами ГК и ГМК (табл. 3), определялась по следующей формуле:

$$C_{abs}(\text{fen}) = 100 \cdot \left[1 - \frac{A_x}{A_0} \right],$$

где A_0 – оптическая плотность стандартного водно-спиртового раствора фенантрена при длине волны 250 нм, A_x – оптическая

плотность водно-спиртового раствора фенантрена с добавлением ГК при длине волны 250 нм.

Таблица. 3. Результаты расчета поглощенной концентрации фенантрена гуминовыми кислотами

$C_0(\text{фен})$ $\times 10^4$, г/л	$C_{\text{абс}}(\text{фен})$, %					
	ГК1	ГК2	ГК3	ГМК1	ГМК2	ГМК3
0,5	42,85±0,5*	66,65±0,3	86,67±0,2	71.43±0,4	88.88±0,5	86.66±0,5
1	40,91±0,4	57,89±0,4	61,04±0,3	54.54±0,2	63.16±0,5	53.25±0,3
2	27,50±0,5	30,00±0,4	39,24±0,2	32.50±0,6	47.50±0,2	40.50±0,4
3	21,21±0,5	28,12±0,6	38,28±0,4	22.73±0,5	31.25±0,4	28.12±0,3
4	17,99±0,6	20,69±0,5	26,70±0,4	17.98±0,2	25.28±0,1	23.86±0,2

*- указан доверительный интервал, $m = 3$, $P = 0,95$

Таблица 3 показывает, что применение МА увеличивает связывающую способность ГК по отношению к фенантрону в ряду $\text{ГК3} > \text{ГК2} > \text{ГК1}$. Применение тиомочевины в качестве модифицирующего агента обеспечивает наибольшее поглощение фенантрена при $C_0 = 0,5 \times 10^{-4}$ г/л образцом ГК3 до 86.67 % по сравнению с ГК1 (42.85%). В ряду ГМК наибольшее поглощение наблюдается для образца ГМК2 (88.88%). При возрастании концентрации фенантрена в растворах с ГК и ГМК остаточная доля токсичного вещества в растворе увеличивается, что указывает на ограниченную поглощающую способность ГК и ГМК.

Таким образом, МА структуры ГК торфа в присутствии тиомочевины обеспечивает возрастание гидрофобности структуры макромолекул, увеличение количества и доступности ароматических фрагментов, принимающих участие во взаимодействии с различными ПАУ. На примере фенантрена смоделирована система и проведена количественная оценка взаимодействия ГК и ГМК с ПАУ. Результаты показали, что исходные образцы фракции ГМК обладают повышенной связывающей способностью по отношению к ПАУ по сравнению с ГК.

Список информационных источников

- 1.NeffJ.M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in the Aquatic Environment. 1979, Applied Sci. Pub. LTD, London, p. 266.
- 2.Klar E. Polycyclic Hydrocarbons. –Moscow.: «Chemistry», 1971. V 1. 442 p.
- 3.Shiyan L.N. The chemistry of water. The water conditioning. –Tomsk: Tomsk Polytechnic University, 2004. – 72 p.
- 4.Maltseva E.V., Filatov D.A., Yudina N.V., Chaikovskaya O.N. Role of humic acids of peat in detoxication of tebuconazole// Solid fuel chemistry.-2011.-№1. –p. 65-69

5.Maltseva E.V., Yudina N.V., Chaikovskaya O.N. et al. Association constant of modified humic acids with triazoles-cyproconazole and tebuconazole series of biocides // Journal of Physical Chemistry. – 2011. – Т. 85. - №9.- p. 1676 – 1679

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНОСТИ ФТОРАНГИДРИТА НА ПРОЧНОСТЬ ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Мурашкина Ю.С.

Томский политехнический университет, г. Томск

*Научный руководитель: Цыганкова Т.С., к.т.н., доцент кафедры
экологии и безопасности жизнедеятельности*

На сегодняшний день производство строительных материалов и изделий с использованием ресурсосберегающих и энергоэффективных методик является одной из значимых задач строительной отрасли. Нарастающая потребность в вяжущих и материалах, соответствующих современным требованиям надежности, долговечности, эффективности и безопасности, стимулирует ускорить выполнение данной задачи. Необходимо вовлекать в производство сульфаткальциевые отходы фтороводородного производства. Существует несколько способов переработки сульфаткальциевых отходов: получение извести и серной кислоты, гипсового вяжущего, ангидритового вяжущего, регулятора сроков схватывания цемента. Материалы, получаемые с использованием вяжущих относят к эффективным строительным материалам за экономичность и малую энергоемкость производства.

Использование составов на основе гипса обусловлено множеством положительных свойств, присущих только данной группе вяжущих. Прежде всего, это отсутствие усадочных деформаций, быстрый набор прочности, хорошие тепло- и звукоизолирующие свойства, хорошая огнестойкость. С учетом того, что составы используются во внутренних работах, то к свойствам добавляются хорошие экологические характеристики и высокая воздухопроницаемость. Кроме того, гипсовые стеновые изделия, по сравнению с другими материалами (кирпич, железобетон) отличаются меньшей массой. Широкое использование вяжущих при строительстве малоэтажных зданий может значительно увеличить количество жилой площади и обеспечить необходимую безопасность для человека. Данное исследование посвящено определению оптимальной кислотности, при которой прочность сульфаткальциевых отходов будет максимальной.