

*На правах рукописи*

**Шевелева Надежда Павловна**



**ВЛИЯНИЕ ВКЛЮЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ-АНТИСЕПТИКОВ НА  
СВОЙСТВА АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН И ПЛЕНОК**

**Специальность 02.00.04 - Физическая химия (технические науки)**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата технических наук**

**Тюмень 2005**

Работа выполнена в ГОУ ВПО “Тюменский государственный нефтегазовый университет” (ТюмГНГУ) на кафедре “Текстильное производство”

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор  
Полищук Борис Овсеевич

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук,  
профессор  
Захаров Матвей Сафонович

кандидат технических наук, доцент  
Шигабаева Гульнара Нурчаллаевна

**Ведущая организация:** Уральский государственный  
университет

Защита состоится “21” декабря 2005 г. в 15:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.273.06 в ГОУ ВПО “Тюменский государственный нефтегазовый университет” по адресу: 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38, ТюмГНГУ, конференцзал им. А.Н. Косухина.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТюмГНГУ.

Автореферат разослан “21” ноября 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук,  
профессор



И.Г. Жихарева

2006-4  
26921

2247835

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Текстильные материалы являются носителями патогенной микрофлоры, поэтому придание тканям свойств подавлять рост микроорганизмов представляет большой интерес. Это позволит обезопасить потребителя от возможного заражения при пребывании в гостинице, больнице, снизить риск профессиональных заболеваний у медицинского персонала и распространение внутрибольничных инфекций, ускорить заживление ран, ожогов, послеоперационных швов, повысить комфортность работы в полевых условиях при ограниченной доступности процедур личной гигиены.

В то же время одним из перспективных направлений в производстве химических волокон является получение на базе известных крупнотоннажных полимеров материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Это должно удовлетворить потребности населения и нужды развивающейся экономики как в волокнах, так и в прогрессивных материалах из них.

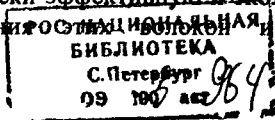
Указанные цели могут быть достигнуты разработкой технологических процессов модифицирования свойств выпускаемых в настоящее время волокон. Это научно-практическое направление особенно значимо в отношении ацетатцеллюлозных (АЦ) волокон, невысокие свето- и термостойкость и усталостные характеристики которых снижают их конкурентоспособность.

Вместе с тем необходимо отметить, что рассматриваемые волокна выделяются среди других текстильных волокон рядом положительных качеств. Это, в первую очередь, нежный блеск, приятный мягкий гриф, насыщенная окраска широкой гаммы цветов, хорошая драпируемость, устойчивость к микробному разрушению.

Они выгодно отличаются от вискозных волокон более высоким эластическим удлинением, низкой плотностью и теплопроводностью, меньшей набухаемостью и потерей разрывной прочности при увлажнении. По прочности в мокром состоянии (при температуре стирки) АЦ волокна превосходят не только вискозные, но и полиамидные волокна.

Текстильные изделия из указанных волокон по сравнению с синтетическими более гигроскопичны, мало загрязняются, а попавшие загрязнения легко с них удаляются, практически не адсорбируют бактерии. Они формоустойчивы при различных влажно-тепловых обработках, не свойлачиваются, не мнутся; после сушки не требуют глажения или подвергаются глажению в сравнительно мягких условиях. На этом основано придание АЦ изделиям плиссе, гофре и других специальных складок, которые сохраняются после стирки и устойчивы при хранении и эксплуатации.

Принимая во внимание экономически эффективную и экологически прогрессивную технологию формования ~~остаточных~~ пленок,



доступность и сравнительно низкую себестоимость АЦ, работы по целенаправленному модифицированию их свойств следует считать особенно перспективными с точки зрения наиболее быстрой практической реализации и расширения областей применения.

**Цель работы.** Установление закономерностей влияния включенных антисептиков на свойства ацетатцеллюлозных волокон и пленок и оптимальных величин технологически значимых параметров производства и эксплуатации изделий на основе биологически активных ацетатов целлюлозы по результатам их многофакторного исследования.

Поставленная цель, по нашему мнению, была достигнута через решение следующих задач исследования:

-исследование физико-механических свойств и биологической активности антимикробных АЦ волокон, полученных в полупромышленных условиях;

-исследование влияния концентрации модифицирующих добавок и продолжительности естественной и искусственной инсоляции на протекание фотодеструктивных процессов в АЦ волокнах и триацетатцеллюлозных (ТАЦ) пленках, разработка соответствующих аппроксимирующих зависимостей;

-исследование термостабилизирующего действия применяемых модификаторов и аппроксимация результатов эксперимента;

-определение оптимального содержания модифицирующих добавок, обеспечивающего надежную световую и тепловую защиту АЦ волокон;

-исследование электрокинетических свойств биоактивных АЦ волокон и установление корреляционных зависимостей: концентрация добавки - дзета-потенциал;

-проведение количественной оценки эффективности действия выбранных модифицирующих веществ, включая оценку вклада каждого возможного механизма защиты в общий ингибирующий эффект.

#### **Научная новизна.**

1. Впервые получены аппроксимирующие зависимости процессов фото- и термодеструкции биологически активных АЦ волокон и пленок, влияния концентрации гризеофульвина (ГФ) и 8-оксихинолина (ОХН) на величину их дзета-потенциала и степень биологической активности.

2. Найденны числовые значения экстремальных концентраций антисептических добавок по разработанным зависимостям.

3. Выявлена полифункциональность используемых модифицирующих добавок.

4. Рассчитаны энергия активации и порядок реакции термоокислительной деструкции модифицированных АЦ волокон в условиях дериватографического метода, что позволяет констатировать наличие выраженного термостабилизирующего действия включенных соединений-антисептиков.

5. Установлено наличие корреляционной связи между величиной дзета-потенциала и биологической активностью АЦ волокон.

6. Предложен прогрессивный способ крашения 8-оксихинолинсодержащих АЦ волокон (подана заявка на патент РФ на изобретение).

**Практическое значение.** Испытанные в работе соединения-антисептики могут быть рекомендованы в качестве эффективных добавок для формирования АЦ волокон и пленок, обладающих одновременно выраженной биологической активностью и высокой сопротивляемостью основным факторам свето- и термостарения.

Разработанные аппроксимирующие зависимости физико-механических, антимикробных и физико-химических свойств модифицированных АЦ материалов от концентрации добавок в полимере, а также температурно-временных условий внешних воздействий, и их численное исследование позволяют строго на научной основе подойти к определению оптимального содержания биоактивных добавок в полимере, что обеспечивает бездефектную текстильную переработку и улучшенные потребительские и эксплуатационные характеристики вырабатываемых из них изделий.

Предложен метод крашения 8-оксихинолинсодержащих АЦ волокон, основанный на обработке солью меди, приводящей к образованию окрашенного нерастворимого комплекса с биоактивным соединением.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Физико-химический метод модифицирования основных свойств АЦ материалов путем формирования их из растворов полимера с добавками биоактивных соединений.
2. Однофакторные аппроксимирующие соотношения между основными физико-механическими свойствами модифицированных АЦ (МАЦ) волокон и содержанием в них антимикробных ингредиентов.
3. Аппроксимирующие зависимости биологической активности МАЦ волокон от концентрации в них соединений-антисептиков.
4. Анализ влияния введенных соединений на физико-механические и молекулярные параметры МАЦ волокон и пленок при высоких температурах, в условиях естественного и искусственного светостарения.
5. Аппроксимирующие зависимости высокотемпературного поведения АЦ волокон в условиях газохроматографического метода.
6. Формально-кинетическая интерпретация термоокислительной деструкции биоактивных АЦ волокон в условиях дериватографического метода.
7. Анализ электрокинетических свойств биоактивных АЦ волокон.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на химических и химико-технологических секциях научно-практического семинара международной выставки-ярмарки «Город -

2002», «АЗС – комплекс - 2002», «Автосалон – 2002» (Тюмень, октябрь 2002 г.), региональной научно-практической конференции «Проблемы эксплуатации транспортных систем в суровых условиях» (Тюмень, декабрь 2003 г.), международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири», посвященной 40-летию ТюмГНГУ (Тюмень, ноябрь 2003 г.), XIII научно-практической конференции молодых ученых и специалистов ТюменьНИИГипрогаза «Проблемы развития газовой промышленности Западной Сибири» (Тюмень, май 2004 г.), региональной научно-практической конференции «Нефть и газ» «Новые технологии в системах транспорта» (Тюмень, 2004 г.), международной научно-технической конференции «Интерстроймех» (Тюмень, май 2005 г.), международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири» (Тюмень, 25-27 октября 2005 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 5 статей (из них 2 в центральной печати) и 4 тезиса докладов; подана заявка на патент РФ на изобретение.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 128 страницах, содержит 57 таблиц, 29 рисунков. Список литературы включает 160 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы, научная новизна, практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе обобщены литературные данные о свойствах АЦ волокон и пленок. Рассмотрены основные направления модификации волокон, в частности, придание материалам на основе целлюлозы биологической активности, а также повышенной фото- и термостойкости.

Раскрыты сущность и цель разработки аппроксимирующих зависимостей физико-химических процессов, основные её направления и этапы.

Вторая глава “Объекты и методики исследования” посвящена краткому описанию свойств исходных АЦ волокон и пленок, используемых модифицирующих соединений-антисептиков и методик исследования.

Объектами исследования служили триацетатцеллюлозные и диацетатцеллюлозные (ДАЦ) волокна и пленки. Исходным сырьем для получения АЦ волокон и пленок служила триацетатцеллюлоза - сложный эфир целлюлозы и уксусной кислоты  $[-C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{2,9}(OH)_{0,1}]_n$ , а также частично омыленная ТАЦ - диацетатцеллюлоза.

Получение модифицированных АЦ волокон и пленок осуществляли формованием их из прядильных растворов, которые готовили из одной

партии соответствующего сложного эфира целлюлозы. Это обстоятельство позволило достигнуть хорошо воспроизводимых результатов для всей серии произведенных экспериментов. Линейная плотность ТАЦ волокон составляла 11,11 текс, ДАЦ волокон - 16,66 текс.

В качестве модифицирующих соединений использовались биологически активные соединения: 8-оксихинолин, 7-хлор-2',4,6-триметокси-6'-метилгрizen-2-дион-3,4' (гризеофульвин) и дибензальметафенилендиамин (ДФБД).

Биологическую активность АЦ волокон и пленок определяли методом инфицированного мясо-пептонного агара по отношению к четырем классическим видам условно-патогенных микроорганизмов: *Staphylococcus aureus*, *Bacterium coli*, грибы рода *Candida albicans* и *Tryphophyton gypseum*. Степень биологической активности определяли по величине зоны ингибирования роста тест-организмов *l*, мм.

Для установления влияния введенных препаратов на фотостойкость АЦ материалов последние подвергались продолжительному (6-24ч) искусственному УФ облучению ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 на расстоянии 30 см от оси лампы в вакууме и на воздухе и естественной инсоляции.

Термическую устойчивость биологически активных АЦ волокон и пленок определяли методами хроматографического и дериватографического анализов. Газохроматографическое изучение летучих продуктов термодеструкции МАЦ материалов проводилось на приборе «Цвет»-100 в среде кислорода воздуха и в инертной среде (азот). Неизотермический нагрев исследуемых АЦ материалов осуществляли на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Полученные дериватограммы включали ТГ, ДТА, ДТГ кривые и кривую подъема температуры при постоянной скорости нагрева.

С целью изучения возможности крашения изделий на основе биологически активных АЦ определяли электрокинетический потенциал волокон с различным содержанием в них модифицирующей добавки методом потенциала протекания.

Изучение структуры полученных АЦ материалов осуществлялось посредством рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии.

Сформованные АЦ волокна подвергались физико-механическим испытаниям. Удовлетворительные физико-механические характеристики (изменение разрывной прочности в пределах 1-2 сН/текс, относительного разрывного удлинения – 2-6 %), обуславливающие возможность успешной технологической переработки полученных биологически активных волокон, подтвердили целесообразность дальнейшего расширенного изучения их свойств.

Третья глава “Исследование и аппроксимация влияния включенных соединений-антисептиков на свойства АЦ волокон и пленок” посвящена аппроксимации результатов экспериментов и их обсуждению.

Как уже отмечалось выше, биологически активные соединения незначительно изменяют технологически значимые физико-механические характеристики АЦ волокон. В табл. 1 представлены полученные значения разрывной прочности в петле  $R_p$  и в узле  $R_u$  (сН/текс) и относительного удлинения волокон при разрыве в петле  $E_p$  и в узле  $E_u$  (%).

Таблица 1

Механические характеристики АЦ волокон

Содержание 8-оксихинолина в волокне С, % (от массы полимера)	Содержащих ОХН							
	ДАЦ волокна				ТАЦ волокна			
	$R_p$	$E_p$	$R_u$	$E_u$	$R_p$	$E_p$	$R_u$	$E_u$
0	11,7	27,35	12,0	19,38	11,9	23,47	11,3	20,64
0,5	11,3	25,2	10,3	18,89	11,7	23,44	11,2	19,28
1,0	11,3	25,74	10,0	18,47	12,0	22,59	11,4	19,78
2,0	11,4	26,06	9,9	19,3	12,2	23,66	11,6	19,34
3,5	11,0	24,63	10,1	18,32	11,1	24,09	11,2	21,52
5,0	10,8	22,94	10,4	18,72	11,1	23,66	11,1	21,4
Содержание гризефульвина в волокне С, % (от массы полимера)	Содержащих ГФ							
	ДАЦ волокна				ТАЦ волокна			
	$R_p$	$E_p$	$R_u$	$E_u$	$R_p$	$E_p$	$R_u$	$E_u$
0	11,7	27,35	12,0	19,38	11,9	23,47	11,3	20,64
1,0	11,5	26,13	10,2	19,84	11,8	21,74	11,3	18,03
2,0	11,4	26,1	10,1	18,57	12,1	19,74	11,8	17,81
3,5	11,4	25,65	09,9	18,48	11,8	17,89	11,6	17,11
5,0	11,4	25,25	10,3	19,56	11,9	17,81	11,7	16,89

Разработанные нами аппроксимирующие зависимости физико-механических показателей МАЦ волокон от концентрации модификатора в полимере позволяют заключить, что в целом введенные препараты-антисептики незначительно изменяют прочность волокон (порядка на 1-2 сН/текс), однако при определенных значениях концентрации имеет место резко выраженное повышение их прочностных характеристик. Независимо от того, проводятся ли эти испытания в петле или в узле, максимум разрывной прочности приходится практически на одно и то же значение концентрации каждого модификатора. Прочность модифицированных ТАЦ (МТАЦ) волокон в петле выше по сравнению с прочностью в узле. При последующем увеличении концентрации ГФ прочность модифицированных волокон возрастает, а в случае ОХН - снижается.



Обратная картина наблюдается при рассмотрении эластичности волокон, которая оценивалась по относительному удлинению при разрыве  $E_r$ . ОХН практически не влияет на удлинение ТАЦ волокна, которое уменьшается на 2-3 %, в то время как ГФ более заметно снижает  $E_p$  и  $E_u$  испытуемых МТАЦ волокон (4-6 %).

По результатам бактериалогического исследования установлено, что ДАЦ и ТАЦ волокна, содержащие 8-оксихинолин, проявляют биологическую активность по отношению к условно-патогенной грибковой и бактериальной микрофлоре, а гризеофульвинсодержащие АЦ волокна обнаруживают активность лишь в отношении гриба *Trichophyton gypseum*.

Действие МАЦ волокон на различные микроорганизмы неодинаково и зависит от концентрации биоактивной добавки в волокне. Поэтому представляет интерес аппроксимация влияния концентрации биоактивной добавки  $C$  (% от массы полимера) на диаметр зоны ингибирования роста тест-микробов  $l$ , мм.

В большинстве случаев данная зависимость имеет логарифмический или линейный характер (табл. 2) и лишь реакция грибов рода *Candida albicans* и *Trichophyton gypseum* на повышение концентрации добавки неоднозначна. В последних случаях наиболее приемлем сложный гармонический закон.

Таблица 2

Наименование испытанных тест-организмов	Зона ингибирования роста тест-микробов $l$ (мм от края образца) волокнами от содержания в них соединения-антисептика (% мас.): $l=f(C)$	
	ДАЦ с включенным 8-оксихинолином	ТАЦ с включенным 8-оксихинолином
<i>Staphylococcus aureus</i>	$l = 3,9 \ln(C + 0,01) + 17,6$ $\eta=0,99, \varepsilon=2,6 \%$	$l = 3,3 \ln(C + 0,01) + 14,8$ $\eta=0,95, \varepsilon=9,8 \%$
<i>Bacterium coli</i>	$l = 5,9 \ln(C + 1)$ $\eta=0,97, \varepsilon=4,5 \%$	$l = 2C$ $\eta=0,99, \varepsilon=2,6 \%$
Гриб рода <i>Candida albicans</i>	$l = 7 \sin(1,1C + 1) + 5C$ $\eta=0,93, \varepsilon=12,6 \%$	$l = 2,3 \ln(C + 0,01) + 10,4$ $\eta=0,99, \varepsilon=3,8 \%$
Тг. <i>gypseum</i>	ДАЦ с включенным гризеофульвином	ТАЦ с включенным гризеофульвином
	$l = 0,6(C - 2,8)^3 + 11,8$ $\eta=0,99, \varepsilon=4,9 \%$	$l = 0,4(C - 2,2)^3 + 4$ $\eta=0,99, \varepsilon=4,3 \%$

Примечания:  $\eta$ -корреляционное отношение;  $\varepsilon$ -относительная ошибка прогнозирования, %.

Аппроксимирующая зависимость позволяет прогнозировать биологическую активность волокна при любой интересующей концентрации, определять оптимальную, с точки зрения биологической активности, концентрацию добавки.

При прочих равных условиях установлено, что биологическая активность модифицированных ДАЦ (МДАЦ) волокон выше по сравнению с МТАЦ волокнами, что обусловлено наличием в структуре частично омыленного ацетата ОН-групп, обеспечивающих ДАЦ волокну большую гигроскопичность, которая, в свою очередь, является непременным условием проявления волокном биологической активности. Наличие выраженного антисептического эффекта обусловило целесообразность исследования введенных добавок на полифункциональность, в частности, на проявление ими фото- и термостабилизирующей активности.

Введение в состав ТАЦ 5 % 8-оксихинолина, как показали проведенные исследования, повышает светостойкость сформованных из него волокон. Изменение фотостабильности оценивали по величине характеристической вязкости  $[\eta]$ , разрывной прочности и относительного удлинения модифицированных и обычных ТАЦ волокон, подвергнутых продолжительному облучению ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 (рис. 1).

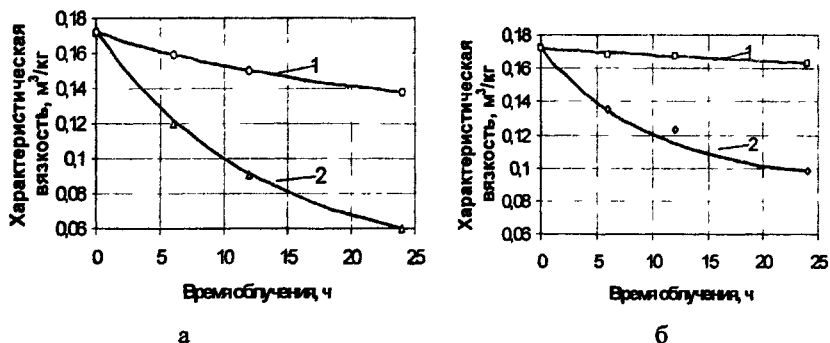


Рис. 1. Зависимость  $[\eta] = f(\tau)$  для модифицированных 5 % 8-оксихинолина (1) и исходных (2) ТАЦ волокон, облученных: а- на воздухе; б- в вакууме.

Представленные аппроксимирующие зависимости позволяют вычислить скорость фото- и фотоокислительной деструкции волокон как первую производную от характеристической вязкости по времени. Наличие выраженного светостабилизирующего эффекта, проявляемого 8-оксихинолином, при облучении МТАЦ волокон на воздухе и в вакууме позволяет предполагать реализацию, как минимум, двух механизмов светостабилизирующего действия ОХН: светозащитного и антиоксидантного. Деструктивные процессы, протекающие при светостарении обычных и МТАЦ волокон, существенно ослабляют их физико-механические свойства.

Таблица 3

Аппроксимирующие зависимости изменения физико-механических свойств ТАЦ волокон от продолжительности светостарения на воздухе

Наименование ТАЦ волокон	$P = f(\tau)$	$E = f(\tau)$
Волокно, содержащее 5 % ОХН	$P = -1,94\tau + 100,18$ $\eta=0,99, \varepsilon=1,3 \%$	$E = 151e^{(-0,1961\tau-0,41)} - 0,61$ $\eta=0,99, \varepsilon=3,3 \%$
Волокно обычное	$P = \frac{3071}{(29,48 + e^{0,345\tau})} - 0,765$ $\eta=0,99, \varepsilon=0,3 \%$	$E = -38,915\ln(\tau) + 100,014$ $\eta=0,99, \varepsilon=4,3 \%$

Совместный анализ полученных моделей выявил при одинаковом времени облучения заметное преимущество модифицированных волокон по разрывным показателям. В табл. 5 представлены результаты фотоокислительной деструкции гризеофульвинсодержащих ТАЦ (ГТАЦ) волокон, так же подвергнутых УФ-облучению ртутно-кварцевой лампой ПРК-2.

Таблица 5

Светостойкость ТАЦ волокон, модифицированных гризеофульвином

Содержание Гризеофульвина в волокне С, % (от массы ТАЦ)	Продолжительность облучения, ч					
	6		0	6	12	24
	Остаточная разрывная прочность $P_{ост}, \%$	Остаточное относительное удлинение $E_{ост}, \%$	Сохранение удельной вязкости $\eta_{ю}$ ГТАЦ волокон после фотоокислительной деструкции, % от исходной			
0	39,52	18,67	100	44,2	25,16	19,27
1	45,61	26,79	100	36,76	24,41	25,54
2	54,06	23,63	100	89,33	75,52	57,08
3,5	46,91	20,77	100	90,85	69,37	53,72
5	51,92	32,32	100	80,72	70,29	60,76

С целью извлечения большего объема информации из выполненного эксперимента эти данные были положены в основу разработки следующих аппроксимирующих зависимостей:  $\eta_{ю} = f(C)$ ,  $\eta_{ю} = f(\tau)$ ,  $P_{ост} = f(C)$ ,  $E_{ост} = f(C)$ .

В табл. 6. приведена аппроксимация кинетики фотоокислительной деструкции ГТАЦ волокон при различном содержании введенного гризеофульвина.

Таблица 6

Содержание гризеофульвина в волокне С, % (от массы ТАЦ)	Аппроксимирующие зависимости $\eta_{\text{уд}} = f(\tau)$	Скорость фотоокислительной деструкции ГТАЦ волокон	$\eta$	$\varepsilon$ , %
0	$\eta_{\text{уд}} = 100(\tau + 1)^{-0,512}$	$-51,2(\tau + 1)^{-1,512}$	0,99	5,9
1	$\eta_{\text{уд}} = 100(\tau + 1)^{-0,514}$	$-51,4(\tau + 1)^{-1,514}$	0,99	8,7
2	$\eta_{\text{уд}} = 102,36e^{-0,023(\tau+1)}$	$2,35e^{-0,023(\tau+1)}$	0,99	1,0
3,5	$\eta_{\text{уд}} = 102,6e^{-0,026(\tau+1)}$	$2,67e^{-0,026(\tau+1)}$	0,99	2,9
5	$\eta_{\text{уд}} = 100(\tau + 1)^{-0,145}$	$-51,2(\tau + 1)^{-1,512}$	0,99	2,9

Сохранение волокнами только удельной вязкости еще не свидетельствует о высокой степени ингибирования деструкции, поэтому целесообразно разработать аппроксимирующие зависимости (по данным табл. 5) остаточных значений разрывной прочности  $P_{\text{ост}}$  и относительного удлинения  $E_{\text{ост}}$  облученных ГТАЦ волокон от содержания в них гризеофульвина (табл. 8).

Таблица 7

Влияние концентрации ГФ на светостойкость модифицированных ТАЦ

Время облучения, ч	Вид аппроксимирующей зависимости $\eta_{\text{уд}} = f(C)$	$\eta$	$\varepsilon$ , %
6	$\eta_{\text{уд}} = 37th(5,74C - 10,8) - 7,4 + 81$	0,99	0,8
12	$\eta_{\text{уд}} = 23th(6,83C - 10,6) + 47$	0,99	2,98
24	$\eta_{\text{уд}} = 19,3th(2,66C - 3,44) + 38,6$	0,99	2,95

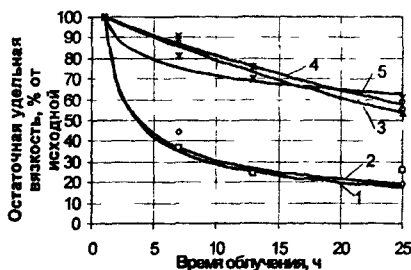


Рис. 2. Кинетика фотоокислительной деструкции ГТАЦ волокон (С, % от массы ТАЦ): 1 - 0; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 3,5; 5 - 5.

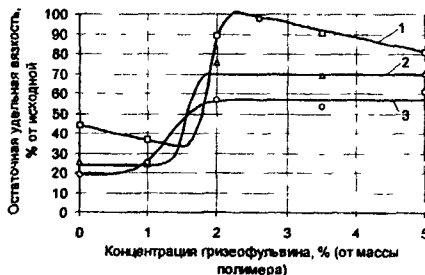


Рис. 3. Концентрационные зависимости  $\eta_{\text{уд}} = f(C)$  при  $\tau$  облучения ГТАЦ волокон: 1 - 6 ч; 2 - 12 ч; 3 - 24 ч.

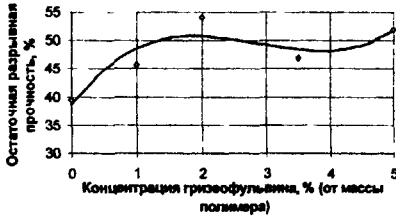
На рис. 2 представлены экспериментальные точки и кривые, построенные по разработанным аппроксимирующим зависимостям.

Таблица 8

Таблица 8

Изменение физико-механических характеристик ГТАЦ волокон после облучения УФ-лучами в течение  $\tau=6$  ч

№ п/п	Аппроксимирующие зависимости $P_{ост}, E_{ост}=f(C)$	$\eta$	$\varepsilon, \%$
1	$P_{ост} = 3 \cdot 10^7 C^3 - 738959C^2 + 5371,7C + 38,64$	0,91	3,7
2	$E_{ост} = 5 \cdot 10^7 C^3 - 915270C^2 + 3876C + 22$	0,99	7,2



а



б

Рис. 4. Зависимость физико-механических характеристик ГТАЦ волокон от содержания введенного гризеофульвина: а -  $P_{ост} = f(C)$ ; б -  $E_{ост} = f(C)$ .

Представляет интерес разработка многофакторной модели, одновременно учитывающей влияние на остаточную характеристическую вязкость УФ-облученных ГТАЦ концентрации модифицирующей добавки и времени облучения:

$$\eta_{yo} = 3,7 \cdot th(1831 \cdot C - 9,63) - 15,89 \cdot \ln(\tau + 1) + 10 \cdot th(2927 \cdot C - 15,25) - 161,37 \cdot C + 92,3$$

$$\eta = 0,95, \varepsilon = 10,3\%$$

В ходе проведения эксперимента фиксировали давление газов  $\Delta P$ , выделившихся при фотоокислительной деструкции исходных и модифицированных ТАЦ волокон. Величина этого давления также позволяет судить о глубине деструкции.

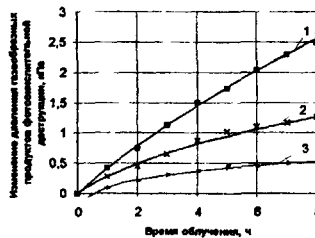


Рис. 4. Кинетика выделения газообразных продуктов фотоокислительной деструкции ТАЦ волокон (облучение лампой ПРК-2):

- 1- волокна исходные немодифицированные;
- 2- волокна, содержащие 5 % 8-оксихинолина;
- 3- волокна, содержащие 5 % гризеофульвина.

В табл. 9 представлены аппроксимирующие зависимости, описывающие связь  $\Delta P=f(\tau)$ .

Таблица 9

Аппроксимирующие зависимости  $\Delta P=f(\tau)$

С, (% от массы ТАЦ)	Аппроксимирующие зависимости	Скорость процесса, кПа/ч	Период индукции, мин	$\eta$	$\epsilon$ , %
Без добавки	$\Delta P = 4,62 \ln(0,10\tau + 1,04) - 0,16$	$0,46/(0,10\tau + 1,04)$	0	0,99	1,9
ОХН - 5 %	$\Delta P = 0,99 \ln(0,40\tau + 1,25) - 0,22$	$0,396/(0,40\tau + 1,25)$	0,19	0,99	3,5
ГФ - 5 %	$\Delta P = 0,26 \ln(0,71\tau + 0,44) + 0,06$	$0,18/(0,71\tau + 0,44)$	29,94	0,99	3,2

Как видно из табл. 9, кинетика фотоокислительной деструкции описывается логарифмической функцией с достаточно высокой степенью адекватности, что хорошо согласуется с физикой фотодеструктивных процессов, а именно: интенсивное разрушение волокна происходит в начальный момент времени и незначительное возрастание давления газообразных продуктов разложения - при более длительном облучении. В целом же присутствие биоактивных соединений более чем вдвое снижает количество газообразных продуктов разложения по сравнению с исходными волокнами. Найденные зависимости позволяют найти математические выражения скорости изменения  $\Delta P$  (табл. 9), из которых видно, что скорость деструктивного процесса в волокнах обратно пропорциональна времени облучения, т.е. с увеличением продолжительности облучения интенсивность деструкции снижается.

Воздействие солнечной радиации на ДАЦ и ТАЦ волокна снижает их удлинение при растяжении, т.е. ухудшает одно из ценнейших технологических и эксплуатационных свойств этих волокон - эластичность. Волокна с невысоким удлинением труднее перерабатывать, значительно сокращается срок эксплуатации изделий на их основе. На базе полученных результатов, которые отражают связь между сниженным удлинением волокон  $\Delta E$  (в % от первоначального) и дозой суммарной естественной радиации облучения  $R$  ( $\text{Дж}/\text{м}^2$ ) были разработаны соответствующие аппроксимирующие зависимости. Для адекватного описания экспериментальных точек вполне приемлемой оказалась аддитивная функция гиперболического тангенса (табл. 10).

Наличие аппроксимирующих зависимостей дает возможность аналитически вычислить границы отдельных стадий разрушения волокон под действием естественной светопогоды (табл. 11).

Введение в волокно биоактивной добавки делает кривую снижения удлинения более пологой, увеличивает период индукции, на протяжении

которого снижение эластичности волокон идет практически прямо пропорционально повышению R. Участок кривой, характеризующий интенсивное снижение эластичности биологически активных волокон, становится менее крутым.

Таблица 10

Аппроксимирующие зависимости относительного удлинения гризеофульвинсодержащих волокон от дозы суммарной радиации облучения

R, 10 <sup>8</sup> Дж/м <sup>2</sup>	Функциональные зависимости ΔE=f(R)	
	ДАЦ волокно немодифицированное	ДАЦ волокно, содержащее 5 % ГФ
0-5	$\Delta E = 9,48 \cdot 10^4 (2,13 \cdot 10^4 \cdot R - 4,86) + 2,84 \cdot 10^4 \cdot R + 9,48$ $\eta = 0,99 \quad \epsilon = 3,4 \%$	$\Delta E = 1054 \cdot 10^4 (1,22 \cdot 10^4 \cdot R - 4,19) + 1,07 \cdot 10^4 \cdot R + 1054$ $\eta = 0,99 \quad \epsilon = 4,1 \%$
0-5	ТАЦ волокно немодифицированное	ТАЦ волокно, содержащее 5 % ОХН
0-5	$\Delta E = 9,45 \cdot 10^4 (1,95 \cdot 10^4 \cdot R - 5,58) + 1,88 \cdot 10^4 \cdot R + 9,45$ $\eta = 0,99 \quad \epsilon = 5,1 \%$	$\Delta E = 1024 \cdot 10^4 (1,21 \cdot 10^4 \cdot R - 5,3) + 0,63 \cdot 10^4 \cdot R + 1024$ $\eta = 0,99 \quad \epsilon = 3,2 \%$

Таблица 11

Граничные величины R, 10<sup>8</sup> Дж/м<sup>2</sup> и ΔE для обычных и модифицированных волокон, соответствующие некоторым этапам фотолиза

Границы интервалов, соответствующих:	ДАЦ волокно исходное		ДАЦ волокно + 5 % ГФ		ТАЦ волокно исходное		ТАЦ волокно +5% ОХН	
	R	ΔE	R	ΔE	R	ΔE	R	ΔE
завершению индукционного периода	1,04	2,37	2,11	3,16	1,94	4,15	2,59	1,89
точка перегиба	2,32	16,10	3,42	14,18	2,87	15,05	4,38	12,90
окончанию интенсивного ослабления волокна	3,60	29,83	4,73	25,20	3,80	25,74	6,17	24,10

С целью расширения базы эффективных светостабилизаторов была проведена опытно-поисковая работа по физико-химической модификации ТАЦ пленок олигомерной добавкой - дибензальметафенилендиамином (ДФД). Указанное биологически активное соединение, в отличие от низкомолекулярных ингибиторов фотоокислительной деструкции, менее подвержено вымыванию из полимерной матрицы при мокрых обработках, медленнее расходуется вследствие протекания химических процессов. По результатам искусственного светостарения МТАЦ пленок были разработаны аппроксимирующие концентрационные и кинетические зависимости числа разрывов S макромолекул ТАЦ под действием деструктирующего фактора (табл. 12, 13).

Таблица 12

Аппроксимирующие концентрационные зависимости фотоокислительной деструкции ТАЦ пленок с включенным ДБФД, облученных ртутно-кварцевой лампой ПРК-2

№ п/п	Продолжительность облучения $\tau$ , ч	Аппроксимирующая зависимость $S = f(C)$	$\eta$	$\epsilon$ , %
1	6	$S = \frac{165}{91,42 + e^C} + 1,37$	0,99	3,4
2	12	$S = \frac{86,35}{8,6 + e^C} + 1,82$	0,99	8
3	18	$S = \frac{850,81}{0,89 + e^C} + 2,04$	0,99	7,3

Представляет интерес разработка двухфакторной зависимости числа разрывов макромолекул ТАЦ одновременно от продолжительности облучения и содержания ДБФД в пленке:

$$S = \frac{11,71\tau^2 - 223,89\tau + 1086,9}{911,93e^{-0,386\tau} + e^C} + 0,6141 \cdot \ln \tau + 0,2762$$

$$\eta = 0,999, \epsilon = 9 \%$$

Таблица 13

Аппроксимирующие зависимости кинетики фотоокислительной деструкции ТАЦ пленок с включенным ДБФД, облученных ртутно-кварцевой лампой ПРК-2

№ п/п	C, ммоль/кг ТАЦ	Аппроксимирующая зависимость $S = f(\tau)$	Скорость фотоокисления МТАЦ пленок, число разрывов/ч	$\eta$	$\epsilon$ , %
1	0	$S = \frac{1,029}{-0,0638 + e^{-0,1509\tau}} + 0,2209$	$\frac{0,1553e^{-0,1509\tau}}{(-0,0638 + e^{-0,1509\tau})^2}$	0,99	2,4
2	5	$S = 0,005(\tau - 7,22)^3 + 1,9$	$0,015(\tau - 7,22)^2$	0,99	1,8
3	10	$S = 0,31\tau^{0,78}$	$0,2418\tau^{-0,22}$	0,96	5,5
4	15	$S = 0,71\tau^{0,36}$	$0,2556\tau^{0,64}$	0,99	5,2

Из данных газохроматографического анализа летучих продуктов термической и термоокислительной деструкции ДАЦ волокон, содержащих 8-оксихинолина, в жестких условиях обработки следует, что этот антисептик значительно замедляет их разложение (табл. 14).

ДАЦ и ТАЦ волокна, содержание ГФ и ОХН, были подвергнуты неизотермическому нагреву на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдеи. По данным термогравиметрической (ТГ) кривой, используя широко известный метод Фримена-Кэррола, были рассчитаны кинетические параметры термоокислительной деструкции биологически активных АЦ волокон. К



недостаткам метода относится большая погрешность, которую он дает при графическом расчете скорости потери массы способом касательных.

Таблица 14

Выделение диоксида углерода в процессе термодеструкции  
8-оксихинолинсодержащих ДАЦ волокон

$t, ^\circ\text{C}$	Среда - воздушная атмосфера	$\eta$	$\epsilon, \%$	$C_{\text{min}}$	$C_{\text{CO}_2 \text{ min}}$
300	$C_{\text{CO}_2} = -25,8e^{-0,003(10,3C-34,4)^2} - C + 93,7$	0,99	0,96	3,40	64,53
500	$C_{\text{CO}_2} = 50e^{(-0,88C+0,88)} + 418$	0,99	0,05	-	-
	Среда - азот				
300	$C_{\text{CO}_2} = 68e^{-0,0029(9,25C-41,82)^2} - 16,05C + 61$	0,99	0,54	1,90	78,49
500	$C_{\text{CO}_2} = 54e^{-0,0014(9C-47)^2} - 11C + 146$	0,99	0,143	1,78	140,51

Поэтому мы предлагаем описывать крутой участок ТГ кривой экспоненциальной функцией вида  $W = e^{aT}$ , где  $W$  - потеря массы исследуемого образца, мг;  $T$  - абсолютная температура нагрева, К;  $a$  - числовой параметр, что позволяет найти скорость  $Rt$  разложения полимера как первую производную от  $W$  по времени.

Применение для описания крутого участка ТГ кривой функций полиномиального вида или кусочно-полиномиальных сплайнов, а также более сложных экспоненциальных зависимостей ( $W=th(T)$ ,  $W=a/(1-e^{bT})$  и т.п.), затрудняет, как показали проведенные нами исследования, линейризацию кривой при логарифмировании согласно метода Фримена-Кэррола.

Рассчитанные кинетические параметры термоокислительной деструкции МАЦ волокон показали наличие термостабилизирующего эффекта, оказываемого введенными биоактивными добавками (табл. 15, 16).

Таблица 15

Кинетические параметры термоокислительной деструкции  
АЦ волокон с включенным ГФ

Содержание ГФ в волокне, % от массы АЦ	Параметры деструкции ДАЦ волокон в интервале 590-610 К		Параметры деструкции ТАЦ волокон в интервале 590-620 К	
	Энергия активации деструкции $E_a$ , кДж/моль	Порядок реакции $n$	Энергия активации деструкции $E_a$ , кДж/моль	Порядок реакции $n$
0	121	0,97	164	0,98
1	172	0,98	174	0,99
2	184	0,99	183	0,99
3,5	161	0,99	188	0,98
5	172	1,00	165	0,98

Таблица 16

**Кинетические параметры термоокислительной деструкции  
АЦ волокон с включенным ОХН**

Содержание ОХН в волокне, % от массы АЦ	Параметры деструкции ДАЦ волокон в интервале 580-600 К		Параметры деструкции ТАЦ волокон, в интервале 580-620 К	
	Энергия активации деструкции Еа, кДж/моль	Порядок реакции n	Энергия активации деструкции Еа, кДж/моль	Порядок реакции n
0	124	0,98	130	0,99
2	142	0,99	134	1,00
5	-	-	110	1,00

В частности, энергия активации процесса термоокислительной деструкции МАЦ волокон в зависимости от концентрации добавки возрастает на 40-63 кДж/моль в случае ДАЦ волокон и на 1-24 кДж/моль - ТАЦ волокон.

Полученные результаты подтверждают, что процесс деструкции АЦ полимеров не корректно считать реакцией первого порядка при расчете кинетических констант. Дробный порядок, вероятнее всего, объясняется протеканием термоокислительной деструкции АЦ волокон по многостадийному радикально-цепному механизму.

**Глава четвертая** "Исследование электрокинетических свойств биологически активных АЦ волокон". Поскольку АЦ волокна и изделия на их основе (трикотажные полотна и изделия, ткани и т.п.) выпускаются преимущественно в окрашенном виде, важно было установить влияние введенного ОХН на величину дзета-потенциала ( $\zeta$ ) АЦ волокон.

В табл. 17 представлены аппроксимирующие зависимости, разработанные на основе опытных данных.

Таблица 17

**Влияние концентрации ОХН на дзета-потенциал АЦ волокон**

Волокно	Аппроксимирующие зависимость $\zeta=f(C)$	$C_{mix}$	$\zeta_{mix}$	$\eta$	$\epsilon, \%$
ДАЦ	$\zeta = 53,77 + 0,51 \cdot C - 6,41 \cdot e^{-0,318(-2,19 \cdot C + 0,84)^2}$	0,8	47,56	0,95	1,09
ТАЦ	$\zeta = 32,02 + 4,32 \cdot C + 2,166 \cdot e^{-0,062(-3,14 \cdot C - 1,5)^2}$	2,52	44,68	0,99	1,05

Численный анализ разработанных аппроксимирующих зависимостей позволяет прогнозировать концентрацию ОХН, при которой  $\zeta$ -потенциал снижается, т.е. улучшаются условия окрашивания без создания щелочной либо кислой среды, к которым АЦ волокна достаточно чувствительны. Были разработаны аппроксимирующие зависимости, отражающие влияние рН среды на величину дзета-потенциала модифицированных волокон. В результате обнаружено, что эта зависимость применительно к АЦ волокнам утрачивает линейный характер и может быть описана кривыми параболического и

гиперболического видов. Это, вероятнее всего, объясняется амфотерными свойствами 8-оксихинолина, вносящего определенный ионный вклад в структуру двойного электрического слоя на границе раздела фаз краситель-волокно.

### Выводы

1. Введение в АЦ волокна при формировании низкомолекулярных антисептиков 8-оксихинолина и гризеофульвина незначительно изменяет их физико-механические характеристики: разрывная прочность изменяется в пределах 1-2 сН на текс, относительное разрывное удлинение – 4-6 %.
2. Модифицированные АЦ волокна обладают выраженной биологической активностью по отношению к условно-патогенной грибковой и бактериальной микрофлоре. Зависимость между концентрацией добавки в волокне и степенью биологической активности имеет нелинейный характер и зависит от вида микроорганизмов. Биологическая активность МДАЦ волокон при прочих одинаковых условиях выше чем МТАЦ волокон.
3. Соединения ГФ и ОХН, будучи введенные в состав АЦ волокон, проявляют себя эффективными светостабилизаторами. Предположительно, чм присут двойной механизм действия: светозакранирующее и антиоксидантное ("ловушки" радикалов). Найдена скорость фотодеструкции МАЦ волокон по разработанным аппроксимирующим зависимостям процесса светостарения.
4. Олигомерное соединение ДБФД эффективно снижает скорость фотоокислительной деструкции ТАЦ пленок.
5. Экспериментальные данные газохроматографического анализа позволили установить, что снижение количества оксидов углерода в продуктах разложения МАЦ наблюдается при содержании в них биоактивных добавок, равном 1 - 3,5 % (от массы полимера).
6. По результатам дериватографического анализа произведен расчет кинетических параметров термоокислительной деструкции МАЦ волокон. Установлено, что процесс их деструкции имеет дробный порядок. Энергия активации окислительного разложения модифицированных волокон в зависимости от концентрации в них биоактивной добавки выше, чем у исходных на 1-40 кДж/моль.
7. Биологически активное соединение 8-оксихинолин не однозначно влияет на величину  $\zeta$ -потенциала АЦ волокон. Минимальное значение  $\zeta$  соответствует содержанию добавки в волокне, равному 0,8 % (от массы ДАЦ) и 2,52 % (от массы ТАЦ).
8. Установлено наличие корреляционной связи между биологической активностью и дзета-потенциалом, биологической активностью и термостойкостью МАЦ волокон.

9. Предложен способ крашения 8-оксихинолинсодержащих АЦ волокон, состоящий в обработке их солью меди, образующей окрашенный нерастворимый комплекс с включенной биоактивной добавкой.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:

1. Полищук Б. О., Полищук Л. Б., Шевелева Н.П. Численный анализ фотозащиты триацетата целлюлозы добавками олигомера // Известия вузов. Нефть и газ. – 2004. - № 1. – С. 108-111.

2. Полищук Б. О., Тугуши Л. А., Шевелева Н.П. Электрокинетические свойства биоактивных ацетатных волокон // Известия вузов. Нефть и газ. – 2005. - № 6. – С. 122.

3. Шевелева Н. П., Полищук Б. О. Математическое моделирование термической устойчивости и жесткости биоактивных ДАЦ волокон // Эксплуатация и обслуживание транспортно-технологических машин: Межвузовский сборник научных трудов / ТюмГНГУ. – Тюмень, 2005. – Выпуск 2. – С. 142-145.

4. Полищук Б. О., Шевелева Н. П. Исследование и моделирование светостарения гризеофульвинсодержащих триацетатцеллюлозных волокон // Проблемы эксплуатации транспортных систем в суровых условиях: Материалы региональной науч.-практической конференции, Тюмень, ТюмГНГУ, 2003. – С. 84-90.

5. Шевелева Н. П., Полищук Б. О. Моделирование ускоренного фотоокислительного старения 8-оксихинолинсодержащих триацетатцеллюлозных волокон // Проблемы эксплуатации транспортных систем в суровых условиях: материалы региональной науч.-практической конференции, Тюмень, ТюмГНГУ, 2003. – С. 126-130.

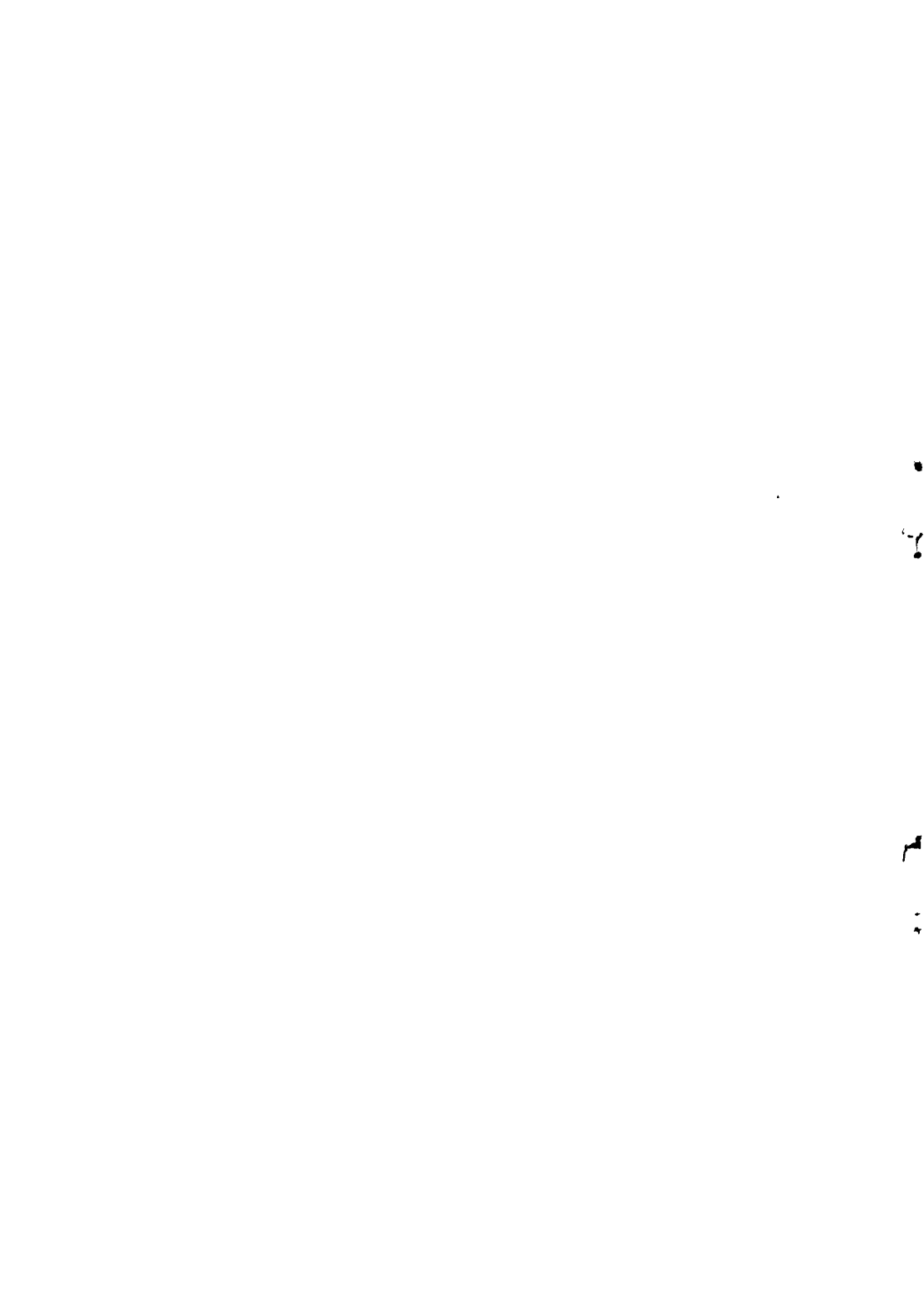
6. Полищук Б. О., Шевелева Н. П. Исследование и моделирование светостарения гризеофульвинсодержащих триацетатцеллюлозных волокон // Нефть и газ Западной Сибири: Материалы международной науч.-технической конференции, посвященной 40-летию ТюмГНГУ, 12-13 ноября 2003 г. – Тюмень, ТюмГНГУ, 2003. – С. 227.

7. Полищук Б. О., Шевелева Н. П. Хроматографическое изучение термораспада биоактивных ацетатцеллюлозных волокон // Проблемы развития газовой промышленности Западной Сибири: Сборник тезисов докладов XII науч.-практической конференции молодых ученых и специалистов ТюменНИИгипрогаза, 17-21 мая 2004 г. – Тюмень, ООО ТюменНИИгипрогаз, 2004. – С. 256.

8. Полищук Б. О., Шевелева Н.П. Изменение содержания хлора в облученных биоактивных триацетатцеллюлозных волокнах // Нефть и газ. Новые технологии в системах транспорта: Материалы региональной науч.-практической конференции, Тюмень, ТюмГНГУ, 2004. – С.134-135.

•  
•

•  
•



9. Полищук Б. О., Шевелева Н. П. Моделирование биоактивности и дзета-потенциала модифицированных ацетатов целлюлозы // Нефть и газ Западной Сибири: Материалы международной науч.-технической конференции, 25-27 октября 2005 г. – Тюмень, ТюмГНГУ, 2003. – С. 192-193.

№24080

РНБ Русский фонд

2006-4  
26921

Подписано к печати 17.11.05  
Заказ № 564  
Формат 60x84 1/16  
Отпечатано на RISO GR 3750

Бум.писч. № 1  
Уч. – изд. л.  
Усл. печ. л. 1/4  
Тираж 100 экз.

---

**Издательство «Нефтегазовый университет»**

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования

«Тюменский государственный нефтегазовый университет»

625000, Тюмень, ул. Володарского, 38

Отдел оперативной полиграфии издательства «Нефтегазовый университет»

625039, Тюмень, ул. Киевская, 52