3. Dias G.G. et al. Quinone-based fluorophores for imaging biological processes // Chemical Society Reviews. – 2018. – Vol. 47. – № 1. – P. 12–27.
4. Проблемы теоретической и экспериментальной химии: материалы XXVIII Российской молодежной научной конференции, 25-27 апреля 2018 года / отв.ред. Гопанюк П.Д., Соколов А.А., Бегунов Р.С. – Екатеринбург: УрФУ, 2018. – 408 с.
5. Schramm S., Weiß D. Fluorescent heterocycles: Recent trends and new developments // Advances in Heterocyclic Chemistry. – 2018. – Vol. 128. – P. 103-179.
6. Зозуля А.С., Мазова О.В. Получение некоторых гетероциклов на основе уреидов и хиноидных структур // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. Сер.: Естественные и медицинские науки. – 2019. – № 4. – С. 75–84.
7. Гуськова Е.О., Сайфутярова А.Э., Гулакова Е.Н. Синтез новых бис (стирилазагетероциклов) // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 7. – С. 44-46.
8. Mitsumori T. et al. Synthesis and Properties of Novel Highly Fluorescent Pyrrolopyridazine Derivatives // Chemistry of Materials. – 2003. – Vol. 15. – № 20. – С. 3759–3768.
9. Антущева А.Д. и др. Новые азотсодержащие гетероциклы, включающие ферроценовый фрагмент: исследование оптических и физико-химических свойств // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – № 3. – С. 465-473.
10. Da Silva F.N. et al. Luminescent liquid crystals based on 2,1,3-benzoxadiazole: conducive heterocycle or poor cousin of benzothiadiazole? // Liquid Crystals. – 2019. – Vol. 46. – № 11. – P. 1707-1717.
11. Ezeola A.O. et al. Luminescent properties of some imidazole and oxazole based heterocycles: Synthesis, structure and substituent effects // Dyes and Pigments. – 2011. – Vol. 88. – № 3. – P. 262–273.
12. Grachev A.V. et al. Spectral-luminescence properties of a number of new heterocyclic compounds in solutions // Journal of Applied Spectroscopy. – 2000. – Vol. 67. – № 3. – P. 461–466.
13. Ramkumar V., Kannan P. Novel heterocyclic based blue and green emissive materials for opto-electronics // Optical Materials. – 2015. – Vol. 46. – P. 314–323.

Марценюк В.В.

Полимерные электреты на основе реактопластов

*ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»
(Россия, Санкт-Петербург)*

doi: 10.18411/trnio-10-2021-54

Аннотация

Представлена технология получения полимерных электретов на основе термореактивных смол. Показано, что поляризация электрета происходит в процессе его отверждения. Установлено, что условия отверждения олигомерной смолы влияют на поверхностную плотность заряда электретов.

Ключевые слова: термореактивные смолы, отверждение, поляризация, разность потенциалов, электреты, физическая модификация.

Abstract

The technology of obtaining polymer electrets based on thermosetting resins is presented. It is shown that the polarization of the electret occurs during its curing. It was found that the conditions for curing the oligomeric resin affect the surface charge density of electrets.

Keywords: thermosetting resins, curing, polarization, potential difference, electrets, physical modification.

Физическая модификация полимерных композиционных материалов (ПКМ) является неотъемлемой частью технологического процесса почти во всех современных производствах изделий из полимеров, поэтому усовершенствование и внедрение новых методов физической модификации полимеров является одной из важнейших задач. В данной работе представлена технология электретных мембран на основе термореактивных смол.

Электреты – материалы, имеющие стабильный поверхностный электрический заряд, используемые в качестве источника электрического поля в различных устройствах и приборах. В настоящее время электреты также используются в медицине, в электретных

фильтрах, в качестве датчиков радиоактивного излучения и в звуковой аппаратуре [1]. Традиционная технология полимерных электретов основана на обработке в электрическом поле пластин и плёнок из термопластов, то есть на их принудительной поляризации. В процессе эксплуатации таких электретов происходит их самопроизвольная деполяризация [2].

Принципиальным отличием новых электретов является то, что их получают не из готовых термопластичных полимеров, а из олигомерных термореактивных смол (эпоксидных, фенолформальдегидных или полиэфирных). Важной особенностью изготовления таких электретов является то, что поляризация происходит в процессе отверждения олигомерной смолы на подложке: металлической или полимерной. В отличие от традиционной технологии физической модификации подвергали не готовый полимер, а исходную смесь. Такой подход к модификации обусловлен тем, что олигомерные молекулы исходных смол более подвижны и легче поддаются внешним физическим воздействиям, чем макроцепи готового полимера.

Технология приготовления исходных смесей весьма проста и мало энергоёмка. Отверждение проводили при нормальных (комнатная температура и давление) условиях. В процессе получения электретных мембран происходит отверждение исходных смол, то есть образование полимера, имеющего объёмную сетчатую структуру, поэтому возникновение электретных свойств коррелирует с кинетикой отверждения исходной смолы. Образующиеся в процессе отверждения полярные сегменты макроцепей ориентируются и локализуются в сетчатой структуре получаемого полимера, что и приводит к появлению электретных свойств. Наличие поверхностных зарядов связано с появлением разности электрических потенциалов на противоположных сторонах мембраны. Электрические потенциалы сторон измеряли при помощи потенциостата Elins P20-J в режиме высокоомного вольтметра по трёхточечной схеме подключения (рис. 1).

Рисунок 1. Трёхточечная схема определения потенциала поверхности электрета: 1 – образец электрета; 2 – капля 2% водного раствора NaCl; 3 – вспомогательный графитовый электрод; 4 – стандартный электрод сравнения; 5, 6, 7 – кабель к потенциостату

Заряд q , Кл, образца электрета зависит не только от разности потенциалов $\Delta\phi$, В, сторон образца, но и от ёмкости C , Ф, которую измеряли цифровым мультиметром. Указанные величины связаны соотношением:

$$C = q/\Delta\phi \quad (1)$$

Величину q вычисляли с использованием соотношения 1. Важнейшей характеристикой электретов является поверхностная плотность заряда σ , Кл/м², которую вычисляли по соотношению 2:

$$\sigma = q/S \quad (2)$$

Неотвержденные образцы обладают высокой электропроводностью, в процессе отверждения термореактивная олигомерная смола превращается в сетчатый полимер, который является диэлектриком. Полимерообразование в изученных материалах протекает по механизму полимеризации без образования побочных продуктов. Противоположные стороны плоского образца (верхняя и нижняя) находятся в разных условиях, поэтому отверждение вблизи этих поверхностей протекает с различными скоростями. Скорость отверждения зависит от ряда факторов: температуры, давления, химической природы наполнителей и других физико-химических воздействий [3]. Наличие ориентированных полярных групп, образующихся в процессе отверждения и локализованных в сетчатой структуре, является причиной поляризации получаемого материала, который становится, таким образом, стабильным электретом. Величина поверхностной плотности электрического заряда коррелирует с величиной степени превращения исходной олигомерной смолы в сетчатый продукт. Протекание отверждения разных сторон с различными скоростями является причиной появления разности электрических потенциалов на этих сторонах (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики различных электретов, полученных в нормальных условиях

Характеристики электретов	ЭД-20 на полимерной подложке №1	ЭД-20 на полимерной подложке №2	ЭД-20 на металлической подложке
$C \cdot 10^9, \Phi$	0,05 – 0,03	0,02 – 0,01	0,003 – 0,006
$\Delta\phi, мВ$	600 – 1200	130 – 500	50 – 220
$\sigma, Кл/м^2$	$2 \cdot 10^{-8} - 7 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-7}$

Величина основной характеристики электретов – поверхностной плотности зарядов σ – определяется главным образом разностью потенциалов сторон электрета и зависит от химической природы наполнителя. Надежность получаемых результатов повышается с увеличением количества идентичных образцов в изучаемой серии, которое доходило до 20 (табл. 2). При использовании нормального распределения случайной величины в каждом массиве данных вычисляли среднее значение, дисперсию и среднее квадратичное отклонение. Например, усредненное значение результатов, представленных в табл. 2, имеет вид: $\Delta\phi = 230 \pm 150 мВ$ при вероятности 83%. Суммарный разброс значений обусловлен не только погрешностью измерений, но и погрешностями в приготовлении образцов.

Таблица 2

Пример несглаженного массива результатов измерений разности потенциалов для электрета на основе эпоксидной смолы и металлической подложки

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Разность потенциалов, мВ	128	430	54	201	215	303	535	410	65	160	86	127

Результаты измерений потенциалов очень чувствительны к состоянию поверхности, на которой происходит отверждение образцов. С целью снижения погрешностей получаемых результатов стали использовать унифицированные условия отверждения в термостате в полной темноте, либо при наличии постоянного белого света в течение всего процесса отверждения (30 часов). В качестве источника белого света использовали стандартную диодную лампу дневного света мощностью 60 Вт.

Обработка исходных смесей белым светом или ультрафиолетовым излучением – приемы физической модификации. Указанные виды модификации относятся к волновым воздействиям, которые оказывают энергетически подпитывающее влияние, в отличие от ориентирующих воздействий, к которым относится обработка в постоянном электрическом поле. В принципе все виды физической модификации более эффективны при обработке низковязких систем, пока олигомерные молекулы обладают высокой подвижностью,

поэтому все виды физических обработок применяли в начале отверждения, то есть по существу использовали физическую модификацию исходных смесей. Используемые виды модификации можно называть физической модификацией условно, так как все физические обработки влияют на протекание химических процессов при отверждении.

Главными химическими процессами при отверждении являются одновременно протекающие и конкурирующие процессы линейного роста и ветвления полимерных цепей. Основная цепь линейных полимеров содержит лишь вторичные атомы. Третичные атомы появляются при ветвлении полимерных цепей. Химические связи при вторичных атомах более прочны, чем при третичных атомах, следовательно, процесс линейного роста более экзотермичен, чем процесс ветвления. Энергии активации рассматриваемых процессов пропорциональны абсолютной величине их тепловых эффектов, поэтому процесс линейного роста требует несколько большей энергии активации и более чувствителен к энергетической подпитке, чем процесс ветвления. Значит, при отверждении на свету происходит некоторое подавление образования сетчатой структуры, что сопровождается замедлением поляризации и снижением поверхностной плотности зарядов (табл. 3).

Таблица 3

Влияние модификации белым светом на поверхностную плотность заряда различных электретов (над чертой – отверждение в темноте, под чертой – отверждение на свету)

<i>Состав полимерного электрета</i>	<i>Поверхностная плотность заряда, Кл/м²</i>
<i>ЭД-20 на полимерной подложке №1</i>	<i>-19±10/-8±6</i>
<i>ЭД-20 на полимерной подложке №2</i>	<i>1±1/-1±8</i>
<i>ЭД-20 на металлической подложке</i>	<i>26±6/20±5</i>

1. Студенцов В.Н. Разработка технологии полимерного электрета для микрофонов на основе реактопласта / В.Н. Студенцов, В.В. Марценюк // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. – 2016. – Серия 1. – № 3. – С. 103-108;
2. Воронежцев Ю.И. Электрические и магнитные поля в технологии полимерных композитов / Ю.И. Воронежцев, В.А. Гольдаде, Л.С. Пинчук, В.В. Снежков // Под редакцией А.И. Свириденко. – Минск: Наука и техника, 1990. – 263 с.;
3. Студенцов В.Н. Кинетика отверждения и структура волокнонаполненных композиционных материалов // Композиционные полимерные материалы. – 1988. – Т. 37. – С. 32-38.

Ожимкова Е.В., Орлов В.В.

Перспективы биоконверсии предварительно обработанной ультразвуком линглоцеллюлозной биомассы в биоэтанол

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
(Россия, Тверь)*

doi: 10.18411/trnio-10-2021-55

Аннотация

В статье рассмотрены основы ресурсосберегающей технологии переработки семян различных бобовых культур с последовательным получением биологически активных веществ (белков и крахмалов) и последующей биоконверсией линглоцеллюлозной биомассы в биоэтанол. Низкочастотный ультразвук использован как для интенсификации экстракции целевых компонентов, так и для одновременной предобработки растительного сырья для получения биотоплива.

Ключевые слова: ресурсосбережение, комплексная переработка, бобовые, ультразвук, биоконверсия, биотопливо.

Abstract

The article discusses the basics of a resource-saving technology for processing seeds of various legumes with the sequential production of biologically active substances (proteins and