

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный технический университет»
(ТвГТУ)

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАЗРАБОТКИ
СТУДЕНТОВ И АСПИРАНТОВ**

Часть 1

Сборник научных трудов

Тверь 2020

УДК 69+66+621
ББК 28+35+31,2

Теоретические исследования и экспериментальные разработки студентов и аспирантов: сборник научных трудов: в 2 ч. Ч. 1 / под ред. Т.Б. Новиченковой. Тверь: Тверской государственный технический университет, 2020. 152 с.

Содержит материалы, отражающие результаты научных исследований, выполненных студентами и аспирантами. В статьях рассмотрены как фундаментальные вопросы технического, гуманитарного и социально-экономического характера, так и прикладные аспекты изучаемых проблем.

Включает секции «Производство строительных материалов, строительство и строительные технологии», «Химия, химическая и биотехнология».

Теоретические исследования и экспериментальные разработки студентов и аспирантов

Часть 1

Сборник научных трудов

Редактор Я.А. Петрова
Корректор Е.В. Фомкин

Подписано в печать

Формат 60×84/16

Физ. печ. л. 9,5

Тираж экз. 100

Усл.-печ.л. 8,835

Заказ № 33

Бумага писчая

Уч.-изд.л. 8,265

С – 33

Редакционно-издательский центр
Тверского государственного технического университета
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22

ISBN 978-5-7995-1094-7
ISBN 978-5-7995-1095-4

© Тверской государственный
технический университет, 2020

СЕКЦИЯ 1. ПРОИЗВОДСТВО СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СТРОИТЕЛЬСТВО И СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 697.133

ПУТИ ОПТИМИЗАЦИИ ОТОПИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ЗДАНИЙ

Бардов Н.П.

© Бардов Н.П., 2020

***Аннотация.** В статье рассматриваются проблемы как нынешних отопительных систем, так и энергоэффективности зданий в целом. Обозревается статистика о ресурсозатратах государства и дается сравнительная оценка с другими странами. Предлагаются пути решения данной проблемы, приводятся зарубежные и отечественные примеры устройства энергоэффективных зданий.*

***Ключевые слова:** отопление, энергоэффективность, ресурсы, жилой дом, теплопотери.*

Для нашей страны всегда была актуальной проблема ресурсосбережения и энергоэффективности. Россия находится на последних позициях в рейтингах рационального энергопотребления. Обуславливается это тем, что на обогрев одного квадратного метра жилого помещения потребляется в 6–8 раз больше энергоресурсов, чем в других странах, на это влияют суровые климатические условия, поэтому проблема отопления [1, 2] является очень острой и требует решения.

Энергоэффективность жилого дома обеспечивается в первую очередь путем реализации следующих мероприятий: надежная теплоизоляция с применением ограждающих конструкций высоких теплоизоляционных характеристик, «теплых» окон; применение системы вентиляции с рекуперацией тепла вентиляционных выбросов; использование для целей отопления и горячего водоснабжения вторичных и возобновляемых источников тепловой энергии, таких как гелиоколлекторы или тепловые насосы; использование внутренних источников тепла и энергии жилого дома [3]. Дополнительная экономия тепловой энергии происходит за счет использования автоматизированной системы управления устройствами в здании. Пример такого дома представлен на рисунке.

Энергоэффективные здания высоко оцениваются среди различной недвижимости, поскольку позволяют экономить на всем их жизненном цикле. Еще одно возможное направление – это строительство жилых домов энергоэффективной конструкции без дорогого энергосберегающего оборудования, однако с предусмотренной проектом возможностью его монтажа в любое время [4]. В здании предусматривается внутренняя или

двойная теплоизоляция. Ограждающие конструкции в домах во избежание теплопотерь сооружаются как можно более герметичными, тепло- и воздухо непроницаемыми, без «мостиков холода». Объемная структура жилого здания проектируется более компактной с минимальной изрезанностью фасада для уменьшения площади наружных ограждений и снижения теплопотерь через них. Ориентация здания предусматривается окнами на юг с целью максимального использования солнечной энергии для обогрева дома.



Энергоэффективный дом

Создание наиболее энергоэффективной системы отопления является одной из приоритетных задач, возможным решением которой может быть применение теплого пола в современных системах отопления [5].

На сегодняшний день традиционные радиаторные системы отопления малоэффективны и имеют ряд недостатков:

- обладают высокой неравномерностью распределения тепла, вследствие чего могут доставлять дополнительные неудобства человеку;

- приводят к чрезмерным потерям тепла в помещениях с высоким уровнем потолка;

- являются высокотемпературными, вследствие чего воздух насыщается положительными ионами;

- имеют высокий уровень конвекционного теплообмена, что приводит к запыленности помещений;

- не позволяют в полной мере использовать полезную площадь помещения.

В ходе многочисленных исследований было выявлено соотношение теплопотерь в процентах и представлено в таблице.

Структура теплопотерь

№	Процентный показатель, %	Тип теплопотерь
1	8	Потери при регулировании
2	10	Потери на источнике
3	10	Потери при потреблении
4	15	Потери при транспортировке
5	57	Эффективные потери, использованные на тепло

Применение теплого пола в качестве основного отопления позволяет устранить вышеуказанные недостатки и более эффективно использовать имеющееся котельное оборудование [6]. Результаты экспериментальных исследований показывают, что температура в комнате может быть снижена на 2–3 °С по сравнению с традиционными радиаторами, без изменения в ощущении тепла человеком. Снижение температуры на 2–3 °С обеспечивает сбережение потребляемой энергии для пользователя около 12–15 %.

Эксплуатационная энергоэффективность здания зависит от теплозащитных свойств глухой и светопрозрачных частей наружной оболочки здания. Мировой опыт показывает, что повысить энергетическую эффективность зданий можно только в результате применения комплексных архитектурно-строительных решений.

Сегодня рынок энергоэффективных строительных материалов в России достаточно широк, но их отбор должен основываться на тепло-технических расчетах и исходя из проектных конструктивных и объемно-планировочных решений энергосбережения в зданиях.

Использование современных энергоэффективных конструкций, материалов и технологий позволяет создавать здания не только с низким потреблением энергии, но и с различными показателями ценового диапазона, комфортабельности, экологичности и т.п.

Библиографический список

1. Голованова А.А., Блюм Е.Д. Энергоэффективные строительные конструкции и технологии // Электронное научное издание «Ученые заметки ТОГУ». Т. 5. № 4. Хабаровск. 2018. С. 71–77.

2. Агафонова Д.А., Гордина А.Ф., Напольских И.В. Снижение теплопотерь как основное направление повышения энергоэффективности здания // Социально-экономическое управление: теория и практика. ИГТУ. Ижевск. 2018. С. 74–77.

3. Косов М.В. Умный дом – автоматизированная система безопасности и ресурсосбережения // Сборник трудов конференции «Молодежь и кооперация: инновации и творчество». БУКЭП. Белгород. 2018. С. 430–439.

4. Корниенко П.В. Создание комфортности в помещениях с использованием электрических кабельных систем отопления // Наука и техника Казахстана. ПГУ. Павлодар, Казахстан. 2019. С. 167–179.

5. Кузнецова О.В. Эффективность применения современных энергосберегающих технологий в управлении многоквартирным домом // Вестник СМиУ. СУГУ. Самара. 2019. С. 92–101.

6. Верховинский И.Л., Яблонский Е.Ю. Современные энергосберегающие отопительные системы с использованием теплого пола // Технические науки № 1. ЮТТУ. Новочеркасск. 2019. С. 140–146.

WAYS TO OPTIMIZE BUILDING HEATING SYSTEMS

Bardov N.P.

***Abstract.** This article discusses the problems of current heating systems, as well as the problem of energy efficiency of buildings in general. The article reviews the statistics on the state's resource consumption and gives a comparative assessment with other countries. The ways of solving this problem are proposed, foreign and domestic examples of energy-efficient buildings are given.*

***Keywords:** heating, energy efficiency, resources, residential building, heat loss.*

Об авторе:

Бардов Никита Павлович – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: nekitbard98@gmail.com

Научный руководитель – Каляскин Александр Владимирович, к. т. н., доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Bardov Nikita Pavlovich – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: nekitbard98@gmail.com

Research manager – Kalyaskin Alexander Vladimirovich, Ph.D., Associate Professor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver.

ТЕПЛОЭФФЕКТИВНЫЕ ПОЛЫ И ИХ ОСОБЕННОСТИ

Бардов Н.П.

© Бардов Н.П., 2020

Аннотация. В статье были рассмотрены проблемы теплоэффективности ограждающих конструкций, были проведены анализ и обзор современных систем отопления, даны рекомендации по развитию решений исследуемой проблемы.

Ключевые слова: теплые полы, отопление, теплоэффективность, ограждающие конструкции, конструктивные элементы, энергоресурсосбережение.

Отопление квартир в многоэтажных домах всегда считалось существенной проблемой в энергосбережении, поскольку нынешние системы отопления ведут за собой огромные теплопотери, неравномерно распределяют тепло в помещении, занимают существенную площадь помещения.

По этим причинам необходимо выбрать наиболее оптимальные способы отопления, которые не будут обладать недостатками радиаторных систем. На данный момент самыми удобными и комфортабельными системами отопления можно считать теплые полы [1].

Наиболее современными и распространенными считаются электрические и водяные полы, каждый из этих видов имеет свои преимущества и недостатки, а также специфику применения. Многие авторы сравнивают в своих работах эти полы друг с другом, показывая также их преимущество по сравнению с радиаторным отоплением [2, 3].

Водяные теплые полы упрощенно представляют собой систему тонких трубочек, по которым под действием насосов движется теплоноситель, вода (рис. 1). Система труб находится внутри бетонной стяжки, которая постоянно подогревается за счет высокой температуры воды (до 40–50 °С), в результате от бетона греется финальное покрытие пола. Система водяного теплого пола используется как дополнительный источник отопления и как основной [4]. Особенность водяной системы заключается в возможности использовать в качестве теплоносителя не только воду.

В настоящее время разработаны легкие сборные системы водяного напольного отопления, не требующие заливки бетоном. Укладка труб может быть различной конфигурации, но главной ее задачей является равномерное покрытие нужной поверхности пола. Расстояние между трубами греющего контура определяется требуемой температурой в помещении [5]. В квартирах применение водяного теплого пола допустимо

при подключении через теплообменные узлы, которые специально рассчитываются таким образом, чтобы не нарушать гидравлическую целостность центральной системы отопления.

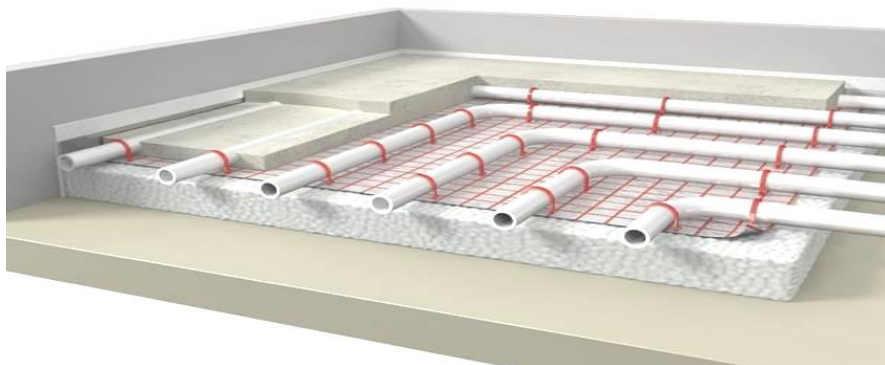


Рис. 1. Устройство водяного пола

В электрических отопительных системах нагревательным элементом служит многослойный кабель высокого сопротивления (рис. 2). В качестве изоляции и одновременно нагревающей поверхности применяется материал ПВХ [6], устойчивый к температуре более $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда максимальная температура электропроводника составляет $+65\text{ }^{\circ}\text{C}$ и средняя температура такого теплого пола не превышает $+25\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$, что исключает опасность пожаров или травмирования людей. В помещении с повышенной влажностью необходимо использовать экранированный кабель, в котором экраном служит обычная медная или стальная пленка, обеспечивающая безопасность системы в случае повреждения, так как заземленный экран принимает на себя удар тока и предотвращает возгорание строительных материалов, поражение человека и другое, гасит электромагнитные излучения, неминуемо возникающие в любом электропроводе.



Рис. 2. Устройство электрического пола

Проведя разбор каждого из видов теплых полов, необходимо сравнить их достоинства и недостатки [7], указанные в таблице.

Достоинства и недостатки водяных и электрических полов

Водяные полы		Электрические полы	
Достоинства	Недостатки	Достоинства	Недостатки
Экономичность	Сложность монтажа	Простая установка	Увеличение электрозатрат
Безопасность	Рационально при больших площадях отопления	Отсутствие ограничений места по устройству	Вероятность поражения током
Удобство	Специфика покрытий	Удобство	Не выгодно при больших площадях
Отсутствие электромагнитного излучения	Вероятность протечки и сложность ее устранения	Возможность использования в любое время года	Наличие электромагнитного излучения
Не требуется установка датчика	Установка только в отдельных участках	Длительный срок службы (более 40 лет)	Требуется установка датчика

При разборе особенностей данных систем отопления можно увидеть, что оба варианта имеют свою специфику эксплуатации, обладают своими достоинствами и недостатками, следовательно, выбор теплого пола будет зависеть от условий в помещении.

В ходе данного исследования можно сделать несколько выводов:

1. Радиаторные системы отопления имеют ряд недостатков, к которым относятся чрезмерные потери тепла, запыленность помещений, высокая неравномерность распределения тепла.

2. При сравнении электрического пола и водяного было выделено несколько отличий: электрический пол наиболее выгоден при маленьких площадях обогрева, но для него нужна установка датчика, а также есть вероятность поражения током; водяной пол уместен в использовании при большой площади отопления, но требуется место для установки котла и насосов.

3. Зарубежная практика и полученные результаты исследований систем теплонасосного отопления и горячего водоснабжения заслуживают пристального внимания [8] при новом строительстве зданий и сооружений и для обеспечения теплом жителей труднодоступных отдаленных районов Севера и Северо-Востока нашей страны.

Библиографический список

1. Рылов А.Ю. Полы теплые и энергоэффективные // Энергия: экономика, техника, экология. ФГУП «Наука». М. 2016. С. 70–76.
2. Сафронов А.С. Влияние теплого пола на микроклимат в помещении // Научное сообщество студентов XXI столетия. СамГТУ. Самара. 2018. С. 24–28.
3. Рыжов Д.С., Кочешков М.В. Внедрение теплых полов на объектах ЖКХ // Наука и образование: Новое время. № 6. КГЭУ. Екатеринбург. 2018. С. 107–110.
4. Воловик М.В. Вопросы современной энергоэффективности в строительстве // Технология и организация строительного производства. МГСУ. М. 2018. С. 23–24.
5. Севастьянов М.М., Орлов К.Е. Система теплого пола как инновационный метод отопления жилого дома // Труды Второй научно-технической конференции молодых ученых Уральского энергетического института. УФУ. Екатеринбург. 2017. С. 230–232.
6. Герасимов В.Г. Теплый пол – теплый дом // Сантехника, отопление, кондиционирование. МГСУ. М. 2019. С. 64–65.
7. Плеханов В.Г. Электрические теплые полы // Строительные материалы XXI века. Композит XXI век. М. 2019. С. 26.
8. Верховинский И.Л., Яблонский Е.Ю. Современные энергосберегающие отопительные системы с использованием теплого пола // Технические науки № 1. ЮТТУ. Новочеркасск. 2019. С. 140–146.

HEAT-EFFICIENT FLOORS AND THEIR FEATURES

Bardov N.P.

***Abstract.** In this article the problems of thermal efficiency of enclosing structures were considered, the analysis and review of modern heating systems were carried out, recommendations on the development of solutions to the studied problem were given.*

***Keywords:** underfloor heating, heating, heat efficiency, enclosing structures, structural elements, energy saving.*

Об авторе:

Бардов Никита Павлович – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: nekitbard98@gmail.com

Научный руководитель – Каляскин Александр Владимирович, к. т. н., доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Bardov Nikita Pavlovich – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: nekitbard98@gmail.com

Research manager – Kalyaskin Alexander Vladimirovich, Ph.D., Associate Professor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver.

УДК 69.04

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОГРЕССИРУЮЩЕГО ОБРУШЕНИЯ МНОГОЭТАЖНЫХ ЗДАНИЙ

Бардов Н.П., Романов А.В.

© Бардов Н.П., Романов А.В., 2020

***Аннотация.** В статье рассматриваются проблемы прогрессирующего обрушения многоэтажных зданий, причины их возникновения и пути решения. Производится обзор последствий данного явления, сравнительный анализ разобранных путей решения, приведены определения применяемых терминов, даны рекомендации по дальнейшему направлению исследований в этой теме, разработка конструктивных решений по повышению устойчивости к прогрессирующему обрушению.*

***Ключевые слова:** разрушение, прогрессирующее обрушение, многоэтажное здание, несущие конструкции, конструктивные элементы, аутригерная система.*

В эпоху непрерывного многоэтажного строительства по всему миру проблема прогрессирующего обрушения стоит особенно остро. В истории существует множество примеров разрушения многоэтажек из-за недостаточной изученности этого фактора, поэтому инженерам-конструкторам следует обратить на него особое внимание как при проектировании, так и при строительстве зданий. Любое разрушение конструкции является прогрессирующим, поскольку даже потеря прочности какой-то малой части ведет к полному разрушению. В ходе многочисленных исследований было выявлено, что ущерб от разрушения здания превосходит его стоимость в более чем 5 раз.

Прогрессирующее обрушение подразумевает собой локальное разрушение конструкции, после которого разрушаются смежные элементы из-за потери опоры или непредвиденной нагрузки от обломков вышележащих конструкций.

Такой тип разрушения очень опасен, последствия показаны на рис. 1. Чтобы предотвратить его, необходимо знать причины, указанные в таблице.



Рис. 1. Последствия прогрессирующего обрушения

Причины, вызывающие прогрессирующее обрушение здания

Период проектирования	Период строительства	Период эксплуатации
Неправильный учет работы конструкций	Неправильная замена материалов	Отсутствие мониторинга за состоянием конструкций
Неполные инженерные изыскания	Нарушение технологии	Перегрузка
Неправильные конструктивные решения	Неточность монтажа	Механические повреждения конструкций

С течением времени издавались нормативные документы, в которых приводились примеры и методы расчета, основанные на теории предельного равновесия [1, 2].

В источнике [3] имеются рекомендации к проверке сопротивляемости конструктивной системы к прогрессирующему разрушению.

Особое внимание необходимо уделить рекомендациям авторов работ [4–6], которые предлагают различные методы защиты несущих систем от прогрессирующего обрушения:

- 1) выявление «ключевых» элементов и их усиление;
- 2) повышение статической неопределимости конструкций;
- 3) анализ возможных угроз и их ограничение;
- 4) создание условий для развития пластических деформаций;
- 5) общее упрочнение всего сооружения;
- 6) обеспечение надежной взаимосвязи элементов.

Авторы работ [7, 8] описывают один из самых оптимальных вариантов усиления сооружения в виде аутригерного устройства, представленного на рис. 2. Аутригер представляет собой распорку, связывающую ядро системы с колонной.

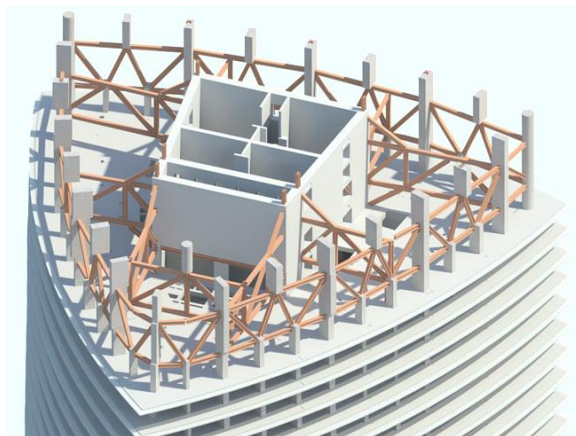


Рис. 2. Аутригерная система

Такая система служит для уменьшения опрокидывающих моментов, напряжений в колоннах и фундаментах. Также аутригеры позволяют использовать собственный вес колонн в качестве дополнительных сил для сопротивления нагрузкам. Использование ядер жесткости в комбинации с аутригерами позволяет увеличить жесткость здания.

В ходе проведенных исследований можно сделать вывод о том, что проблема прогрессирующего обрушения не решена полностью, поскольку варианты защиты от данного типа разрушения сильно отличаются и имеют различные недостатки. На данный момент наиболее перспективным является решение по устройству аутригерной системы, поэтому необходимо изучать дальше этот способ усиления. Также требуется создать универсальную нормативную базу для строительства многоэтажных зданий с целью предотвратить рассматриваемое в этой работе явление.

Библиографический список

1. Рекомендации по защите высотных зданий от прогрессирующего обрушения. М., 2006. 59 с.
2. Рекомендации по защите жилых монолитных зданий от прогрессирующего обрушения. М., 2005. 76 с.
3. СП 52-103-2007. Железобетонные монолитные конструкции зданий. М., 2016.
4. Готина Д.Н., Ткаченко Ю.Г. Проблема прогрессирующего обрушения многоэтажных зданий // Новые идеи нового века: материалы Международной научной конференции ФАД ТОГУ. 2012. № 2. С. 171–177.
5. Иванова Е.А. Устранение прогрессирующего коллапса высотного здания // Дневник науки. 2019. № 5. С. 35.

6. Бобков А.С. Живучесть рамно-стержневых конструкций при запроектных воздействиях // Вестник современных исследований. 2018. № 8. С. 213–216.

7. Меркулов С.И., Полякова Н.В. Проектирование с учетом возможного прогрессирующего разрушения – обеспечение конструктивной безопасности в условиях аварийной ситуации // Auditorium. 2016. № 4. С. 73–78.

8. Кравченко Г.М. Анализ исследований обрушения высотных зданий // Инженерный вестник Дона. 2017. № 3. С. 84.

THE MAIN PROBLEMS OF PROGRESSIVE COLLAPSE OF MULTI-STOREY BUILDINGS

Bardov N.P., Romanov A.V.

***Abstract.** This article discusses the problems of progressive collapse of multi-storey buildings, their causes and solutions. A review of the consequences of this phenomenon, a comparative analysis of the disassembled solutions, the definitions of the terms used, recommendations for further direction of research in this topic, the development of constructive solutions to improve resistance to progressive collapse.*

***Keywords:** destruction, progressive collapse, multi-storey building, load-bearing structures, structural elements, outrigger system.*

Об авторах:

Бардов Никита Павлович – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: nekitbard98@gmail.com

Романов Андрей Викторович – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: RAV-tver@yandex.ru

Научный руководитель – Каляскин Александр Владимирович, к. т. н., доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the authors:

Bardov Nikita Pavlovich – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: nekitbard98@gmail.com

Romanov Andrey Viktorovich – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: RAV-tver@yandex.ru

Research manager – Kalyaskin Alexander Vladimirovich, Ph.D., Associate Professor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver.

СТРОИТЕЛЬСТВО ПОДЗЕМНЫХ СООРУЖЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВУЮЩИМИ ТРАНСПОРТНЫМИ КОММУНИКАЦИЯМИ

Булгаков А. Н., Москвина Ю.Н.

©Булгаков А.Н., Москвина Ю.Н., 2020

***Аннотация.** В статье описаны основные способы строительства подземных сооружений. Рассмотрены технологии строительства с применением проходческих щитов, защитных экранов из труб, закрепления грунтов. Описаны основные преимущества и недостатки этих методов.*

***Ключевые слова:** подземные сооружения, защитный экран, проходческий щит, закрепление грунтов.*

Вследствие стремительного роста городов и увеличения количества автотранспортных средств и грузопотоков все чаще появляется потребность в возведении подземных сооружений: тоннелей и путепроводов тоннельного типа на пересечениях автодорожных и железнодорожных магистралей, подземных переходов и иных искусственных инженерных сооружений мелкого заложения.

Строительство подобных объектов позволяет избежать проблем, связанных с надземными транспортными сооружениями (путепроводами, эстакадами): загромождения поверхности опорами, создающими помехи городскому движению; нарушения городского архитектурного ансамбля; затемнения домов, шума от перемещающегося с большой скоростью транспорта и т.д.

Подземные сооружения могут возводиться открытым и закрытым способами. В первом случае устройство конструкций под действующими транспортными магистралями потребует разборки существующих насыпей и установку временных пакетных пролетных строений, или временных объездных дорог. Это приведет к большому количеству перерывов в движении поездов, ограничению скорости их движения, что обострит социальную проблему перевозок и увеличит стоимость объекта.

Поэтому наиболее актуальным в условиях урбанизации и плотного дорожного трафика является рассмотрение закрытого способа. Он позволяет возводить сооружения под землей, не нарушая уровень дневной поверхности, сводя к минимуму ограничения движения и сохраняя установленную скорость. Реализация данного способа осуществляется следующими методами:

- щитовой метод (проходческие щиты);
- устройство защитного экрана;

искусственное закрепление грунтов;
комбинации этих технологий.

Выбор метода, по которому будет осуществляться строительство подземного сооружения, его технико-экономическое обоснование является основными моментами при разработке проекта. Рассмотрим каждый вариант, определив их преимущества и недостатки.

Щитовой метод для постройки подобных сооружений применяется крайне редко. Существует несколько объектов, построенных таким способом, но их следует рассматривать скорее как экспериментальные. На рис. 1 представлены модели проходческих щитов.



Рис. 1. Многороторные проходческие щиты

Массовое применение данного метода не представляется возможным из-за следующих недостатков:

для приобретения проходческого щита нужной конфигурации потребуются значительные инвестиции;

геометрические размеры и форма сооружения, которое можно построить данным конкретным щитом, жестко заданы, по этой причине возможность повторного применения сильно ограничена;

большие издержки, связанные с монтажом и демонтажом оборудования, даже высокая скорость проходки не способна компенсировать данные затраты;

при строительстве сооружений до 50 м экипаж не успевает полностью овладеть сложным оборудованием и техникой, поскольку за столь короткий срок эксплуатации не достигается оптимальная производительность труда [1].

Метод защитного экрана основан на том, что перед разработкой грунта производится задавливание стальных труб по контуру будущего сооружения или его части. Затем под защитой экрана производится разработка грунта. С конструктивной точки зрения основным назначением защитного экрана (рис. 2) является предотвращение и минимизация дефор-

маций и просадок дневной поверхности над сооружением в период строительства, но он может использоваться и как часть постоянной отделки.



Рис. 2. Защитные экраны их труб

Данная технология позволяет возводить сооружения разнообразных форм и сечений длиной до 100 м. Существуют различные модификации этого способа, отличающиеся материалом, формой и размером экранов, вариантами возведения, присутствием и отсутствием замковых элементов и др. [2].

Защитные экраны возводят из труб, заполненных железобетоном, металлических труб, опережающей бетонной крепи или закрепленного (стабилизированного) грунта.

К преимуществам данной технологии можно отнести:

высокую точность проходки, отклонения от проектной оси не более 30 мм благодаря компьютерной системе наведения;

возможность производства работ одновременно с двух сторон;

автоматизацию работ;

возможность работать в любых грунтах (от песков и суглинков до скальных пород);

высокую скорость проходки (до 14–15 м в сутки);

низкие затраты на предоставление окон по движению железнодорожных составов [3].

При устройстве экранов применяют следующие технологические способы:

прокол труб малого диаметра;

продавливание труб большого диаметра;

микротоннелирование;

горизонтальное бурение [4].

Суть метода искусственного закрепления грунтов заключается в создании сплошного массива или экрана из закрепленного грунта. Это позволяет укреплять практически весь диапазон разновидностей грунтов – от гравийно-галечных отложений до мелкодисперсных глин и илов.

Закрепление производят путем нагнетания различных растворов под давлением до 10 МПа. Результаты стабилизации грунтов являются довольно предсказуемыми, поэтому на этапе проектирования довольно точно можно определить прочностные и геометрические характеристики созда-

ваемых конструкций, стоимость материалов, трудозатраты и т.д. Однако прочность полученного материала не всегда обеспечивает безопасный пропуск подвижных составов над сооружением. Поэтому данный метод целесообразно использовать совместно с защитным экраном из труб (рис. 3).

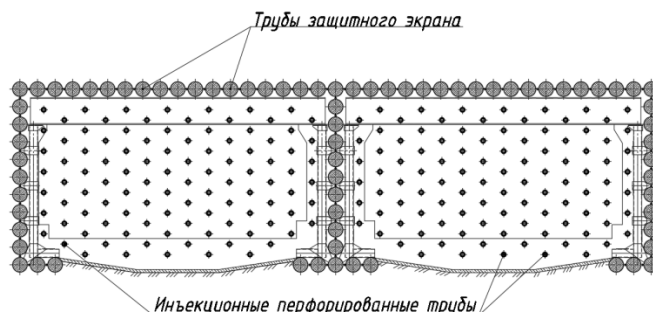


Рис. 3. Совместное использование методов защитного экрана и закрепления грунтов

Проведенный анализ показывает, что каждый из рассмотренных методов строительства подземных сооружений под действующими транспортными коммуникациями может быть успешно применен в зависимости от форм и размеров объекта, инженерно-геологических условий, нагрузок от действующей транспортной системы и сроков строительства. Тем не менее стоит отметить, что в ходе оценки качественных показателей, а также универсальности исполнения, лучшими характеристиками обладает закрытый способ строительства с совмещением методов защитного экрана и закрепления грунтов.

Таким образом, рост городов и развитие транспортной инфраструктуры открывает новые перспективы для дальнейших исследований в области путевого сообщения и совершенствования методов организации строительства.

Библиографический список

1. Инженерные сооружения: Проблемы и технологии строительства коротких тоннелей мелкого заложения: электрон. журн. 2015. URL: <http://инженерныесооружения.рф/news/uniq/77/> (дата обращения: 16.08.19).
2. Руководство по комплексному освоению подземного пространства крупных городов. М.: РААСН, 2004. 100 с.
3. Проходка микротоннелей в условиях плотной городской застройки / Г.М. Тазетдинов [и др.]. СПб., 1998. 551с.
4. Львова О.М., Павлович К.Ю. Применение защитных экранов из труб при строительстве подземных сооружений в Санкт-Петербурге // Инженерно-строительный журнал. 2009. № 7. С. 6–9.

CONSTRUCTION OF UNDERGROUND FACILITIES UNDER EXISTING TRANSPORT COMMUNICATIONS

Bulgakov A.N., Moskvina Yu.N.

***Abstract.** The article describes the main methods of building underground structures. Technologies of construction with the use of tunneling boards, protective shields from pipes, soil consolidation are considered. The main advantages and disadvantages of these methods are described.*

***Keywords:** underground structures, protective screen, tunneling shield, soil consolidation.*

Об авторах:

Булгаков Александр Николаевич – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: Elstatik@bk.ru

Москвина Юлия Николаевна – к. т. н., доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the authors:

Bulgakov Alexander Nikolaevich – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: Elstatik@bk.ru

Moskvina Julia Nikolaevna – Ph.D., Associate Professor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver.

УДК 691.328

УЛУЧШЕНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕТОНА ВКЛЮЧЕНИЕМ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ И НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Джабаров А.С., Трофимов В.И.

© Джабаров А.С., Трофимов В.И., 2020

***Аннотация.** В работе изучаются структурно-механические свойства мелкозернистого бетона, армированный высоко-модульными – композитными микросетками и низко-модульными – полипропиленовыми волокнами.*

Приведены результаты испытаний стандартных образцов на прочность на растяжение при изгибе и на сжатие. Установлено, что

применение полиармирования приводит к улучшению свойств фибробетона.

Ключевые слова: *фибробетон, полиармирование, композитные волокна, полипропиленовые волокна.*

Известно, что прочностные свойства фибробетона зависят от армирующих волокон, главным образом от их модулей упругостей. Также немаловажное значение для прочности фибробетона имеют геометрические размеры и форма волокон.

Одним из современных способов улучшения механических свойств фибробетона является полиармирование. Полиармирование – это использование двух и более видов волокон при армировании бетона [1].

Полиармирование позволяет улучшать свойства фибробетона, в частности структурную прочность, истираемость, водонепроницаемость, а также уменьшить трещинообразование и хрупкое разрушение [1]. Для повышения прочностных свойств бетона применяют высокомодульные волокна, такие как композитные стеклопластиковые, металлические, углеродные, базальтовые и т.п.

В статье [2] показано, что при применении высокомодульной – композитной (стеклопластиковой) фибры в виде волокон можно получать фибробетон с классом по остаточной прочности в пределах 50 % от фактического класса по прочности на растяжение при изгибе.

В качестве высокомодульных волокон также возможно применение композитной фибры, например в виде стеклопластиковых микросеток, в силу химической стойкости в щелочных средах [3].

Для повышения прочности на растяжение при изгибе, снижения хрупкого разрушения бетона применяют низкомолекулярные волокна, например полипропиленовые [1].

Авторы статьи [4] после проведения исследований пришли к выводу, что низкомолекулярная – полипропиленовая фибра не способна повышать прочность бетона на сжатие, но такая фибра повышает прочность на растяжение при изгибе [5] и предотвращает хрупкое разрушение фибробетона [5].

Целью данной работы является получение оптимального состава мелкозернистого бетона с повышенными прочностными характеристиками, на растяжение при изгибе и на сжатие, на основе полиармирования композитными – высокомодульными микросетками и полимерными – низкомолекулярными волокнами.

Для определения предела прочности на растяжение при изгибе мелкозернистого бетона изготавливались стандартные балочки с размерами граней 40×40×160 мм.

Приготовление смесей производилось с фиксированным отношением В/Ц = 0,53. Содержание армирующих компонентов рассчитывалось по объему в процентах, а отношение высокомодульных микросеток к низко модульным волокнам задавалось 1:2. Для определения оптимального состава изготавливались по три образца из четырех разных составов. Подробные составы приведены в табл. 1.

При приготовлении замесов использовались цемент Евроцемент М500 Д0 (ЦЕМ I 42,5), песок строительный, вода, композитная микросетка длиной 12 мм и полипропиленовые волокна длиной 12 мм. Перемешивание смесей с композитными микросетками и полипропиленовыми волокнами производилось следующим образом: сначала в чашу засыпались заполнитель, вяжущее, композитная микросетка, полипропиленовые волокна и предварительно перемешивались в сухом виде в течение 60 с. После добавления воды все компоненты перемешивались дополнительно в течение 60 с. Готовая смесь укладывалась в предварительно подготовленные металлические формы и уплотнялась на вибрационном столе.

Таблица 1

Состав бетона на 1 м³

№ состава	Цемент, кг	Песок, кг	В/Ц	Содержание композитной микросетки по объему, %	Содержание полипропиленового волокна по объему, %
1	520	1 562	0,53	–	–
2	520	1 562	0,53	1	2
3	520	1 562	0,53	2	4
4	520	1 562	0,53	3	6

Образцы в формах хранились первые сутки в камере с влажностью не менее 90 % при температуре 20±2 °С, затем расформовывались и хранились в этой же камере еще 27 суток. После истечения 28 суток образцы вынимались из камеры и подвергались испытаниям.

Балочки размерами граней 40×40×160 мм испытывались на изгиб на испытательной машине МИИ-100, а половинки испытывались на сжатие на гидравлическом прессе МС-500. Усредненные результаты испытаний образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные по образцам стандартных балочек
с размерами граней 40×40×160 мм

№ состава	Средняя плотность образцов, кг/м ³	Среднее значение предела прочности на растяжение при изгибе, МПа	Среднее значение предела прочности на сжатие, МПа
1	2 252	5,12	17,44
2	2 234	5,70	18,45
3	2 200	5,44	23,51
4	2 154	4,61	24,10

На основе данных табл. 2 построены графики зависимости предела прочности на растяжение при изгибе и предела прочности на сжатие от содержания композитных микросеток и полипропиленовых волокон (рис. 1, 2).

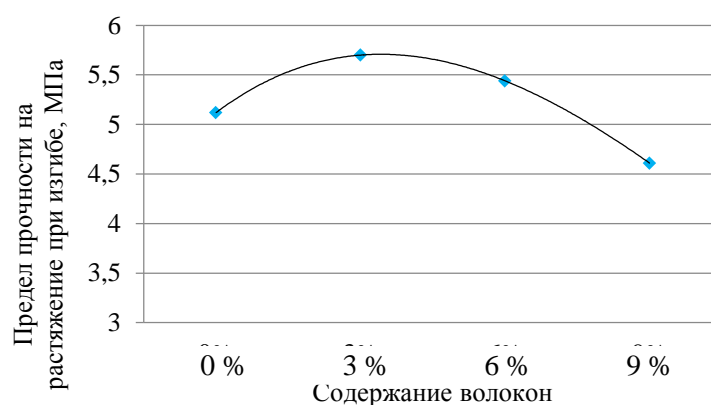


Рис. 1. График зависимости предела прочности при изгибе от содержания армирующих волокон

Испытание образцов на растяжение при изгибе показали наибольшие прочности у составов 2 (общее содержание волокон 3 %) и 3 (общее содержание волокон 6 %). Относительно малую прочность образцов из состава 1 можно объяснить отсутствием армирования. Образцы из состава 4 (общее содержание волокон 9 %) имеют переармированную структуру, такой вид структуры приводит к снижению связности бетонной матрицы, а следовательно, и предела прочности на растяжение при изгибе.

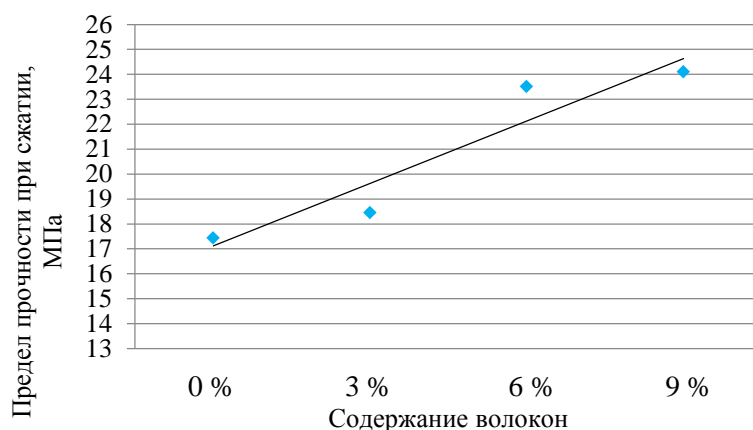


Рис. 2. График зависимости предела прочности при сжатии от содержания армирующих волокон

С увеличением количества волокон в составе образцов повышается и прочность, это связано с улучшением структуры фибробетона.

Немаловажным показателем для фибробетона является и плотность. График зависимости плотностей от содержания фибр показан на рис. 3.

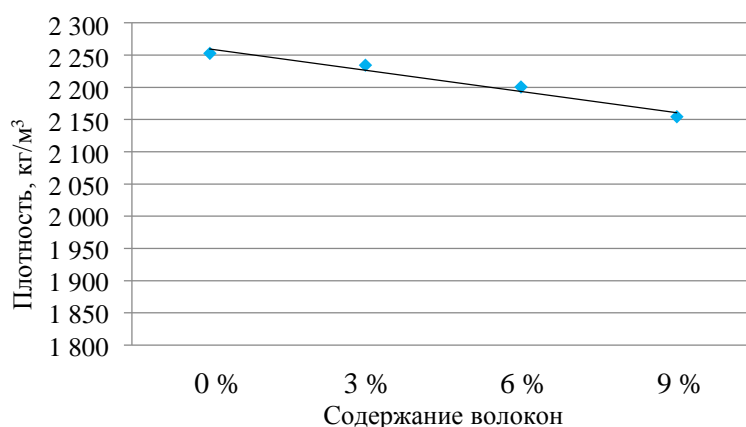


Рис. 3. График зависимости плотности образцов от содержания армирующих волокон

С увеличением количества волокон в составе образцов снижается плотность, это связано с тем, что композитные микросетки и полипропиленовые волокна имеют более низкую плотность, чем бетонная матрица. При увеличении их количества в бетоне общая плотность снижается.

Следовательно, можно сделать вывод, что оптимальным составом является состав 3 с общим содержанием волокон по объему 6 %. Опытные образцы, изготовленные из состава 3, имеют относительно лучшие прочностные показатели и показатель плотности.

Таким образом, для улучшения структурно-механических свойств фибробетона рекомендуется использовать метод полиармирования. Для

повышения прочности на растяжение при изгибе, на сжатие следует применять высокомодульные волокна – стеклопластиковые микросетки и низкомодульные – полипропиленовые волокна.

Полиармирование бетонов фиброволокнами является перспективным направлением в области повышения качества бетонных изделий.

Библиографический список

1. Пантелеев Д.А. Деформативные и прочностные характеристики полиармированного фибробетона // Известия КГАСУ / Строительные материалы и изделия. 2015. № 3 (33). С. 133–139.

2. Соловьев В.Г., Шувалова Е.А. Эффективность применения различных видов фибры в бетонах // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. № 09 (63). Часть 3. С. 78–81.

3. Трофимов В.И., Фоменко С.А. Дисперсное армирование бетона фиброй повышенного сцепления // Наука XXI века: опыт прошлого – взгляд в будущее. 2017. С. 69–76.

4. Прочностные характеристики фибробетона для тоннельных сооружений в условиях высоких температур / В.И. Голованов [и др.] // Железобетонные конструкции. 2016. С. 63–66.

5. Новиков Н.С. Огнестойкость и прочность конструкций из фибробетона // Технологии техносферной безопасности. 2016. № 3 (67). С. 122–127.

IMPROVING THE STRENGTH AND DEFORMABILITY OF CONCRETE COMPOSITE-HIGH-MODULUS MICROGRIDS AND POLYPROPYLENE-LOW-MODULUS FIBERS

Dzhabarov A.S., Trofimov V.I.

***Abstract.** In this work we study the structural and mechanical properties of fine-grained concrete, reinforced with high-modulus composite microgrids and low-modulus polypropylene fibers.*

The test results of standard samples for tensile strength in bending and compression are presented. It has been established that the use of poly-reinforcement leads to an improvement in the properties of fiber-reinforced concrete.

***Keywords:** fiber concrete, poly-reinforcement, composite fibers, polypropylene fibers.*

Об авторах:

Джабаров Амирджон Султонджонович – магистрант инженерно-строительного факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: volnik_amir@mail.ru

Научный руководитель – Трофимов Валерий Иванович, к. т. н., доцент кафедры производства строительных материалов и изделий, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: vitrofa@mail.ru

About the authors:

Dzhabarov Amirdzhon Sultondzhonovich – undergraduate of the faculty of civil engineering, Tver state technical University, Tver. E-mail: volnik_amir@mail.ru

Research manager – Trofimov Valery Ivanovich, Ph.D., associate Professor of the Department of Production of building materials and products, Tver State Technical University, Tver. E-mail: vitrofa@mail.ru.

УДК 691.33

МЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ КАРБОНАТНЫЙ БЕТОН С ПОВЫШЕННОЙ ВЯЗКОСТЬЮ РАЗРУШЕНИЯ

Дыгас Е.А., Куляев П.В., Кондратьев К.А.

©Дыгас Е.А., Куляев П.В.,
Кондратьев К.А., 2020

***Аннотация.** Статья посвящена изучению составов мелкозернистого бетона для использования в строительстве и реконструкции зданий и сооружений, определению и сравнению характеристик трещиностойкости для различных бетонных составов.*

***Ключевые слова:** строительство, мелкозернистый карбонатный бетон, состав, трещиностойкость.*

Введение

Современный мир, который невозможно представить без достижений научно-технического прогресса, диктует свои законы в строительстве. В каждом уголке земного шара возводятся здания и сооружения, которые отличаются повышенной этажностью, архитектурной выразительностью, большой нагруженностью, огнестойкостью, сейсмостойкостью и другими параметрами. Чтобы появилась возможность реализовать поставленные задачи при строительстве этих объектов, необходимо разрабатывать новые составы бетона, которые могли бы соответствовать заданным характеристикам. Они должны отличаться высокой прочностью, трещиностойкостью и долговечностью. Чтобы бетон обладал этими свойствами, для его изготовления требуется повышенный расход цемента и использование в качестве заполнителя карбонатных пород. Применение карбонатного бетона является перспективным не только при возведении новых объектов, но и при реконструкции зданий и сооружений.

В настоящее время все большее применение находят мелкозернистые карбонатные бетоны (МЗКБ), получаемые на основе отходов дробления карбонатных пород при производстве щебня, ввиду их повышенных экономических и экологических показателей. Они широко используются в малоэтажном, монолитном и других видах строительства. Однако МЗКБ характеризуются повышенным расходом цемента. Решение проблемы заключается в использовании отсевов дробления известняка, подвергнутых помолу, и суперпластификатора СП-1, совместное действие которых способствует снижению расхода цемента при сохранении технологических и эксплуатационных свойств МЗКБ.

Степень разработанности темы

«Проблеме разработки составов бетонов с карбонатными заполнителями и наполнителями посвящены работы многих исследователей. Разработаны составы композитов на основе цементов низкой водопотребности с высокими физико-механическими характеристиками, включающие карбонатный тонкодисперсный наполнитель. Было показано, что добавление его в смесь выполняет как структурно-реологическую функцию, так и матрично-наполняющую. Выявлены достоинства таких композитов: высокая технологичность, связанная с наличием в составе суперпластификатора и функционального наполнителя, нерасслаиваемость, повышенные сроки хранения и ускоренное твердение. Изучались вопросы повышения эксплуатационных свойств цементных бетонов. Было указано, что эксплуатационная надежность это комплексное понятие, включающее сочетание критериев прочности, надежности и долговечности» [7].

Известно, что правильный выбор зернового состава заполнителей для сырьевой смеси, обеспечивающий минимальную пустотность, или максимальную плотность упаковки зерен, – одна из важных задач для получения бетона с улучшенными свойствами.

Как всем известно, высокие показатели прочности бетона достигаются путем регулирования его свойств за счет оптимизации гранулометрического состава заполнителя и снижения его пустотности; применения специальных цементов, в том числе модифицированных помолотом; использования пластифицирующих, химических и тонкодисперсных добавок (наполнителей). Поэтому в технологии получения мелкозернистых бетонов значение приобретает подбор составов сырьевых композиций, которые должны обеспечивать не только необходимое количество цементирующего вещества, но и эффективное распределение его в объеме композита, оптимальную гранулометрию заполнителя и наполнителя, а также цементных частиц с целью достижения плотной упаковки минеральных зерен. При этих условиях мелкозернистые бетоны имеют высокую плотность упаковки и, следовательно, высокую начальную и конечную прочность.

Исследование

В дальнейшем изучении данного вопроса будем рассматривать трещиностойкость МКЗБ.

Трещиностойкость (вязкость разрушения) бетона – способность бетона сопротивляться началу движения и развитию трещин при механических и других воздействиях.

Для определения трещиностойкости экспериментальных образцов будем использовать методику, изложенную в ГОСТ 29167-91 «Бетоны. Методы определения характеристики трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении».

«Определяемые по настоящему стандарту характеристики трещиностойкости (наряду с другими характеристиками механических свойств) используют для:

сравнения различных вариантов состава, технологических процессов изготовления и контроля качества бетонов;

сопоставления бетонов при обосновании их выбора для конструкций; расчетов конструкций с учетом их дефектности и условий эксплуатации;

анализа причин разрушений конструкций» [1].

Согласно ГОСТ 29167-91 для проведения опыта будут использованы образцы-призмы квадратного поперечного сечения с размерами 400×100×100 мм. Всего будет 16 бетонных образцов-призм (4 серии по 4 образца).

Состав первой серии: цемент М500 в качестве вяжущего, песчано-гравийная смесь фракцией 1,15–5 мм в качестве заполнителя, вода.

Во второй серии состав будет такой же, как и в первой, только с добавлением пластификатора в количестве 1 % от массы цемента.

Состав третьей серии: цемент М500 и известняк в качестве вяжущего в отношении 1:1, карбонатный щебень фракцией 1,15–5 мм в качестве заполнителя, вода.

В четвертой серии состав будет такой же, как и в третьей, только с добавлением пластификатора в количестве 1 % от массы цемента.

Твердение образцов будет происходить при нормальных условиях в течение 28 суток.

Перед испытанием образцы подготавливают, зачищают поверхность и устанавливают тензодатчики, с помощью которых будут фиксировать образование трещин в образцах.

Прогнозируемый результат

Прочностные и деформационные показатели у карбонатного мелкозернистого бетона должны быть лучше, чем у бетона на заполнителе из ПГС и без добавления известняка в качестве вяжущего.

Библиографический список

1. ГОСТ 29167-91. Бетоны. Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 15 с.
2. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. М.: Стройиздат, 1981. 463 с.
3. Черкасов Г.И. Введение в технологию бетона // Иркутский политехнический институт. 1974. 310 с.
4. Берг О.Я., Щербаков Е.Н., Писанко Г.Н. Высокопрочный бетон. М.: Стройиздат, 1971. 207 с.
5. ГОСТ 10180-2012. Методы определения прочности по контрольным образцам. М.: Стандартинформ, 2013. 35 с.
6. Несветаев Г.В. Бетоны: учебное пособие. М.: Феникс, 2013. 381 с.
7. Куляев П.В. Эффективный мелкозернистый карбонатный бетон: автореф. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук: 05.23.05 – строительные материалы и изделия. М., 2017. 20 с.

FINE-GRAINED CARBONATE CONCRETE WITH HIGH FRACTURE TOUGHNESS

Dygas E.A., Kulyaev P.V., Kondratyev K.A.

***Abstract.** The article is devoted to the study of fine-grained concrete compositions for use in the construction and reconstruction of buildings and structures, determination and comparison of characteristics of crack resistance for various concrete structures.*

***Keywords:** construction, fine-grained carbonate concrete, composition, crack resistance.*

Об авторах:

Дыгас Евгений Александрович – бакалавр кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: evgenij_work@mail.ru

Кондратьев Кирилл Андреевич – бакалавр кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: slikshock@yandex.ru

Научный руководитель – Куляев Павел Викторович, к. т. н., доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Dygas Evgeny Alexandrovich – bachelor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: evgenij_work@mail.ru

Kondratyev Kirill Andreevich – bachelor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: slikshock@yandex.ru

Research manager – Kulyaev Pavel Viktorovich, Ph.D., associate Professor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Sechnical University, Tver.

УДК 69.07

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ВНЕЦЕНТРЕННО СЖАТЫХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОЛОНН КВАДРАТНОГО СЕЧЕНИЯ С СИММЕТРИЧНЫМ АРМИРОВАНИЕМ

Ефремова Д.Д.

© Ефремова Д.Д., 2020

***Аннотация.** Рассмотрена методика проектирования внецентренно сжатых железобетонных колонн по нормативным документам и предложена оптимизация метода проектирования на основе формул, представленных в своде правил «Бетонные и железобетонные конструкции».*

***Ключевые слова:** внецентренно сжатые железобетонные колонны, несущая способность.*

Изучение перспективных методов расчета строительных конструкций является актуальной задачей в области подготовки инженерных кадров.

Оценка достоверности полученных результатов расчета железобетонных конструкций согласно нормам Российской Федерации имеет большое значение для принятия обоснованных проектных решений.

В данной статье рассмотрена задача разработки методик проектирования поперечных сечений внецентренно сжатых железобетонных колонн. Объект исследования представляет собой внецентренно сжатые стержневые элементы железобетонных конструкций. Предмет исследования заключается в методиках расчета несущей способности этих элементов конструкций.

При проектировании железобетонных колонн соблюдается определенная последовательность (рис. 1).

Метод, представленный в нормативном документе [см. библиографический список], является универсальным для колонн различного сечения с любым расположением арматурных стержней, но нахождение оптимального поперечного сечения и армирования требует определенной квалифи-

кации проектировщика. Для оптимизации проектирования железобетонных колонн квадратного сечения с симметричным армированием четырьмя стержнями арматуры была разработана другая методика. Она заключается в том, что для заданной длины колонны задается сечение и диаметры арматуры, после чего определяется сила N , которую может воспринять колонна. Последовательность представлена на рис. 2. Результатом расчета в таком случае является таблица или график. Когда при проектировании понадобится колонна, воспринимающая именно эту нагрузку, не нужно будет проводить расчет по нормативному документу [см. библиографический список]. Зная требуемую нагрузку, можно подобрать оптимальное сечение и диаметры арматурных стержней колонны.

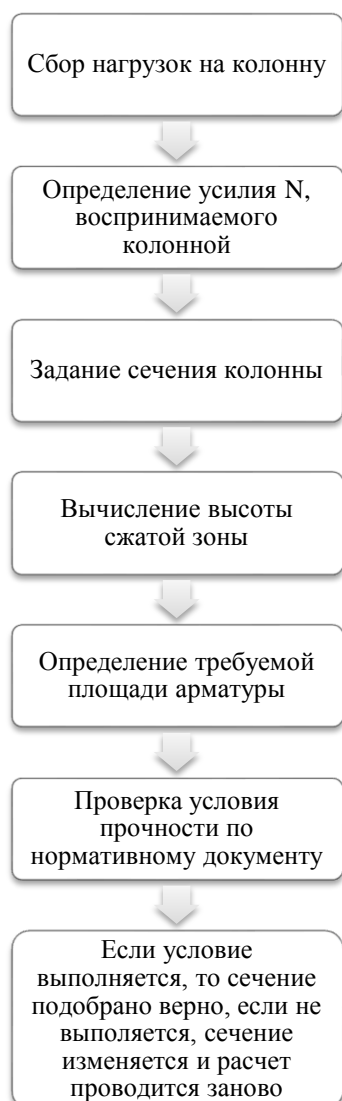


Рис. 1. Последовательность проектирования железобетонных колонн по нормативному документу

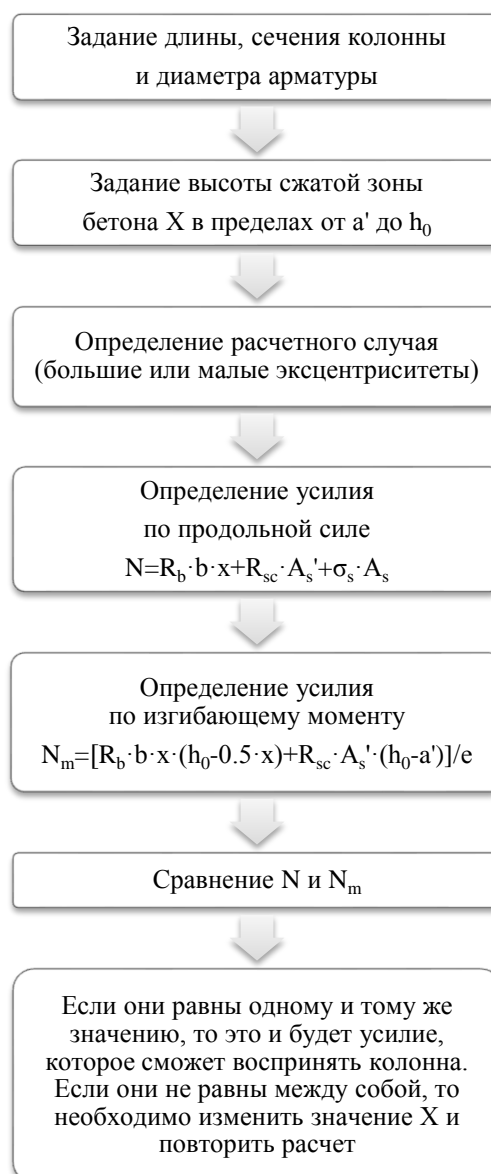


Рис. 2. Последовательность оптимального проектирования железобетонных колонн

Библиографический список

СП 63.13330.2018. Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения. М.: АО «НИЦ «Строительство», 2018. 143 с.

OPTIMIZATION OF DESIGN OF ECCENTRICALLY LOADED REINFORCED CONCRETE COLUMNS OF SQUARE SECTION WITH SYMMETRIC REINFORCEMENT

Efremova D.D.

***Abstract.** Design techniques for eccentrically loaded reinforced concrete columns according to regulatory documents and suggest optimization of the structure structure based on the formulas presented in the set of rules “Concrete and reinforced concrete structures”.*

***Keywords:** eccentrically loaded reinforced concrete columns, bearing capacity.*

Об авторе:

Ефремова Дарья Дмитриевна – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: daira96@mail.ru

Научный руководитель – Субботин Сергей Львович, д. т. н., доцент, член-корреспондент Петровской академии наук и искусств, профессор кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Efremova Daria Dmitrievna – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: daira96@mail.ru
Research manager – Subbotin Sergey Lvovich, Ph.D., Associate Professor, Corresponding Member of the Petrovsky Academy of Sciences and Arts, Professor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver.

МЕХАНИЗМЫ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Кабанов А.Н., Москвина Ю.Н.

©Кабанов А.Н., Москвина Ю.Н., 2020

Аннотация. Проанализированы основные направления систем управления качеством в строительстве.

Ключевые слова: качество строительной продукции, качество, управление, стандартизация, организационно-распорядительный, социально-психологический.

Качество строительства – это соответствие законченных строительством зданий, сооружений и их частей, выполненных в натуре, проектным решениям и нормативной базе. Механизмами управления качества в строительстве являются Государственный строительный надзор (ГСН), система сертификации материалов, саморегулируемые организации (СРО), строительный надзор строительно-монтажных работ.

Качество – это характеристика, изменяющаяся с этапами строительства, и ее контроль требуется на всех этапах создания готовой продукции: предпроизводственном (проектирование, изыскание, подготовка строительной продукции и поставка на объект), производственном (процесс стройки) и послепроизводственном (эксплуатация). Достижение необходимого уровня качества носит комплексный характер, зависящий от всех участников производства: заказчиков, проектных и строительно-монтажных исполнителей, предприятий стройиндустрии, системы доставки материала, эксплуатирующих и контролирующих органов.

Качество производимой продукции обладает рядом признаков: технологичность, долговечность, эстетичность, экологичность, надежность и имеет следующие уровни:

первый – стандарт. Изделие проверяется на соответствие стандартизированным требованиям;

второй – эксплуатация. Продукт должен выполнять эксплуатационные требования для конкурентоспособности на рынке;

третий – требования спроса и предложения. На рынке требуется качественный и дешевый товар;

четвертый – удобство. Продукту необходимо иметь ряд дополнительных характеристик для удобства его использования в повседневных условиях.

Качество также делится на потребительское (степень удовлетворения конечным потребителем его желаний от изделия) и производственное (степень точности выполнения строительно-монтажных работ по отношению к нормативам и проектировочным решениям) [1].

В настоящее время проблема качества строительной продукции встает достаточно остро, и главными вопросами в работе системы контроля качества можно выделить: исследование и усовершенствование концепции системы, надзор качества разработки, стандартизацию, подготовку документации согласно принимаемой системы, регулирование взаимоотношений различных подразделений, оценку степени спроса и предложения услуг, обеспечение обратной связи между жалобами покупателей и производственным отделом.

Неудовлетворительное качество строительного продукта считается результатом низкой культуры изготовления. Во множестве мест нет сертификации спецоборудования, нарушаются проектно-изыскательские этапы, не уделяется внимание рационализации рабочих мест, оплата работы никак не поставлена во взаимозависимость с качеством деятельности, нарушается ритмичность производства.

Действующая система качества обязана удовлетворять требованиям целевых потребителей, однако для этого предприятие должно включать в собственный состав главные компоненты, из числа которых можно отметить правовые, экономические, организационно-распорядительские и социально-психологические методы управления качеством, а также сертификацию.

Основополагающими документами правового механизма контроля качества являются «Градостроительный кодекс Российской Федерации» от 29 декабря 2004 N 190-ФЗ и Постановление правительства РФ от 21 июня 2010 г. N 468 «О порядке проведения строительного контроля при осуществлении строительства, реконструкции и капитального ремонта объектов капитального строительства», устанавливающими и регулирующими последовательность проведения строительного контроля и надзора.

Контрольные процедуры реализуются как во время проектирования, так и во время строительства и включают следующие действия:

- строительный контроль лица, осуществляющего строительство;
- технический надзор застройщиком или заказчиком (выполняется при подрядном способе строительства);
- авторский надзор сторонним лицом (для проверки соответствия выполняемых работ проекту);
- операционный контроль (на этапе проектирования) линейными руководителями (в целях соответствия последовательности и состава работ технологической и нормативной документации);

лабораторный контроль (контроль качества используемых материалов и изделий в процессе строительства) сторонними сертифицированными лабораториями в соответствии с договором;

геодезический контроль прорабом или геодезистом (контроль правильности осей возводимой конструкции, отбивка высотных реперов и меток для последующей установки элементов в проектное положение);

инспекционный контроль комиссией (в составе начальника ПТО, геодезиста, представителя лаборатории и инженера по качеству) и главным инженером предприятия – контроль качества работ на объекте строительства;

приемочный контроль по окончании отдельных видов работ (свайное поле, ростверк, нулевой цикл работ) главным инженером;

ведомственный надзор уполномоченными организациями (Ростехнадзор – надзор в области промышленной безопасности, Роспотребнадзор – санитарно-эпидемиологический надзор, Министерство чрезвычайных ситуаций – пожарный надзор) – проверка узкоспециализированных требований [2].

Следующим механизмом по управлению качеством строительной продукции является сертификация. Компании с сертифицированной продукцией эффективно повышают свою прибыль за счет окупаемости на рынке. Сертификацией является письменное признание третьей стороной, что продукция фирмы соответствует ряду требований.

Международная организация по стандартизации – ИСО (International Organization for Standardization – ISO) аккумулирует все мировые разработки систем качества. В России некоторые стандарты ИСО утверждены в качестве Национальных стандартов РФ (ГОСТ ИСО 9000-2008).

Согласно стандартизации строительные объекты обязаны:

отвечать условиям технической документации и проектным решениям;

осуществлять запросы потребителя;

не конфликтовать с действующими требованиями законодательства;

принимать во внимание требуемые законы по охране окружающей среды;

иметь экономическую выгоду для организации;

быть конкурентоспособными [3].

Важность экономических способов управления стремительно увеличивается в условиях формирования рыночных взаимоотношений, направленных на повышение прибыли. Их внедрение в строительстве расширяет возможности предприятия, позволяет следить за покупательскими интересами и корректировать особенности выпускаемой продукции, вследствие чего увеличивается объем прибыли от реализации.

В современном строительстве большое внимание уделяется ресурсо- и энергосберегающим методам производства.

Ресурсосбережение выражается в использовании материалов и технологий, способствующих извлечению наибольшего количества готовой продукции из начальной сырьевой базы, уменьшающих отходы и остатки сырья и полуфабрикатов, утилизации или повторном применении отходов.

Энергосбережение – это создание строительной продукции с наименьшим необходимым количеством затрат электроэнергии и тепловых потерь, применение нестандартных и возобновляемых источников энергии – солнца и ветра.

Применение экономических способов управления сопряжено с формированием проекта деятельности компании, контролем его реализации и экономическим стимулированием работы. Дополнительная оплата труда дает возможность учитывать сложность и квалификацию работы, совмещение специальностей, сверхнормативную работу, социальные обязательства компании в случае беременности или повышении квалификации рабочих. Поощрение повышает заинтересованность сотрудников в итоговом качестве конструкций и сооружений.

Использование организационно-распорядительных способов обуславливает формирование совокупности документов или руководств различного статуса по управлению качеством. К документам предъявляются строгие условия действия на предприятии, в ином случае система управления не сможет раскрыться в полной мере.

Инструкции и директивы выражаются в конкретных пунктах документа в виде четкого плана действия, задачи или их комбинации, что позволяет охватывать различные обстоятельства и степень их проработанности. Также нерационально интегрировать в систему контроля слишком детализированные инструкции, иначе снижается производительность подчиненных, они начинают излишне перестраховываться, отдавать предпочтение бюрократизму и развивать моральное недоверие к руководству. Жесткие рамки действий сказываются на общей политике компании и приводят к снижению прибыли и конкурентоспособности на общем рынке.

Социально-психологические способы управления качеством базируются на применении категорий качеств, оказывающих большое влияние на происходящие в трудовых коллективах общественно-психические действия, с целью достижения успеха в сфере качества.

С целью осуществления внедрения системы управления качеством следует найти решение главных вопросов, включающих в себя определение:

методов увеличения инициативы, ответственности и созидательной деятельности ячейки коллектива;

методов морального стимулирования высокого показателя качества;

способов усовершенствования эмоционального атмосферного климата, содержащих методы ликвидации инцидентов, оптимальной манеры управления качеством, выбор эмоционально сопоставимых работников; способов вовлечения членов рабочей группы в процесс управления качеством.

Совершенствуются методы принятия решений по вопросам качества, основанные на экспертных мнениях. Дальнейшее улучшение способов организации управления качеством сопряжено с использованием расплывчатых методов принятия и обработки сведений, основанных на лингвистической переменной. Создание нечетких методов принятия выводов дает возможность существенным способом уменьшить размеры перерабатываемых и хранимых данных, кроме того, автоматизируется процедура подбора организационно-управленческих процедур, сопряженных с достижением необходимого качества строительных конструкций.

Несомненно, что любой из перечисленных способов управления качеством продукта по отдельности никак не способен предоставить существенного прибыльно-экономического результата. Это объясняется многогранностью наружных и внутренних условий, оказывающих большое влияние на качество производимых изделий. Совокупность всех способов управления качеством способна предоставить положительный результат.

Библиографический список

1. Управление качеством в строительстве: учебное пособие / под ред. Ю.Я. Кунгуров. Омск: СибАДИ, 2003. 32 с.
2. О порядке проведения строительного контроля при осуществлении строительства, реконструкции и капитального ремонта объектов капитального строительства: постановление Правительства Рос. Федерации от 21.06.2010 N 468 // Собрание законодательства РФ 2010. N 26, ст. 3365.
3. СП 48.13330.2011. Организация строительства. Актуализированная редакция СНиП 12-01-2004 (с изменением N 1). М.: Минрегион России, 2011. 34 с.

THE MECHANISM OF QUALITY MANAGEMENT IN CONSTRUCTION

Kabanov A.N., Moskvina J.N.

***Abstract.** The main directions of quality management systems in construction are analyzed.*

***Keywords:** quality of construction products, quality, management, standardization, organizational and administrative, social and psychological.*

Об авторах:

Кабанов Александр Николаевич – магистр кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: tehnoscorpion@ya.ru

Научный руководитель – Москвина Юлия Николаевна, доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: julim@yandex.ru

About the authors:

Kabanov Alexander Nikolaevich – magister of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: tehnoscorpion@ya.ru

Research manager – Moskvina Julia Nikolaevna, Associate Professor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: julim@yandex.ru

УДК 69.691

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Карпова Д.А.

© Карпова Д.А., 2020

***Аннотация.** В статье проводится обзор существующих строительных материалов на основе отходов сельского хозяйства. Даются их теплофизические и физико-механические характеристики. Уделено внимание проблемам утилизации отходов растениеводства, ресурсосбережения за счет их использования в производстве строительных материалов.*

***Ключевые слова:** отход, утилизация, экология, свойства, строительные материалы, заполнитель, растительный заполнитель, арболит.*

Применение отходов растениеводства в производстве строительных материалов известно с начала XX века. В 1928–1932 гг. возникло большое количество производств новых до того времени теплоизоляционных материалов, таких как страмит, камышит, пробковые материалы, магнизиальный фибролит, теплоизоляционные плиты и т.д. [1].

На сегодняшний день большое внимание следует уделять проблемам экологии и ресурсосбережения. Вторичное использование ресурсов природного происхождения при производстве строительных материалов – важнейший аспект развития строительного материаловедения.

В настоящее время сельскому хозяйству в России оказывается значительная поддержка со стороны государства. В связи с этим растет производство сельскохозяйственной продукции, увеличивается количество отходов. Использование таких отходов при производстве строительных материалов является значительным резервом повышения эффективности строительства.

Среди отходов растениеводства можно выделить костру льна, коноплю, рисовую солому, отруби, шелуху, стебли хлопчатника, кукурузы, подсолнечника, джут, кенаф, гречишную солому, пшеничную солому и многие другие.

Одним из перспективных направлений утилизации рисовой шелухи без термической обработки является создание теплоизоляционных материалов с ее использованием в качестве наполнителя. Утилизация рисовой шелухи в ее естественном виде и получение композиционных материалов различного назначения способствует сокращению площадей, занимаемых отходами рисопереработки, и снижению выбросов токсичных веществ в атмосферу [2].

Эффективным методом применения рисовых отходов также является улучшение качества керамического кирпича при введении рисовой соломы в глиняную массу с последующим формованием, сушкой и обжигом. Полученные образцы имеют достаточную прочность при сжатии – 7,26 МПа при выдержке образцов при оптимальной температуре обжига в течение 6 ч [3].

Существуют технологии получения различных видов теплоизоляционных материалов на основе соломы. В Германии запатентована и в настоящее время востребована технология получения теплоизоляционного материала STEICO на основе соломы конопля и опилок, который используется вместо стекловаты, пеностекла, газобетона, пенополиуретана. Этот материал предназначен для изоляции покрытий, стен (фасадов), обладает высокими теплоизоляционными свойствами $\lambda = 0,048$ Вт/м·К.

Для теплоизоляции зданий в Англии, Франции, Швеции и других странах Западной Европы применялись плиты «Страмит», полученные из соломы злаковых культур путем горячего прессования и оклеенные с двух

сторон картоном. Эта технология взята за основу при выпуске современных сэндвич-панелей с наполнителем из соломы злаковых культур [4].

В исследованиях [5] при разработке стеновых блоков предложены дробленая солома ржи и гречихи в качестве крупного наполнителя, костра льна и измельченная гречишная солома – в качестве мелкого.

В результате исследований [6] предложены составы полимерсиликатно-гипсовой композиции и способы приготовления из нее сырьевой смеси для получения поризованного бесцементного арболита на основе целлюлозосодержащего наполнителя (соломы злаковых и древесной стружки).

В работе [7] для получения строительного материала в виде экологически безопасных эффективных стеновых блоков на основе растительного сырья в качестве крупного наполнителя использовали солому ржи или пшеницы, а в качестве мелкого – костру льна. Такие блоки обладают прочностью, необходимой для возведения ненесущих стен высотой до 3 м в каркасных зданиях при толщине кладки 300 мм, позволяющей обеспечить требуемое сопротивление теплопередаче. Также они обладают хорошей адгезией со штукатурными растворами.

Исследователями из Нижегородского государственного архитектурно-строительного университета предложено использование древесных отходов от распиловки и вырезания замка при производстве ламината. Такие могут быть использованы в качестве органического наполнителя для гипсовых изделий без дополнительной обработки. Введение древесных отходов в гипсовое тесто требует использования гиперпластификаторов и регуляторов сроков схватывания для обеспечения технологичности его формования. Содержание древесных отходов в композициях до 15 % обеспечивает получение изделий пониженной плотности при сохранении высоких прочностных показателей. Очевидна и экономическая целесообразность использования древесных отходов при выпуске гипсовых изделий [8].

Украинскими исследователями отмечено эффективное использование конопляной/льняной костры в конструкции стен из природных материалов [9, 10, 11].

В России, в частности в Тверской области, возрождается льноводство. По статистическим данным, ежегодно в РФ образуется до 500 тыс. т отходов в виде льняной костры, которая в настоящее время целенаправленно практически не используется и вывозится в отвал. Между тем предприятия по производству строительных материалов и изделий могут быть потенциальными потребителями этого вида органического сырья [12]. Тверская область входит в число пяти первых регионов по размеру площадей льна-долгунца с посевной площадью 5,0 тыс. га – 9,8 % (рис. 1) [13].

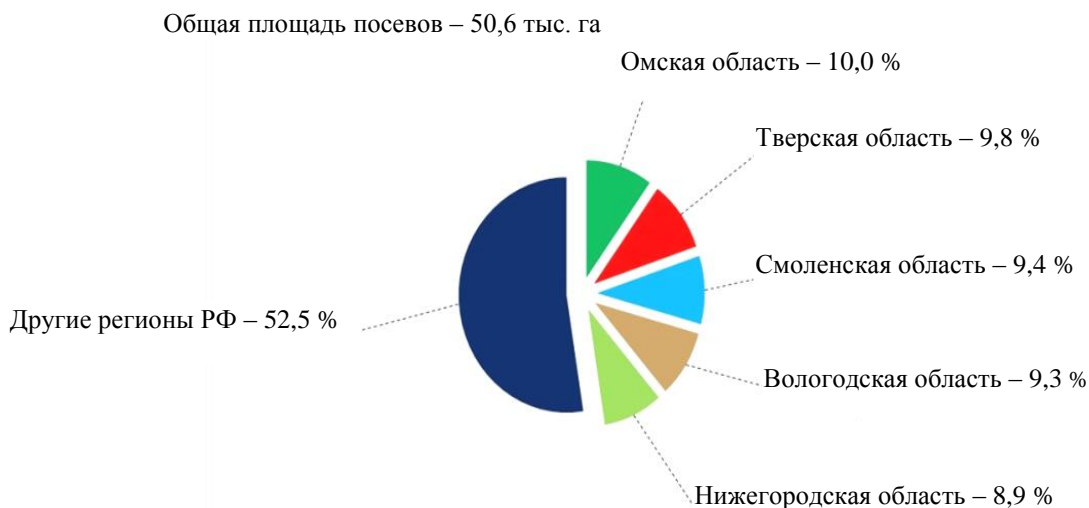


Рис. 1. Распределение льна-долгунца по областям России

В работе [12] отмечено эффективное применение отходов льна-долгунца с использованием в качестве связующих полимерного клея «Титан» и строительного клея «Крепс».

В результате экспериментов [1] определены параметры гранулирования костры льна, позволяющие получать кострогранулы на основе жидкого стекла с последующим покрытием портландцементом. Гранулирование тонкомолотой костры льна с применением органических и минеральных вяжущих позволяет получать засыпной материал с насыпной плотностью 350–400 кг/м³.

Таким образом, если разобраться с проблемой утилизации отходов посредством использования их в строительной отрасли, то решится и проблема энерго- и ресурсосбережения, так как переработка и использование вторичного сырья является одним из ведущих направлений в экономике.

На основе отходов растениеводства можно изготовить прекрасные теплоизоляционные и конструкционно-теплоизоляционные материалы. Об этом свидетельствуют многие исследования.

Б.А. Масхудов в исследованиях выявил, что достаточно перспективно использование для конструкции наружных стен двух слоев железобетона и слоя утеплителя между ними из арболитобетона с высокими теплозащитными свойствами ($\lambda_0 = 0,07–0,1$ Вт/м·К) на основе рисовой шелухи [2].

Высокие теплофизические и механические показатели имеют утеплители на растительном сырье за счет формирования композиционной структуры материала из двух заполнителей разной крупности и формы, что позволяет обеспечить оптимальную структуру теплоизоляционных материалов. При изготовлении экологически безопасного утеплителя в качестве вяжущего применяется жидкое стекло, заполнители – солома и

костра льна. Коэффициент теплопроводности данного материала – 0,049 Вт/м·К, предел прочности на сжатие при 10 % деформации – 0,6 МПа, предел прочности при изгибе – 0,95 МПа [4].

Исследователями из Томского государственного архитектурно-строительного университета проводились испытания различных образцов, в составе которых присутствовала костра льна. Результаты показали, что коэффициенты теплопроводности композиций составов костра-клеи «Титан», костра-клеи «Крепс», пыль костры-клеи «Титан» равны соответственно $0,028 \pm 0,001$; $0,032 \pm 0,001$ и $0,037 \pm 0,001$ Вт/м·К. Отсюда следует, что синтезируемые материалы превосходят по своим теплофизическим свойствам традиционный глиняный кирпич, коэффициент теплопроводности которого равен 0,56 Вт/м·К, что позволяет отнести исследуемые композиции к высокоэффективным теплоизоляционным материалам [12].

Не менее важным аспектом исследований применения отходов растениеводства в производстве строительных материалов является подбор размера заполнителей.

Так, в исследованиях [4] электронная микроскопия продольных и поперечных срезов ржи и льна позволила установить наличие в их структуре внутренней и внешней областей, существенно различающихся по строению. Внутренняя оболочка соломы ржи и льна по структуре схожа со структурой пенополистирола, что объясняет высокие теплоизоляционные свойства полученного композита. Структура внешней области обеспечивает жесткость и прочность стеблей соломы ржи и костры льна и в значительной степени обуславливает прочностные характеристики полученного теплоизоляционного материала.

В результате экспериментов [1] выяснено, что выход фракции 5/2,5 мм у костры льна составляет около 62 %, что позволяет применять ее при производстве прессованных изделий без дополнительной обработки. Костра льна, в отличие от традиционного применяемого древесного сырья (опилок, дробленки, стружек), имеет следующие специфические свойства: низкую влажностную набухаемость, не превышающую 2 %; значительное содержание лигнина в органической части до 46 %. Содержание легкогидролизуемой части (гемицеллюлозы) в костре значительно меньше, чем в древесине, поэтому применение костры в производстве плит с минеральными вяжущими, например с цементом, вполне оправдано, при этом воздействие так называемых цементных ядов на процесс структурообразования материала существенно снижается, а физико-механические показатели изделий возрастают.

Легкий бетон на растительном заполнителе – сложная система, в которой частицы растительного заполнителя объединены минеральной матрицей, формируемой при твердении вяжущего компонента. Подбор матричного состава – также важный аспект исследований оптимизации

состава сырьевой смеси для строительных материалов на основе растительных отходов.

Результаты исследований [14] свидетельствуют, что специфические особенности строения, химического состава и физико-механических свойств растительных заполнителей значительно влияют на прочность адгезионных контактов, формируемых в структуре арболитового бетона. Модифицирование заполнителя комплексным модификатором (Na_2SiO_3 ; ПВА+5 % ОХПС) сопровождается ускорением набора ранней прочности (до 8 ч) и существенным (в 4 и более раз) увеличением максимальной прочности.

В исследованиях [15] проанализировано влияние минеральных наполнителей и добавок на прочностные свойства, плотность и водостойкость матричного материала для костробетона на основе известкового вяжущего. В качестве наполнителя использовались высокоактивный метакаолин и белая сажа, добавки – неорганические. Установлено, что при увеличении содержания метакаолина от 5 до 40 % как ранняя, так и марочная прочность повышается в 9 раз, что связано с модификацией структуры, а именно с ее уплотнением. Введение белой сажи рационально при содержании гипса от 0 до 10 %. Также получена водостойкость значительно больше 0,8 при 40 % метакаолина, независимо от содержания белой сажи в составах, содержащих добавки. Водостойкие составы получены как на составах с гипсом (0–15 %), так и без гипса.

Существует целый спектр исследований касательно модификаций вяжущих и заполнителей бетонов на основе растительных отходов, но не так много внимания уделяется разработке именно технологических приемов получения составов на основе природных вяжущих с заполнителями растительного происхождения.

Специалистами ПГАСА была разработана установка для приготовления и прессования костробетона или самана (рис. 2). Предлагаемые технологические приемы позволяют существенно экономить энергию и ресурсы, повысить производительность процесса, увеличить срок службы оборудования за счет скользящего режима смешивания [16].

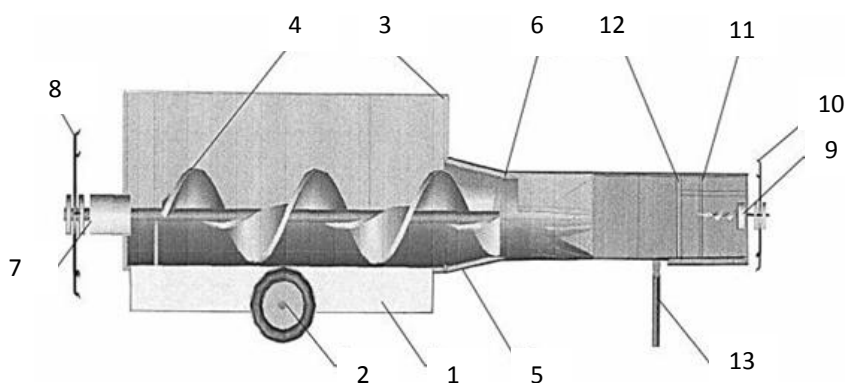


Рис. 2. Установка для приготовления и прессования бетона, самана (или соломы): 1 – рама; 2 – колесный ход; 3 – бункер; 4 – лопасть для уплотнения массы из бетона или самана; 5 – часть корпуса переменного сечения; 6 – место для задвижки; 7 – механизм вращения лопасти; 8 – рукоятка № 1; 9 – червячный механизм для прессования массы бетона или самана; 10 – рукоятка № 2; 11 и 12 – пластины механизма прессования

В заключение можно сделать вывод, что бетон на основе заполнителей в виде отходов сельского хозяйства (костры льна, конопли, соломы, опилок, шелухи, лузги, стеблей и т.д.) является превосходным строительным материалом, обладающим высокими теплофизическими и физико-механическими характеристиками.

Производство строительных материалов на основе растительных заполнителей – это отличный способ вторичного использования отходов растениеводства, что говорит о ресурсосбережении и бережном отношении к экологии окружающей среды.

Библиографический список

1. Смирнова О.Е. Использование отходов льнопереработки в строительной отрасли // Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства: материалы IV международной научной экологической конференции. Краснодар. 2015. С. 238–242.

2. Махсудов Б.А. Железобетонные трехслойные стеновые панели со средним эффективным теплоизоляционным слоем из низкопрочных бетонов на основе рисовой шелухи // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина. Томск. 2017. С. 403–404.

3. Горбунов Г.И., Расулов О.Р. Использование рисовой соломы в производстве керамического кирпича // Вестник МГСУ. 2014. № 11. С. 128–136.

4. Бакатович А.А., Давыденко Н.В. Опыт применения теплоизоляционных плит на основе растительных отходов сельскохозяйственного производства // Вестник гражданских инженеров. 2014. № 5. С. 77–84.

5. Долгоноков А.В., Бакатович А.А. Влияние сорбционной влажности на долговечность стеновых блоков, содержащих заполнители из растительных отходов сельскохозяйственного производства // Образование. Транспорт. Инновации. Строительство: материалы II национальной научно-практической конференции. Омск. 2019. С. 416–420.

6. Матыева А.К., Козлов О.О., Емельянова С.А. Особенности получения бесцементного арболита на основе местного растительного сырья // Вестник КГУСТА. 2016. № 4 (54). С. 44–48.

7. Бакатович А.А., Давыденко Н.В., Долгоноков А.В. Стеновые материалы на основе соломы и костры льна с высокими теплоизоляционными свойствами // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. 2016. № 8. С. 28–32.

8. Анисимова С.В., Коршунов А.Е., Зекин А.А. Возможность переработки древесных отходов при производстве гипсовых изделий // Строительные материалы. 2015. № 6. С. 70–73.

9. Ванжула А.В., Бікс Ю.С. Оцінка теплотехнічного потенціалу стін будинків з природних матеріалів // Інноваційні технології в будівництві: матеріали Міжнародної науково-технічної конференції. Вінниця. 2018. С. 69–73.

10. Бікс Ю.С., Ратушня О.Г. Енергоефективний теплоблок // Інноваційні технології в будівництві: матеріали Міжнародної науково-технічної конференції. Вінниця. 2018. С. 76–80.

11. Бікс Ю.С. Оцінка потенціалу енергоефективності огорожуючих конструкцій малоповерхових будинків з природних матеріалів // Інноваційні технології в будівництві: матеріали Міжнародної науково-технічної конференції. Вінниця. 2018. С. 74–76.

12. Теплоизоляционные материалы на основе костры льна-долгунца / А.Н. Павлова [и др.] // Роговские чтения: проблемы инженерной геологии, гидрогеологии и геоэкологии урбанизированных территорий. Томск. 2015. С. 258–261.

13. Агровестник. Статьи & аналитика / Отраслевая аналитика / Лен / Посевные площади льна-долгунца в России. Итоги 2019 года. URL: <https://agrovesti.net/lib/industries/linen/posevnye-ploshchadi-lna-dolguntsa-v-rossii-itogi-2019-goda.html> (дата обращения: 27.10.19).

14. Береговой В.А., Сорокин Д.С. Модификация поверхности растительных заполнителей для легких бетонов // Приволжский научный вестник. 2015. № 5-1 (45). С. 74–76.

15. Подбор состава матричного материала для костробретона на основе известкового вяжущего, модифицированного добавками и наполнителями / Е.С. Шинкевич [и др.] // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. 2014. № 55. С. 294–300.

16. Мирошниченко К.К. Ресурсосберегающая технология производства композиций, дисперсно-армированных отрезками различных волокон // Науковий Вісник Будівництва. 2015. № 2. С. 314–316.

PLANT-BASED BUILDING MATERIALS

Karpova D.A.

Abstract. *The article provides an overview of existing building materials based on agricultural waste. Their thermophysical and physicomechanical characteristics are given. Attention is paid to the problems of recycling crop waste, resource saving due to their use in the production of building materials.*

Keywords: *waste, utilization, ecology, properties, building materials, aggregate, vegetable aggregate, wood concrete.*

Об авторе:

Карпова Дарья Александровна – магистрант кафедры производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: darya-karpova@mail.ru

Научный руководитель – Новиченкова Татьяна Борисовна, к. т. н., доцент кафедры производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Karpova Darya Aleksandrovna – undergraduate of the Department of Production of Building Products and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: darya-karpova@mail.ru

Research manager – Novichenkova Tatyana Borisovna, Ph.D., Associate Professor of the Department of Production of Building Products and Structures, Tver State Technical University, Tver.

ДИССИПАЦИЯ ЭНЕРГИИ В ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ СТОЙКАХ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТНОГО МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА ПРИ ДЕЙСТВИИ ПОПЕРЕЧНОГО УДАРА

Дыгас Е.А., Кондратьев К.А., Куляев П.В.

© Дыгас Е.А., Кондратьев К.А.,
Куляев П.В., 2020

***Аннотация.** В статье рассматривается диссипация энергии в железобетонных стойках. Три образца из карбонатного мелкозернистого бетона и три из обычного бетона подвергаются воздействию поперечных ударов. Проводится анализ и сравнение экземпляров, даны результаты исследований и примеры практического применения карбонатного мелкозернистого бетона в железобетонных конструкциях.*

***Ключевые слова:** динамические нагрузки, динамический расчет, поперечный удар, ударные нагрузки.*

Бетон – это искусственный строительный материал (похожий на камень), состоящий из вяжущего вещества (цемента), отсева дробления карбонатного мелкозернистого бетона и воды [2].

Кратковременные динамические нагрузки на строительные конструкции вызываются взрывными и ударными воздействиями. Взрывные нагрузки происходят по причине действия ударной волны при взрыве каких-либо боеприпасов, в результате аварий на производственных предприятиях, при взрывах газозоодушных и пылевоздушных смесей и т.п.

Ударные нагрузки могут быть вызваны ударами снарядов, ракет и других объектов техники. Наряду с этим в последние годы постоянно возрастает число интенсивных ударных воздействий в гражданском, промышленном, гидротехническом, энергетическом строительстве как следствие аварийных ситуаций.

«Динамический расчет с учетом упругой и пластической стадий работы связан со значительными математическими трудностями. Однако большая часть их может быть преодолена при использовании предпосылок, основанных на модели жесткопластического тела. В этом случае полностью пренебрегают упругими деформациями. Конструкция считается недеформируемой, пока усилия в каком-либо сечении не станут равными предельному значению и не возникает возможность образования пластических деформаций. После этого начинается перемещение конструкции. Пластические деформации сосредоточены в пластических шарнирах или на участках конечной длины» [1].

Такая модель впервые была применена А.А. Гвоздевым при расчете балок и опертых по контуру плит на мгновенный импульс. В дальнейшем она была использована многочисленными исследователями при расчете арок, оболочек, мембран и т.п. Однако область приложения полученных решений ограничивается конструкциями из материалов, допускающих достаточно большие пластические деформации. Для железобетонных конструкций, пластическая составляющая деформаций которых относительно невелика, расчет в рамках модели жесткопластического тела приводит к существенным погрешностям и может применяться только для предварительной оценки прочности.

Ударом называют явление, которое происходит в механической системе в результате динамического контакта ее с ударником, вследствие чего характеризуется резкое изменение скоростей ее точек за малый промежуток времени и кратковременное действие значительных сил [3].

Ударные нагрузки на строительные конструкции подразделяются на эксплуатационные и аварийные.

Эксплуатационные ударные нагрузки обычно возникают в конструкциях, несущих различное специальное оборудование (молоты, штамповочное оборудование и т.п.), действующее обычно итеративно. В таких конструкциях допускается работа материала только в упругой стадии.

Аварийные ударные нагрузки характеризуются высокой интенсивностью и действуют на конструкцию главным образом однократно, в связи с чем обычно допускается возникновение значительных пластических деформаций и локальных повреждений.

В отличие от взрывных нагрузок, распределенных по поверхности конструкции, ударные нагрузки действуют в ограниченной (контактной) зоне.

Аварийные ударные нагрузки в последние годы все чаще встречаются в различных областях строительства. В промышленном строительстве к таким нагрузкам относят падения тяжелых грузов на перекрытия и др. Масса падающего груза может достигать нескольких тонн, а его скорость в момент начала соударения 15–20 м/с. Интенсивные ударные нагрузки могут возникать и как следствие промышленных взрывов (ГВС, ХВС). В этих случаях возможны удары, вызванные обрушением вышерасположенных конструкций, потерявших прочность в результате воздействия взрывной нагрузки. При разлете элементов оборудования скорость удара может достигать 100 м/с. Скорости ударов, вызываемых обрушающимися элементами, значительно ниже и обычно не превосходят 15–20 м/с.

В энергетическом строительстве имеют место ударные воздействия, характерные для промышленного строительства в целом. Однако при расчете сооружений АЭС и АТЭС необходимо учитывать ряд дополнительных видов аварийных ударных воздействий, к которым относят: падение самолета на защитную оболочку ядерного реактора при авиакатастрофе;

удары объектами, приносимыми ураганами; внутренние удары элементами оборудования при аварийных ситуациях в системах обеспечения реактора и т.п. Масса падающего на конструкцию самолета может достигать 90 т, а скорость – 250–300 м/с.

К объектам транспортного строительства, подвергающимся интенсивным ударным воздействиям, относят различные сооружения на дорогах. Относительно частыми являются удары транспортных средств в опоры путепроводов, эстакад, фонарные столбы и т.п. Масса транспортного средства может исчисляться тоннами, а скорость достигать десятков метров в секунду. Кроме того, аварийным ударам подвергаются защитные сооружения в зонах камнепадов и т.п.

Упрощенный метод динамического расчета балочных конструкций, основанный на использовании фиксированной формы прогибов, может быть применен при стационарных динамических нагрузках, распределение которых по поверхности конструкции не меняется во времени, и для конструкций, у которых частоты собственных колебаний значительно отличаются друг от друга. При этих условиях упрощенный метод позволяет с достаточной точностью находить максимальные усилия и деформации в конструкции, необходимые для расчетов на прочность [4].

Однако этот метод не определяет действительное распределение усилий в течение всего процесса деформирования, начиная с момента приложения нагрузки, так как формы прогибов и усилий не меняются во времени. В некоторые моменты времени это распределение существенно отличается от полученного при максимальных деформациях, что может оказать влияние на конструкцию, особенно на опорные закрепления. Поэтому требуется применение более точных методов расчета, основанных на представлении конструкции как системы с конечным (теоретически бесконечным) числом степеней свободы. В этих методах используют дифференциальные уравнения движения, учитывающие ряд дополнительных факторов, обуславливающих сопротивление конструкции деформированию. Одним из таких факторов являются диссипативные силы, вызывающие рассеяние энергии при колебаниях.

Действию нагрузок оказывают сопротивление кроме внутренних сил еще диссипативные силы, вызывающие рассеяние энергии в сооружениях при колебаниях. Эти силы, являющиеся неконсервативными, разделяют на внешние и внутренние [5].

К внешним диссипативным силам относятся аэродинамические и сопротивления, возникающие при деформациях основания сооружения.

Внутренние силы (или внутреннее трение) вызываются микропластическими деформациями частиц материала конструкций и трением в соединениях элементов (конструкционный гистерезис). Влияние всех этих сопротивлений на работу конструкций различно и зависит от многих факторов. Например, при относительно малых динамических (циклических)

нагрузках интенсивно влияют на диссипацию энергии слабые связи между элементами, осуществляемые посредством сухого трения. При определенных условиях трение в соединениях может рассеять энергию в несколько раз большую, чем внутреннее трение в материале конструкции. Аэродинамическое сопротивление для обычных конструкций незначительно и его можно не учитывать.

Библиографический список

1. Попов Н.Н., Расторгуев Б.С., Забегаев А.В. Расчет конструкций на динамические и специальные нагрузки. М.: Высш. шк., 1992. 319 с.
2. ГОСТ 26633-2015. Бетоны тяжелые и мелкозернистые. М.: ОАО «НИЦ «Строительство» – НИИЖБ им. А.А. Гвоздева, 2016. 128 с.
3. Баженов Ю.М. Бетон при динамическом нагружении. М.: Стройиздат, 1970. 271 с.
4. Попов Н.Н., Расторгуев Б.С. Динамический расчет железобетонных конструкций. М.: Стройиздат, 1980. 190 с.
5. Коренев Б.Г., Рабинович И.М. Справочник проектировщика. Динамический расчет зданий и сооружений. М.: Стройиздат, 1981. 215 с.

ENERGY DISSIPATION IN REINFORCED CONCRETE STRUTS BASED ON CARBONATE FINE-GRAINED CONCRETE UNDER THE ACTION OF TRANSVERSE IMPACT

Dygas E.A., Kondratev K.A., Kulyaev P.V.

***Abstract.** The article discusses energy dissipation in reinforced concrete racks. Three samples of carbonate fine-grained concrete and three of ordinary concrete are subjected to transverse impacts. An analysis and comparison of specimens is carried out, research results and examples of the practical application of carbonate fine-grained concrete in reinforced concrete structures are given.*

***Keywords:** dynamic loads, dynamic calculation, transverse shock, shock loads.*

Об авторах:

Дыгас Евгений Александрович – бакалавр кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: evgenij_work@mail.ru

Кондратьев Кирилл Андреевич – бакалавр кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: slikshock@yandex.ru

Научный руководитель – Куляев Павел Викторович, к. т. н., доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the authors:

Dygas Evgeny Alexandrovich – bachelor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: evgenij_work@mail.ru

Kondratyev Kirill Andreevich – bachelor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: slikshock@yandex.ru

Research manager – Kulyaev Pavel Viktorovich, Ph.D., associate Professor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver.

УДК 624.01: 69.03 (470.331)

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБСЛЕДОВАНИЕ
СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ
ПЕРЕКРЫТИЯ ЗДАНИЯ ХОЛОДИЛЬНИКА
ГЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВЕННОГО КОРПУСА
МЯСОКОМБИНАТА В ГОРОДЕ ТВЕРИ**

Костева А.М.

© Костева А.М., 2020

***Аннотация.** В статье содержится обследование здания холодильника главного производственного корпуса мясокомбината. Проведены визуальное обследование объекта исследования и оценка технического состояния основных несущих строительных конструкций здания, выявлены основные дефекты и повреждения строительных конструкций здания холодильника главного производственного корпуса, установлены категории технического состояния. В результате обследования разработаны рекомендации по усилению конструктивных элементов, находящихся в ограниченно работоспособном техническом состоянии.*

***Ключевые слова:** техническое обследование, техническое состояние, дефекты, повреждения, межколонная плита, капитель, пролетная плита, перекрытие, колонны.*

В рамках научно-исследовательской работы по определению критериев надежности зданий и сооружений было произведено техническое обследование конструкций здания холодильника главного производственного корпуса мясокомбината. По результатам обследования была составлена краткая характеристика объекта исследования.

Цель работы состоит в освидетельствовании строительных конструкций объекта на предмет их соответствия требованиям нормативных документов и техническим регламентам. Определение категории технического состояния конструкций.

Здание холодильника мясокомбината было построено в 1965 г., запроектировано под хранение мяса при температуре -18°C и использовалось по прямому назначению. В эксплуатацию введено в год постройки.

Здание холодильника главного производственного корпуса четырехэтажное, с железобетонным каркасом, без подвала, с двухскатной стропильной деревянной крышей и холодным чердаком.

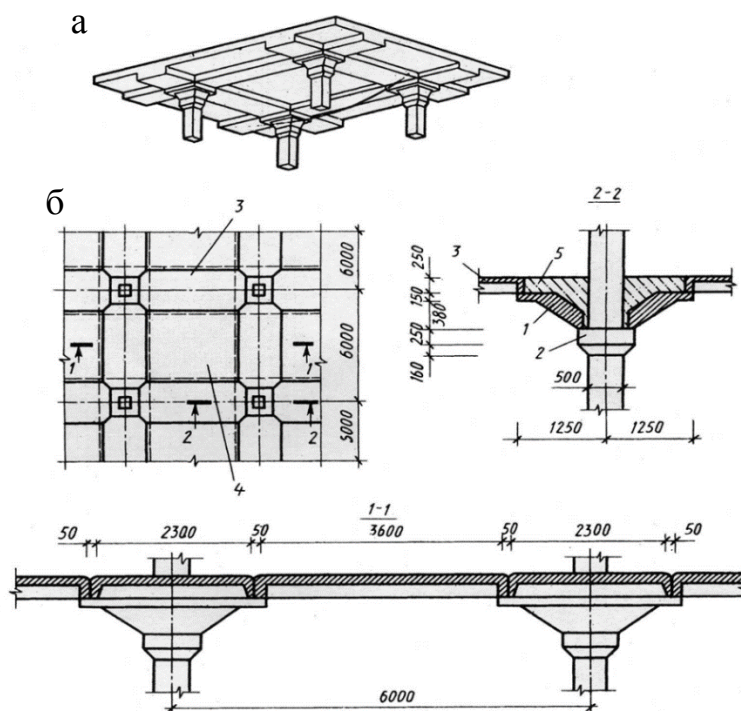
Обследуемый участок здания имеет следующую габаритную схему: количество пролетов – 6; количество шагов колонн в продольном направлении – 6; сетка колонн 6×6 м; высота этажа – 4,8 м. Высота этажа здания принята от пола одного этажа до пола следующего этажа, высота здания по главному фасаду – 19,2 м.

Конструктивная схема обследуемого здания представляет собой пространственный каркас, в котором сочетание рамной системы осуществляется в поперечном и продольном направлениях. Прочность и устойчивость каркаса обеспечиваются поперечными рамами, образованными железобетонными колоннами, капителями и межколонными панелями со всеми жесткими узлами сопряжения капителей с колоннами.

Колонны – сборные, железобетонные, квадратного сечения двух типоразмеров: крайние – сечением 400×400 мм и средние – сечением 500×500 мм. Применены с поэтажной разрезкой под высоту этажа 4,8 м, изготовлены в опалубочной форме в заводских условиях и расположены с шагом 6 м. Во всех колоннах предусмотрены уширения для крепления сборных железобетонных капителей.

Основное конструктивное назначение капителей в том, чтобы обеспечить жесткое сопряжение перекрытия с колоннами, уменьшить размер расчетных пролетов и создать опору для панелей. Конструкция сборного безбалочного перекрытия состоит из трех основных элементов: капители, межколонной панели и пролетной панели (рисунок).

Капитель опирается на уширения колонны и воспринимает нагрузку от межколонных панелей, идущих в двух взаимно перпендикулярных направлениях и работающих как балки. В целях создания неразрезности межколонные панели закреплены поверху сваркой закладных деталей. Пролетная панель опирается по четырем сторонам на межколонные панели, имеющие полки, и работает на изгиб в двух направлениях как плита, опертая по контуру.



Сборное ребристое безбалочное перекрытие: а – общий вид; б – раскладка плит и разрезы конструкции; 1 – пустотелая капитель; 2 – опорный столик на колонне; 3 – межколонная плита; 4 – пролетная плита; 5 – бетон омоноличивания

Междуэтажное перекрытие выполнено в двух вариантах: монолитное ребристое железобетонное и безбалочное сборное железобетонное.

Балочное перекрытие состоит из системы балок (ребер) и монолитно связанной с ними плоской плиты. Характер работы плиты в составе перекрытия определяется соотношением ее сторон: при отношении длинной и короткой сторон $l_2/l_1 = 6,0/1,8 = 3,3 > 3$ – плита называется балочной и работает на изгиб преимущественно в одном направлении – вдоль короткой стороны. Система балок, образующих ребра, является несущей конструкцией перекрытия.

Как уже говорилось выше, сборные безбалочные перекрытия включают в себя три основных элемента: капитель, межколонную плиту, пролетную плиту. Капитель опирается на уширения колонны, межколонная плита – на капитель, пролетная плита – на межколонные панели. Безбалочное перекрытие работает так же, как и ребристое перекрытие с плитами, опертыми по контуру, причем межколонные панели играют роль широких балок.

При проведении визуального и инструментального обследования были выявлены следующие основные дефекты и повреждения строительных конструкций перекрытия здания холодильника главного производственного корпуса:

на поверхности бетона капителей имеются отдельные раковины, выбоины, волосяные трещины; поверхность арматуры при вскрытии чистая. Ориентировочная прочность бетона не ниже проектной. Наличие силовых трещин не зафиксировано;

в безбалочном сборном железобетонном перекрытии над всеми этажами (кроме участка пропуска аммиачных труб) выявлены незначительные дефекты и повреждения на отдельных участках плит в виде мокрых пятен, высолов; коррозии рабочей арматуры и хомутов (отдельными точками и пятнами); выявлены зоны отстрела защитного слоя бетона;

на участке перекрытия (кроме участка пропуска аммиачных труб) выявлены значительные зоны разрушения бетона полки межколонной плиты и коррозия арматуры.

На основании результатов визуального и инструментального обследования строительных конструкций перекрытия здания холодильника можно сделать следующие выводы:

техническое состояние железобетонных колонн всех этажей может быть классифицировано по 2-й категории технического состояния как работоспособное;

техническое состояние монолитного железобетонного ребристого перекрытия над всеми этажами может быть классифицировано по 2-й категории технического состояния как работоспособное;

техническое состояние железобетонных плит междуэтажного перекрытия над всеми этажами (кроме участка пропуска аммиачных труб) может быть классифицировано по 2-й категории технического состояния как работоспособное, техническое состояние межколонных плит на участке пропуска аммиачных труб может быть классифицировано по 3-й категории технического состояния как ограниченно работоспособное, требуется их усиление.

С целью повышения эксплуатационной надежности конструкций перекрытия обследуемого здания, для обеспечения безопасных условий эксплуатации несущих строительных конструкций перекрытия холодильника и приведения их в работоспособное техническое состояние были разработаны рекомендации по усилению конструктивных элементов, находящихся в ограниченно работоспособном техническом состоянии:

произвести зачистку арматуры от ржавчины и восстановить защитный слой бетона всех плит перекрытий;

провести работы по усилению межколонных плит всех этажей путем устройства дополнительных упругих опор в виде металлических балок;

провести работы по усилению межколонных плит всех этажей в местах пропуска аммиачных труб путем устройства дополнительных упругих опор в виде металлических балок.

Заключение

В результате выполненной работы по техническому обследованию перекрытия были выявлены факторы, из-за которых участок перекрытия в месте пропуска аммиачных труб пришел в ограниченно работоспособное состояние. Главной причиной является то, что за весь период эксплуатации (ориентировочно 50 лет) здание ни разу капитально не ремонтировалось. Текущие ремонтные работы не проводились, вследствие чего состояние данного участка перекрытия ухудшилось до ограниченно работоспособного состояния. Однако при выполнении разработанных рекомендаций по устранению выявленных повреждений, возможно приведение технического состояния данного участка перекрытия в работоспособное.

Библиографический список

1. СП 13-102-2003. Правила обследования несущих строительных конструкций зданий и сооружений. М., 2004.
2. ГОСТ 31937-2011. Здания и сооружения. Правила обследования и мониторинга технического состояния. М., 2014.
3. Пособие по обследованию строительных конструкций зданий. М.: АО «ЦНИИПРОМЗДАНИЙ», 1997.

TECHNICAL SURVEY OF CONSTRUCTION STRUCTURES OF THE OVERLAPPING OF THE BUILDING OF THE REFRIGERATOR OF THE MAIN PRODUCTION CASE OF THE MEAT PLANT IN THE CITY OF TVER

Kosteva A.M.

***Abstract.** This article contains a survey of the refrigerator building of the main production building of a meat processing plant in the city of Tver. A visual examination of the object of study was carried out, the technical condition of the main load-bearing building structures of the building was assessed, the main defects and damage to the building structures of the refrigerator building of the main production building were identified, and the technical condition category was installed. As a result of the survey, recommendations were developed to strengthen structural elements that are in a limited-operational technical condition.*

***Keywords:** technical inspection, technical condition, defects, damage, intercolumn plate, capital, span plate, overlap, columns.*

Об авторе:

Костева Анастасия Максимовна – студентка кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: anastasiakosteva@yandex.ru

Научный консультант – Яковлев Сергей Геннадьевич, доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Kosteva Anastasia Maksimovna – student of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: anastasiakosteva@yandex.ru

Research manager – Yakovlev Sergey Gennadievich, ass. Prof. of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver.

УДК 69.699.8

ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ РАСЧЕТА ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ НА ПРОГРЕССИРУЮЩЕЕ ОБРУШЕНИЕ

Павенко А.Е., Березина М.А., Боброва А.Д.

©Павенко А.Е., Березина М.А.,
Боброва А.Д., 2020

Аннотация. В данной статье рассматривается вопрос о том, какие здания и сооружения должны подвергаться обязательному расчету на прогрессирующее обрушение. Подробно рассматриваются требования актуальных на сегодняшний день нормативных документов.

Ключевые слова: прогрессирующее обрушение зданий и сооружений, уровень ответственности зданий и сооружений.

Прогрессирующее обрушение зданий и сооружений – это явление, приводящее к полному или частичному разрушению какой-либо части здания, возникшее вслед за начальным локальным разрушением несущей конструкции (колонны, пилона, стены и т.д.).

Такое внезапное разрушение может быть вызвано целым рядом факторов на всех жизненных циклах здания: проектирование, монтаж конструкций, эксплуатация, демонтаж. Зачастую причиной внезапного обрушения является именно неправильные условия эксплуатации, возникшие по неосторожности людей, а именно: взрыв бытового газа, несогласованная перепланировка квартир и т.д.

Казалось бы, нужно уже на стадии проектирования предусматривать возможные случаи возникновения чрезвычайной ситуации и предотвращать их. Однако избежать дальнейшего лавинообразного разрушения конструкций вслед за изначально разрушенным элементом достаточно проблематично и требует большого перерасхода материалов. Поэтому лишь к

некоторым категориям зданий предъявляются требования об обязательном расчете на прогрессирующее обрушение.

На основе пункта 6 статьи 16 [1] Федерального закона «Технический регламент о безопасности зданий и сооружений» от 30.12.2009 N 384-ФЗ можно сделать вывод, что необходимость расчета аварийной ситуации, имеющей малую вероятность возникновения и небольшую продолжительность, но являющейся важной с точки зрения последствий достижения предельных состояний, которые могут возникнуть при этой ситуации (в том числе предельных состояний при ситуации, возникающей в связи со взрывом, столкновением, аварией, пожаром, а также непосредственно после отказа одной из несущих строительных конструкций), требуется только для зданий повышенного уровня ответственности.

Также Федеральный закон N 384-ФЗ в пункте 8 статьи 4 [1] трактует само понятие здания повышенного уровня ответственности. Согласно ему такими объектами являются здания и сооружения, отнесенные в соответствии с Градостроительным кодексом Российской Федерации к особо опасным, технически сложным или уникальным объектам.

В строительстве зданий и сооружений объектами повышенного уровня ответственности являются:

- сооружения с пролетами более 60 м;
- жилые, общественные и административные здания высотой более 75 м;
- объекты жизнеобеспечения городов и населенных пунктов;
- объекты гидро- и теплоэнергетики мощностью более 1 000 МВт;
- мостовые сооружения с пролетами 200 м и более;
- наличие консоли с вылетом более 20 м.

На сегодняшний день при проектировании необходимо руководствоваться целой массой нормативных документов, один из которых ГОСТ 27751-2014 «Надежность строительных конструкций и оснований. Основные положения» [2]. Данный документ дает более расширенный ответ на наш вопрос. Пункт 5.2.6 настоящего ГОСТа гласит, что расчету на прогрессирующее обрушение подвергаются здания не только класса КС-3 (здания повышенного уровня ответственности), но и класса КС-2 (нормальный уровень ответственности), но с массовым одновременным пребыванием людей. К классу КС-2 согласно Приложению «А» того же ГОСТа относятся все типы сооружений, не вошедшие в классы КС-1 и КС-3 соответственно (здания, не являющиеся теплицами, сборно-разборными конструкциями и складами, а также не относящиеся к перечисленным выше типам сооружений).

Говоря о массовом пребывании людей в здании, обратимся к Приложению «Б» ГОСТ 27751-2014 [2]. Данное приложение предоставляет нам целый перечень таких зданий, в том числе:

- здания (жилые, офисные, административные, общественные и др.) высотой 5 этажей и более;

музеи, государственные архивы и хранилища культурных ценностей федерального и регионального уровней;

торгово-развлекательные, спортивные и зрелищные объекты при условии нахождения в них 500 и более человек или же при условии нахождения 10 000 человек на прилегающих территориях;

здания объектов питания и подсобных помещений с пребыванием более 100 человек;

гостиницы и стационары с пребыванием более 50 человек;

любые здания и сооружения с помещениями, в которых могут находиться 100 человек и более.

Таким образом, согласно ГОСТ 27751-2014 [2] если проектируемое здание высотой 5 и более этажей или в нем предусматриваются помещения, в которых могут находиться 100 человек и более, то необходимо выполнять расчет на прогрессирующее обрушение.

Является ли данный вывод обязательным при проектировании нового строительства или реконструкции? Для ответа на этот вопрос необходимо обратиться к Постановлению 1521 от 26 декабря 2014 г. «Перечень национальных стандартов и сводов правил». Пункт 1 данного постановления обязует использовать ГОСТ 27751-2014 [2], но за исключением пункта 5.2.6 настоящего ГОСТа, который как раз и трактует вопрос о том, какие здания должны быть подвержены расчету на прогрессирующее обрушение.

Следовательно, необходимо обязательно следовать требованию Федерального закона № 384-ФЗ статье 16, пункту 6 [1]. Соблюдать ли требование ГОСТ 27751-2014 пункт 5.2.6 [2] остается на усмотрение проектировщиков и заказчиков, так как данный пункт имеет более жесткие ограничения по применению расчета на прогрессирующее обрушение, но при этом не является обязательным.

Библиографический список

1. Технический регламент о безопасности зданий и сооружений: Федер. закон № 384-ФЗ [принят Гос. Думой 23.12.2009] // Совет Федерации. 2009.

2. ГОСТ 27751-2014. Надежность строительных конструкций и оснований. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2015. 23 с.

SUBSTANTIATION OF NECESSITY FOR CALCULATING BUILDINGS AND STRUCTURES FOR PROGRESSING DAMAGE

Pavenko A.E., Berezina M.A., Bobrova A.D.

***Abstract.** This article addresses the issue of which buildings and structures are subject to mandatory calculation for progressive collapse. The requirements of current regulatory documents are considered in detail.*

***Keywords:** the progressive collapse of buildings and structures, the level of responsibility of buildings and structures.*

Об авторах:

Павенко Анастасия Евгеньевна – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: pavenko96@mail.ru

Березина Марина Андреевна – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: berezina.m.a@yandex.ru

Боброва Ангелина Дмитриевна – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: ange.bobrova@yandex.ru

Научный руководитель – Баркая Темур Рауфович, к. т. н., доцент, зав. кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the authors:

Pavenko Anastasia Evgenevna – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: pavenko96@mail.ru

Berezina Marina Andreevna – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: berezina.m.a@yandex.ru

Bobrova Angelina Dmitrievna – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: ange.bobrova@yandex.ru

Research manager – Barkaya Temur Raufovich, Ph.D., Ass. Prof., Head of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver.

ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА ВОЗВЕДЕНИЯ ПОСТНАПРЯЖЕННЫХ ФУНДАМЕНТНЫХ ПЛИТ

Романов А.В., Шевкина А.В.

© Романов А.В., Шевкина А.В., 2020

Аннотация. В данной статье рассмотрена эффективность применения технологии постнапряжения в плитных фундаментных конструкциях гражданских и промышленных зданий. Были определены преимущества и недостатки фундаментных плит, преднапряженных с помощью монострэндов, по сравнению с конструкциями фундаментов без преднапряжения.

Ключевые слова: фундаментная плита, постнапряжение, монострэнд, напрягаемая арматура без сцепления с бетоном.

В монолитном строительстве в предварительно напряженных фундаментных конструкциях, как правило, при натяжении на бетон применяется высокопрочная канатная арматура, заключенная в пластиковую оболочку с защитной смазкой. Такая конструкция получила название «монострэнд» (рис. 1). С целью снижения трения каната об оболочку каналобразователя пространство между ними заполнено противокоррозионной смазкой, а пластиковая трубка исключает сцепление арматуры с бетоном и выступает дополнительной защитой каната для обеспечения долговечности конструкции [1]. Для соединения монострэндов по длине применяются подвижные муфты и муфты с фиксированным положением [2]. С целью передачи усилий предварительного напряжения арматуры на бетон используются механические анкерные устройства [1].

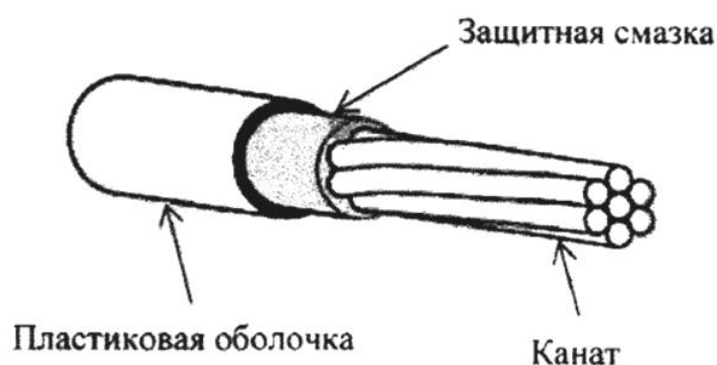


Рис. 1. Конструкция арматурного элемента с канатной арматурой в защитной оболочке (монострэнд)

Суть данной технологии состоит в том, что за счет монострэндов, криволинейно расположенных по толщине плиты, помимо предварительного обжатия, в пролетных и опорных зонах конструкции возникают вертикально направленные составляющие усилия, возникающего от преднапряжения арматурного каната [1]. В соответствии с расположением арматурного элемента по высоте сечения (рис. 2) данные силы будут направлены вниз на пролетных участках конструкции и вверх в зонах сопряжения с вышерасположенными элементами здания.

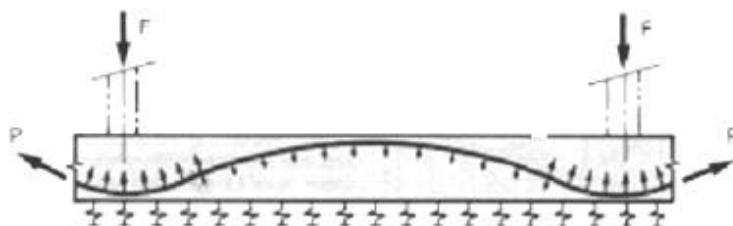


Рис. 2. Положительный эффект постнапряжения в фундаментных плитах

Преимущества использования системы постнапряжения без сцепления с бетоном относительно системы со сцеплением арматуры без преднапряжения [1, 2]:

- увеличение жесткости и трещиностойкости элементов, а также скорости строительства;

- снижение прогибов и расхода ненапрягаемой арматуры;

- применение заводской антикоррозийной защиты канатной арматуры;

- возможность выполнения более длинных пролетов конструкций;

- меньший собственный вес конструкций за счет уменьшенной толщины (высоты).

К недостаткам данной системы перед обычными монолитными плитами можно отнести:

- увеличение трудоемкости в проектировании таких конструкций, а также в изготовлении;

- необходимость наличия квалифицированного персонала для выполнения высокотехнологических процессов по натяжению канатов;

- при локальном обрыве весь канат выходит из строя, так как в системе без сцепления арматуры с бетоном передача напряжений на бетон происходит за счет активных анкеров;

- монострэнд при расчете по раскрытию трещин и определении геометрических характеристик сечения – просто отверстие в бетоне [3];

- система постнапряжения без сцепления напрягаемой арматуры с бетоном менее полно отражена в отечественных нормах [4].

К сожалению, несмотря на очевидные преимущества [1, 2], постнапряженные монолитные плиты в качестве несущих конструкций перекрытий и фундаментов гражданских зданий, а также полов промышленных

объектов практически не применяются в нашей стране, в отличие от развитых зарубежных стран (США, Австралия, Швейцария, Германия и т.д.). Это обусловлено рядом факторов:

отечественные нормы не учитывают особенности работы данных конструкций (особенно фундаментных плит), что вызывает трудности при проектировании и строительстве на территории РФ [4];

консерватизм при проектировании фундаментных плит (согласно актуализированным СНиПам);

невысокая культура строительного производства в целом (работы по натяжению арматурных канатов требуют высокой квалификации подрядных организаций);

сложность инженерного расчета гибких плит на грунтовом основании [5].

Экономическая оценка позволяет сделать вывод о высокой рентабельности объектов с применением технологии постнапряжения без сцепления напрягаемой арматуры с бетоном, обусловленной значимым снижением затрат при одинаковых объемах строительства и конечной стоимости построенных площадей [6].

Ориентация строительной отрасли на технологии предварительного напряжения железобетонных конструкций в построечных условиях открывает новые возможности для уменьшения энерго-, материало- и трудоемкости при возведении современных зданий и сооружений.

Библиографический список

1. Портаев Д.В. Расчет и конструирование монолитных преднапряженных конструкций гражданских зданий. М.: АСВ, 2011. 248 с.
2. Методическое пособие. Конструкции железобетонные монолитные с напрягаемой арматурой без сцепления с бетоном. Правила проектирования. 2017. 108 с.
3. Шарипов Р.Ш., Зенин С.А., Кудинов О.В. Проблемы расчета предварительно напряженных железобетонных конструкций без сцепления арматуры с бетоном по первой и второй группам предельных состояний и способы их решения // Academia. Архитектура и строительство. № 1. 2017. С. 129–132.
4. Шарипов Р.Ш., Зенин С.А., Кудинов О.В. Развитие современных железобетонных постнапряженных конструкций в аспекте требуемой нормативно-технической базы проектирования // Технологии бетонов. № 7–8. 2016. С. 30–32.
5. «Post-tensioned foundations», VSL International Ltd., Berne, Switzerland, January 1988.
6. Асатрян Л.В. Эффективность строительства с применением технологии преднапряжения железобетона // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. № 2. 2008. С. 55–57.

THE MAIN ADVANTAGES OF THE CONSTRUCTION OF POST-TENSIONED FOUNDATION SLABS

Romanov A.V., Shevkina A.V.

Abstract. *This article discusses the effectiveness of the application of post-tension technology in slab foundation structures of civil and industrial buildings. The advantages and disadvantages of foundation slabs prestressed with the help of monostrands were determined in comparison with the structures of foundations without prestressing.*

Keywords: *foundation slab, post-tension, monostrand, prestressed reinforcement without adhesion to concrete.*

Об авторах:

Романов Андрей Викторович – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: RAV-tver@yandex.ru

Шевкина Анна Владимировна – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: gagarina_anna@list.ru

Научный руководитель – Соколов Сергей Александрович, к. т. н., доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the authors:

Romanov AndreyViktorovich – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: RAV-tver@yandex.ru

Shevkina Anna Vladimirovna – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: gagarina_anna@list.ru

Research manager – Sokolov Sergey Alexandrovich, Ph.D., Associate Professor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver.

ПЕНОДИАТОМИТОВЫЙ КИРПИЧ, ЕГО ОСОБЕННОСТИ И ПРИМЕНЕНИЕ

Савельева А.С.

© Савельева А.С., 2020

***Аннотация.** В статье рассматривается передовой конструкционный материал в виде штучного изделия для устройства эффективной кладки – пенодиатомитовый кирпич. Приводятся основные структурные составляющие диатомита в процентном соотношении. Описываются физические характеристики, производство и применение блоков. Проведена и отражена аналогия между схожими по свойствам материалами.*

***Ключевые слова:** передовые конструкционные материалы, пенодиатомитовый кирпич, огнестойкость, теплоизоляция.*

Современное строительство не стоит на месте, в связи с этим модифицируются и материалы, применяемые для возведения сооружений. В последнее время силикатный кирпич становится менее привлекательным строительным материалом, поскольку показатель теплосбережения невысок. Также Россия отличается разнообразием климатических районов, поэтому проблеме потери тепла уделяется особое внимание. Разработка передовых конструкционных материалов занимает важное место в строительной индустрии, например производство пенодиатомитового кирпича (ПДК).

Изготовление и структура ПДК

Для создания огнеупорной и теплоизоляционной конструкционной преграды на предприятиях и при строительстве применяются изделия, в составе которых горная мука является образующим веществом [1, с. 379–396]. Эту муку также называют кизельгур или диатомит – образование этих наименований носит немецкие корни от Kieselguhr и Diatomit. В повседневном быту определение диатомит применяется чаще и имеет природное происхождение от бациллариофициевых водорослей. Эти эукариоты имели панцирь, состоящий из оксида кремния, и в процессе их отмирания образовался кремниевый осадок, который при смешивании с глиняной почвой превратился в горную породу – диатомит.

Кисатибское и Инзенское месторождения являются наиболее крупными разработками диатомита в России, в которых по сей день идет добыча сырья [4]. Отличие этих месторождений в том, что сырье можно использовать без предварительного очищения, так как содержание в нем примесей мало.

Структура диатомита включает в себя следующие оксиды:

около 85 % кремния;

6 % алюминия;

3 % железа;

включения кальция, титана, натрия, магния и калия до 6 % [2].

В производственных масштабах формовочную смесь изготавливают путем перемешивания глины с порошком, при обжиге которой получают готовые блоки. Использование глины обусловлено повышением прочностных и огнеупорных характеристик в процессе термической обработки, также она помогает корректировать объемный вес получаемой продукции. В общем, пенобетон изготавливают схожим способом, только без термической обработки в печах.

Основные физические характеристики диатомита, которые делают его использование привлекательным для строительства:

сниженный показатель звуко- и теплопроводности;

устойчивость к химическим реакциям;

огнеупорность;

высокий коэффициент пористости [1, с. 18].

Пенодиатомитовый кирпич и порошок – два наиболее применяемых вида использования данной осадочной породы. Она обладает термостойкостью, сберегая физические свойства при нагреве до 900 °С. Природная пористая структура дает стабильно высокие прочностные характеристики при небольшой массе материала по объему.

Пенодиатомитовый кирпич – строительный материал, предназначенный для кладки вертикальных несущих или самонесущих конструкций, облицовки строений и термоизоляции. Разницы в методе использования ПДК и керамического кирпича на основе клинкера нет. Поэтому устройство кладки производится на любое связующее, кроме печной, где применяются растворы на основе глины и глиняных грунтов [3, с. 7–12].

Разница ПДК от близких по характеристикам материалам

Огнестойкость. Эти блоки были созданы в качестве альтернативы уже существующим материалам, таким как шамотный кирпич. Они отличаются доступной ценой и экономией на исходной продукции при изготовлении. В свою очередь, шамотный кирпич имеет ряд несовершенств:

большой вес блока и сложность кладки;

плохо контактирует с цементным раствором из-за отсутствия адгезии. Укладка возможна только с использованием глины или специальных связующих;

хрупкость при падении;

большой расход природных компонентов.

При создании ПДК все вышеизложенные недочеты были учтены и устранены. Применение диатомита и пено-ячеистых композитов обеспечило требуемое склеивание материалов. Кроме того, масса блока снизилась в 2–2,5 раза из-за взбивания компонентов с образованием пены.

Выносливость. В виде части несущей конструкции соперниками выступают красный клинкерный и белый силикатный кирпичи. Они отлично зарекомендовали себя по прочностным характеристикам и несущей способности, но имеют большой недостаток – большой объемный вес, вследствие чего инженеры были вынуждены заняться созданием альтернативы [1, с. 74].

Практическая деятельность показала, что взбитые в пену компоненты утрачивают несущую составляющую. Это связано с изменениями на молекулярном уровне. Тут на помощь опять пришел диатомит, содержащий в своей структуре Si, Ti, Al и Fe в большом соотношении, что дало конкурентоспособные качества ячеистому кирпичу. Различие по объемному весу составляет $450\text{--}500\text{ кг/м}^3$ у ПДК и $1\ 800\text{--}2\ 200\text{ кг/м}^3$ у кирпича.

По теплоизоляционным характеристикам конкурент ПДК – газобетон. Этот легкий бетон тоже используют при возведении несущих конструкций. Он характеризуется хорошими теплоизоляционными свойствами, но показатели ПДК превосходят его. Оба блока имеют аналогичные качества при эксплуатации по паропроницаемости и шумоизоляции. Прочностные показатели на сжатие сильно отличаются.

Преимуществом газобетона является простая технология обработки, широкий диапазон параметров и видов элементов, минимальные затраты времени и труда при возведении несущих ограждающих конструкций.

К характерным особенностям можно причислить то, что пенодиатомитовый кирпич не токсичен и не излучает радиацию, изготавливается из чистых природных компонентов, без добавления химикатов.

Сфера использования ПДК

Пенодиатомитовые блоки используют абсолютно во всех сферах строительной индустрии, поскольку они характеризуется положительными качествами.

В промышленности из ПДК делают кладку печей для технологических нужд производства, также используют в качестве теплоизоляционного материала для печей, которые работают при высоких температурах. Диатомит отлично работает в качестве теплоизоляции, поэтому его целесообразно применять там, где присутствуют повышенные температуры.

На строительной площадке и в бытовом использовании область применения пенодиатомитовых блоков перекликается с керамическим кирпичом. Только при устройстве фундаментов существуют ограничения. Важным аспектом является еще то, что по правилам устройства несущих стеновых конструкций используют различные марки кирпича. На первых этажах применяют наиболее прочный и массивный, а далее по умень-

шению массы и прочности. Таким образом, кладка из ПДК имеет равномерные прочностные характеристики по всей высоте стены.

Разумеется, проблема стоимости играет главную роль для индивидуального застройщика. Отличительные качества ПДК приобрел благодаря достаточно трудному технологическому процессу, который постоянно покрывается при покупке и использовании блоков. Невероятно трудно соперничать с большим количеством кирпичных заводов. Однако имеет смысл подумать о затратах на фундамент, отопление и гидроизоляцию, а также о шумо- и теплоизоляции, пожарной безопасности, которые гарантирует пенодиатомитовый кирпич.

Библиографический список

1. Домокеев А.Г. Строительные материалы: учебник для строительных вузов. М.: Высшая школа, 1989. 495 с.
2. Горбунов Г.И. Основы строительного материаловедения (состав, химические связи, структура и свойства строительных материалов): учебное издание. М.: АСВ, 2002. 167 с.
3. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества: учебник для вузов. М.: Стройиздат, 1986. 463 с.
4. Свободная энциклопедия. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki> (дата обращения: 26.03.2019).

PENODIATOMITE BRICK, ITS FEATURES AND APPLICATION

Savelyeva A.S.

***Abstract.** The article deals with the advanced structural material in the form of a piece product for the device of effective masonry – foam brick. The basic structural components of diatomite in percentage ratio are given. Physical characteristics, production and application of blocks are described. Conducted and reflected a similar analogy between the properties of the materials.*

***Keywords:** advanced structural materials, foam-diatomite brick, fire resistance, thermal insulation.*

Об авторе:

Савельева Александра Сергеевна – бакалавр кафедры производства строительных конструкций и изделий, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: ueemoon@yandex.ru

About the author:

Savelyeva Aleksandra Sergeyevna – bachelor, Dept. of Production of Building Products and Constructions, Tver State Technical University, Tver. E-mail: ueemoon@yandex.ru

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ САМОДОСТАТОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ИННОВАЦИОННЫЙ СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ЗАСТРОЙКОЙ ГОРОДОВ

Федорова М.А., Павленко К.М., Тихова Н.Д.

© Федорова М.А., Павленко К.М.,
Тихова Н.Д., 2020

***Аннотация.** В статье развивается идея создания универсальных самодостаточных комплексов, которые позволят оптимизировать застройку и достичь высокого уровня функциональности города в целом. Раскрыта возможность использования BIM-технологий, которая позволит на стадии проектирования добиться необходимой проработки комплексов с созданием 4D-схем.*

***Ключевые слова:** строительство, урбанизация, квартал, городская среда, реконструкция, микрорайон, пространство.*

Сегодня застройка города Твери производится таким образом, что здания рассматриваются вне взаимосвязи с существующей застройкой и без детальной проработки. В результате такого подхода появляются кварталы с недостаточной инфраструктурой и нерационально используемым пространством [1].

В связи со сложившимися условиями разработано несколько путей дальнейшего развития застройки. В рамках сформированного города необходимо проведение реконструкций и реноваций, которые позволят привести устаревшие кварталы к современным требованиям [2]. Благодаря этому повышается плотность застройки и уровень комфортности среды, развиваются пешеходно-транспортная сеть и социально-экономические отношения, снижается моральный износ и т.п.

Анализируя процесс развития города Твери, можно заметить его глобальное расширение. Стремительно растут новые микрорайоны, охватывающие периферию. Чаще всего они состоят преимущественно из жилых зданий, не имеющих инфраструктуры. Яркий пример – строительство в микрорайоне Южный, изображенный на рисунке.



Строительство жилого дома в микрорайоне Южный

Здесь представлено полное отсутствие связи с городом. Сложно представить мобильность жителей этого дома без личного транспорта.

Данный пример не единственный, а являющийся скорее нормой для современного строительства.

В итоге в процессе расширения города территории кварталов заполняются жилыми домами, не обладающими функциональной ценностью. Жители вынуждены ежедневно совершать маятниковые миграции, создавая активное давление на транспортную сеть. В итоге страдает функционирование города в целом.

В данной статье авторы предлагают оптимизировать застройку современных городов с помощью создания Универсальных самодостаточных комплексов (далее – Комплексов). Это взаимосвязь зданий, сооружений и рекреационных ресурсов разной функциональной направленности. Они должны быть универсальными, гибкими и уникальными.

Основной идеей подхода является полноценная проработка данных Комплексов на этапе проектирования. Наполненность кварталов должна удовлетворять актуальным нормам, следовать градостроительным планам и включать в активную работу периферии города.

Предлагаемые системы можно объединить между собой и внедрить в существующую застройку, закрыть тем самым трущобы и вытеснить промышленные территории из центральных районов города.

ВМ-технологии сегодня позволяют полноценно разрабатывать отдельные здания, создавая 4D-схемы. Синтезируя эти схемы между собой, планируют проработку Комплексов с возможностью анализа их работоспособности, проектирования и оценивания перспектив квартала на ближайшее будущее.

Территория Комплекса должна иметь разную функциональную направленность и возможность перемещения его элементов в пространстве для получения наилучших результатов анализа транспортных, социальных и экономических связей той части города, куда будет интегрирован Комплекс.

Наиболее важным аспектом строительства таких агломератов является планомерность строительства во времени. Квартал должен застраиваться равномерно, давая жителям возможность своевременно воспользоваться инфраструктурой.

Лучшим вариантом для формирования комплексов является каркасное домостроение с несущими колоннами и легкими теплыми наружными стенами из эффективных материалов [3]. Такая конструктивная схема позволяет воспроизвести многообразие архитектурных форм и дает прирост полезной площади здания, экономию на стадии строительства, эксплуатации и адаптивность к реконструкции.

В перспективе нужно создать аппарат, который анализирует ситуацию на рынке, выбирает требующие доработок сегменты и выделяет на них средства.

Выводы

Авторы статьи предлагают разрабатывать универсальные самодостаточные комплексы, применяя BIM-технологии, что позволит тщательно их прорабатывать и адаптировать под любые условия. Вследствие застройки неиспользуемых периферий городов появится возможность соединения отточенных агломератов и создания бесчисленного количества комбинаций.

Функционализм застройки способствует социальной, экономической и экологической эффективности.

Масштабность программы окажет значительную поддержку строительной отрасли, появятся новые рабочие места, а развитие бизнеса повлечет за собой большие отчисления в бюджет.

Библиографический список

1. Синичкина С.В. Минтруд: для 85 % россиян работа приносит стресс и болезни // Life.RU – информационный портал. 2018. URL: https://life.ru/t/главное/912872/mintrud_dlia_85_rossiian_rabota_prinosit_stries_s_i_boliezni (дата обращения: 03.11.2019).
2. Какими должны быть города XXI века. URL: <https://media.strelka-kb.com/bulletin4-cities-xxi> (дата обращения: 03.11.2019).
3. Грекова О. Эксперты рассказали, какое жилье будет действительно комфортным для россиян. URL: <https://www.mk.ru/economics/2018/07/11/eksperty-rasskazali-kakoe-zhile-budet-deystvitelno-komfortnym-dlya-rossiyan.html> (дата обращения: 11.01.2019).

UNIVERSAL SELF-SUFFICIENT COMPLEXES AS AN INNOVATIVE WAY TO MANAGE URBAN DEVELOPMENT

Fedorova M.A., Pavlenko K.M., Tihova N.D.

***Abstract.** The article describes the idea of creating universal self-sufficient complexes that will optimize the development and achieve a high level of functionality of the city as a whole. The possibility of using BIM-technologies, which will allow at the design stage to achieve the necessary study of complexes with the creation of 4D-schemes, is disclosed.*

***Keywords:** construction, urbanization, quarter, urban environment, reconstruction, neighborhood, space.*

Об авторах:

Федорова Марина Алексеевна – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: marfill68@gmail.com

Павленко Кирилл Михайлович – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: kirill-pavlenko96@yandex.ru

Тихова Наталья Дмитриевна – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: nata.karpova.96@mail.ru

About the authors:

Fedorova Marina Alekseevna – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: marfill68@gmail.com

Pavlenko Kirill Mikhailovich – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: kirill-pavlenko96@yandex.ru

Tikhova Natalia Dmitrievna – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: nata.karpova.96@mail.ru

КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОНОЛИТНЫХ ПЛИТ ПЕРЕКРЫТИЙ, НАПРЯЖЕННЫХ БЕЗ СЦЕПЛЕНИЯ

Шевкина А.В., Романов А.В., Гавриленко А.В.

© Шевкина А.В., Романов А.В.,
Гавриленко А.В., 2020

***Аннотация.** В статье рассмотрена эффективность применения технологии постнапряжения в плитах перекрытия зданий. Кратко рассматривается специфика расчета предварительно напряженных железобетонных плит перекрытий без сцепления арматуры с бетоном и их конструктивные особенности.*

***Ключевые слова:** плита перекрытия, постнапряжение, моностренд, напрягаемая арматура без сцепления с бетоном.*

В настоящее время монолитное строительство – одна из наиболее перспективных и проверенных временем технологий. При этом современное домостроение требует архитектурно выразительных зданий с оригинальными формами, консольными вылетами, большими пролетами вкупе с небольшими габаритами конструкций.

Междуэтажные перекрытия являются одними из основных элементов здания, они отвечают за восприятие нагрузок от вышележащих конструкций и за пространственную жесткость. Затраты на их возведение могут составлять порядка 50 % от общей стоимости материалов всего здания или сооружения. Приоритетом любого застройщика является снижение времени и стоимости строительства.

Одним из экономически выгодных вариантов для большепролетных зданий с высокими нагрузками являются предварительно напряженные плиты перекрытий. В таких зданиях использование обычных железобетонных конструкций приводит к перерасходу материалов для обеспечения необходимой жесткости, трещиностойкости и несущей способности перекрытия. Поэтому технология предварительного напряжения с натяжением на бетон (постнапряжение) в условиях строительства является очень перспективной в развитии монолитного домостроения и уже завоевывает лидирующие позиции в мире [1].

Главное отличие технологии постнапряжения от более известного преднапряжения монолитных плит перекрытий заключается в том, что напрягаемая арматура, расположенная в каналах-образователях, натягивается после твердения бетона, а упором для ее натяжения становится непосредственно сама конструкция. Также в предварительно напряженных железобетонных конструкциях напрягаемая арматура работает только со

сцеплением с бетоном. В постнапряженных железобетонных конструкциях напрягаемая арматура может работать как со сцеплением, так и без него [2].

В случае без сцепления еще на стадии опалубливания и армирования в конструкцию укладываются моностренды – высокопрочные канаты, в заводских условиях помещенные в пластиковые оболочки. Пространство между канатом и оболочкой заполнено защитным составом, отвечающим за предотвращение коррозии и снижение сил трения. Канат фиксируется на торцевых упорах – анкерах, – состоящих из анкерной плиты и зажима [3]. Бетонирование проводят раствором класса по прочности не ниже В30. После того, как бетон набирает 70–80 % марочной прочности, канаты натягивают с помощью гидравлических домкратов, которые упираются на бетонную часть. Усилия натяжения передаются на конструкцию через анкера.

В России данная технология мало распространена, возводятся лишь единичные объекты. Основная причина – недостаточная освещенность специфических рекомендаций по расчету и проектированию постнапряженных конструкций в нормативных документах. В СП 63.13330.2018 «Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения» не учитываются особенности определения потерь для арматуры без сцепления, также там отсутствуют общие правила для расчета и проектирования железобетонных монолитных конструкций без сцепления арматуры с бетоном, которые чаще всего располагаются в конструкции криволинейно [5].

При проектировании постнапряженных железобетонных конструкций важно учесть ряд факторов: долговечность, огнестойкость, трещиностойкость и оптимальное восприятие усилий от внешних нагрузок. Для этого необходимо выполнить ряд конструктивных требований, предъявляемых к таким конструкциям, согласно [4].

Например, толщина защитного слоя бетона назначается исходя из класса воздействия на конструкцию (агрессивность среды), назначенного срока эксплуатации здания и класса бетона. Минимальная толщина должна быть больше либо равной диаметру канала в конструкции и не должна превышать 80 мм. Назначенный защитный слой необходимо проверить расчетом по огнестойкости. Также необходимо защитить концы арматурных элементов, которые выступают из анкеров. Они должны быть обработаны антикоррозийным составом и закрыты специальными пластиковыми защитными колпачками. Активные анкера с закрытыми концами канатов помещают в гнезда, находящиеся внутри конструкции, и замоноличивают. Защитный слой должен составить 25 мм до поверхности колпачков.

Арматурные элементы (высокопрочные канаты) укладывают, как правило, повторяя эпюры изгибающих моментов данной конструкции. Над опорными конструкциями канаты располагают в виде перевернутой параболы, в самом пролете – в виде обычной параболы (рис. 1). Как правило,

длина l составляет 70–80 % от полного пролета. Такое расположение дает вертикальные усилия на стадии натяжения канатов. Важно, что в постнатяженных плитах перекрытий расстояние между монострендами должно быть не больше, чем 6 толщин конструкции и 900 мм. С торцов плиты канаты укладывают в строго горизонтальном положении (от оси опорного элемента до опорной поверхности анкера) как можно ближе к середине высоты сечения напрягаемой конструкции. Длина участка составляет не меньше 70 % расстояния между монострендами и 300 мм.

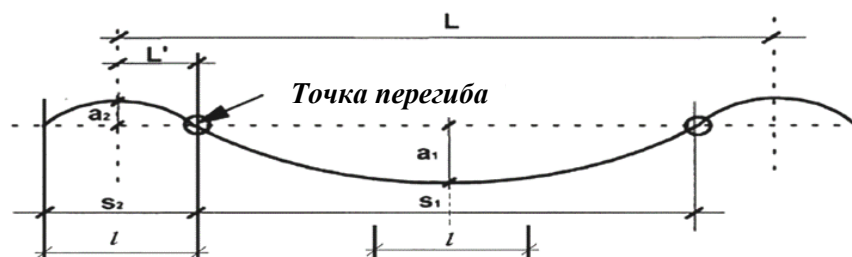


Рис. 1. Раскладка напрягаемых арматурных элементов в пролете и на опорах

У торцов плит перекрытий также необходима установка продольной и поперечной арматуры. Она отвечает за те зоны, в которых появляются усилия растяжения. Поперечную арматуру устанавливают равномерно на полосе шириной 0,7 м вдоль торца всей плиты. Продольную арматуру распределяют в промежутках между анкерами [4].

При расчете постнатяженных плит перекрытия также существует ряд некоторых особенностей, отличающих его от расчета обычных предварительно напряженных плит перекрытий, которые необходимо учесть.

При проектировании плит перекрытий с преднапряжением без сцепления с бетоном важно руководствоваться тем, что моностренды передают усилия на бетон только по торцам конструкции (в местах расположения анкеров) и на участках перегиба арматурных элементов [6]. Предварительное напряжение в расчете должно представлять собой приложение внешних нагрузок. Силы, возникающие в местах перегиба канатов (усилия отпора), зависят непосредственно от самих канатов: их жесткостей, длин, усилий в них. Как правило, к расчетной схеме прикладываются только вертикальные проекции усилий отпора (рис. 2).

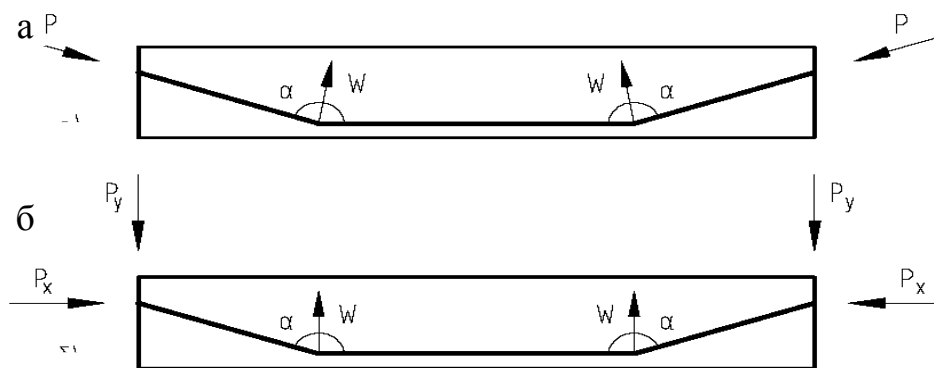


Рис. 2. Поперечные составляющие постнапряжения:
 а – фактические наклонные силы; б – вертикальные проекции
 наклонных составляющих

Из сказанного следует, что конструкции плит, напряженных без сцепления, имеют ряд специфических особенностей, которые обязательно нужно учитывать в расчете, однако в настоящий момент нормативная база развита недостаточно, что делает затруднительным более широкое использование данных эффективных решений в отечественной строительной практике. Также конструктивные требования, предъявляемые к постнапряженным плитам перекрытий, требуют более подробных изысканий и более полного освещения среди проектировщиков.

Библиографический список

1. Баранова Ю.А., Пушкарёва В.О., Маношкина Г.В. Технология предварительного напряжения монолитного железобетона в построечных условиях (постнапряжение) // Новые технологии в учебном процессе и производстве. 2017. С. 76–78.
2. Шарипов Р.Ш., Зенин С.А., Кудинов О.В. Проблемы расчета предварительно напряженных железобетонных конструкций без сцепления арматуры с бетоном по первой и второй группам предельных состояний и способы их решения // Academia. Архитектура и строительство. № 1. 2017. С. 129–132.
3. Залатина Т.В. Использование предварительно напряженного железобетона // Научное и образовательное пространство. 2018. С. 152–153.
4. Методическое пособие. Конструкции железобетонные монолитные с напрягаемой арматурой без сцепления с бетоном. Правила проектирования. 2017. С. 69–80.
5. Портаев Д.В. Расчет и конструирование монолитных преднапряженных конструкций гражданских зданий: научное издание. М.: АСВ, 2011. 248 с.
6. Дзюба И.С., Ватин Н.И., Кузнецов В.Д. Монолитное большепролетное ребристое перекрытие с постнапряжением // Инженерно-строительный журнал. № 1. 2008. С. 5–12.

CONSTRUCTION FEATURES OF MONOLITHIC PLATES INTERVENTIONS STRESSED WITHOUT CLUTCH

Shevkina A.V., Romanov A.V., Gavrilenko A.V.

Abstract. The article discusses an effectiveness of posttensioning technology in building's floor slabs. A specificity of calculating of prestressed concrete slabs without adhesion of reinforcement to concrete and their structural features are considered.

Keywords: floor slab, posttensioning, mono-strand, reinforcement without adhesion to concrete.

Об авторах:

Шевкина Анна Владимировна – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: gagarina_anna@list.ru

Романов Андрей Викторович – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: RAV-tver@yandex.ru

Гавриленко Алексей Владимирович – аспирант кафедры сопротивления материалов, теории упругости и пластичности, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: gavrilenkoaleksei@mail.ru

Научный руководитель – Баркая Темур Рауфович, к. т. н., зав. кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the authors:

Shevkina Anna Vladimirovna – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: gagarina_anna@list.ru

Romanov Andrey Viktorovich – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: RAV-tver@yandex.ru

Gavrilenko Alexey Vladimirovich – postgraduate student of the Department of strength of materials, theory of elasticity and plasticity, Tver State Technical University, Tver. E-mail: gavrilenkoaleksei@mail.ru

Research manager – Barkaya Temur Raufovich, Ph.D., head of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver.

СЕКЦИЯ 2. ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 544.473-039.63

ЦЕОЛИТ ZSM5 КАК НОСИТЕЛЬ ДЛЯ СИНТЕЗА Ru-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Абусуек Д.А.

© Абусуек Д.А., 2020

***Аннотация.** В работе описывается исследование рутениевых каталитических систем на основе цеолита марки ZSM5 в реакции получения перспективного «зеленого растворителя» и топливной добавки – гамма-валеролактона (ГВЛ) путем гидрирования левулиновой кислоты (ЛК). В ходе исследования процесса гидрирования ЛК до ГВЛ с участием 3 % Ru/ZSM5-Н варьировалась температура и давление водорода. Показано, что за 60 мин реакции при температуре 100 °С и парциальном давлении водорода 1 МПа достигается конверсия ГВЛ 99,8 %.*

***Ключевые слова:** биомасса, левулиновая кислота, гамма-валеролактон, цеолит ZSM5, гидрирование.*

Во второй половине XX века нефть стала самым масштабным стимулятором развития энергетической, транспортной и химической промышленности. Нефтяные продукты являются самым востребованным товаром на современном рынке. Однако факторы растущей угрозы глобального потепления и сокращения мировых запасов ископаемых ресурсов способствовали активным поискам альтернативы нефтяному топливу [1].

Растительная биомасса получила особое внимание исследователей как единственный возобновляемый источник углерода, способный быть преобразованным в широкий спектр различных платформных соединений для получения растворителей, топливных добавок, полимеров, полупродуктов тонкого органического синтеза. Левулиновая кислота (ЛК) как одно из соединений, легко получаемое путем кислотного гидролиза лигноцеллюлозной биомассы, может быть в свою очередь преобразовано во многие ценные химические вещества. К ним относятся гамма-валеролактон (ГВЛ), 1,4-пентандиол, метилтетрагидрофуран, валериановая кислота и сложные эфиры [2, 3].

Стабильный и нетоксичный ГВЛ, полученный путем селективного гидрирования ЛК, применяется в качестве возобновляемого экологичного растворителя в процессах переработки компонентов лигноцеллюлозы, а также как полупродукт получения компонентов жидких топлив и химикатов [4].

Гидрирование ЛК в ГВЛ можно проводить с использованием гомогенных катализаторов, однако в любом крупнотоннажном химическом процессе с большей вероятностью будут использоваться гетерогенные каталитические системы на основе благородных (Ru, Pd, Pt, Au) и неблагородных (Ni, Cu, Co, Mo и т.д.) металлов из-за простоты отделения катализатора и обработки конечного продукта. Расходы на разделение часто являются решающим фактором, так как оставшийся катализатор может реагировать с основным или побочным продуктом [5, 6]. ZSM5 широко распространен в качестве гетерогенного катализатора в нефтяной промышленности. Данный цеолит часто используется в качестве каталитического носителя для благородных (Pt, Pd, Ru) и неблагородных металлов (Ni). Этому способствуют его высокие показатели кислотности и минимальный процент выщелачивания соединений металлов из каталитических систем на основе ZSM5 [7].

В рамках данного исследования была синтезирована каталитическая система с расчетным содержанием Ru 3 % (масс.) с использованием в качестве носителя цеолита марки ZSM5 со значением кремнеземного модуля 40.

Коммерческий цеолит был переведен в H-форму. Для этого в раствор 0,1 н NH_4Cl добавлялась навеска ZSM5. Полученную суспензию перемешивали в течение суток. Затем обработанный цеолит отделяли центрифугированием и промывали до нейтрального значения pH с последующей сушкой и прокаливанием в муфельном шкафу при температуре 500 °С. Для нанесения металла, исходя из расчетной концентрации рутения 3 % (масс.), цеолит подвергался пропитке раствором $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ в смешанном растворителе (1 мл дистиллированной воды, 1 мл метанола и 10 мл тетрагидрофурана), затем сушке и обработке 0,1 н раствором гидроксида натрия с добавлением перекиси водорода для получения RuO_2 . Далее катализатор промывали водой до нейтральной pH и вновь сушили при температуре 70 °С до постоянной массы.

Полученная каталитическая система тестировалась в реакции гидрирования ЛК в реакторе ParrSeries 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа в водной среде при следующих условиях: соотношение ЛК/катализатор 50 г/г, скорость перемешивания 1 000 об/мин, время реакции 60 мин. В ходе исследования варьировалась температура (40–100 °С) и парциальное давление водорода (0,5–2 МПа).

Необходимо отметить, что катализатор 3 % Ru/ZSM5-H участвовал в реакции в исходной форме, не подвергаясь восстановлению в токе водорода или прокаливанию. Пробы катализата периодически отбирались и анализировались на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М». Конверсия ЛК ($X_{\text{ЛК}}$) рассчитывалась как доля ЛК, превращенной к моменту времени t . При этом концентрация ЛК определялась методом абсолютной калибровки. Каталитическая активность (W) определялась как

тангенс угла наклона начального участка кривой на графике зависимости концентрации ЛК от времени.

Исходя из данных, представленных в таблице, видно, что с ростом температуры в диапазоне от 40 до 100 °С происходит постепенное повышение конверсии ЛК и скорости ее гидрирования. Наиболее высокое значение $X_{\text{ЛК}}$ достигается при 100 °С (98,4 %). При этом селективность по целевому продукту (ГВЛ) составляет 100 %.

Результаты тестирования 3 % Ru/ZSM5-H

Т, °С	Р, МПа	$X_{\text{ЛК}}$, %	W, моль _{ЛК} /моль _{Ru} мин
40	1,0	9,4	0,5
60	1,0	46,3	7,6
80	1,0	85,2	21,4
100	0,5	90,1	19,8
	1,0	98,4	33,6
	1,5	98,5	48,4
	2,0	99,8	56,0

При варьировании давления наиболее низкая скорость реакции наблюдалась при 0,5 МПа. Последующее повышение давления (до 2 МПа) приводило к закономерному увеличению скорости реакции почти в 3 раза. Дальнейшее тестирование каталитической системы 3 % Ru/ZSM5-H при парциальном давлении водорода 1 МПа позволило при увеличении времени реакции с 60 до 120 мин, не ужесточая условий реакции, добиться значений конверсии ЛК, сопоставимых со значениями, полученными при 2 МПа (99,8 %).

Библиографический список

1. Strassberger Z., Tanase S., Rothenberg G. The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery // RSC Adv., 2014. V. 4. P. 25310–25318.
2. Highly Selective Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone Over Ru/ZrO₂ Catalysts / B.C. Filiz [et al.] // Catal. Lett., 2017. V. 147. P. 1744–1753.
3. Interfacial acidity in ligand-modified ruthenium nanoparticles boosts the performance for the continuous hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone / D. Albani [et al.] // Green Chem., 2017. V. 19. P. 2361–2370.

4. Derle S.N., Parikh A.P. Hydrogenation of levulinic acid and γ -valerolactone: steps towards biofuels // *Biomass Convers. Bior.*, 2014. V. 4. P. 293–299.

5. Aqueous phase hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone on supported Ru catalysts prepared by microwave-assisted thermolytic method / C. Li [et al.] // *Fuel Chem. Technol.*, 2018. V. 46. P. 161–170.

6. Gundekari S., Srinivasan K. Hydrous ruthenium oxide: A new generation remarkable catalyst precursor for energy efficient and sustainable production of γ -valerolactone from levulinic acid in aqueous medium // *Appl. Catal. A*, 2019. V. 569. P. 117–125.

7. H-ZSM-5 zeolite model crystals: Structure-diffusion-activity relationship in methanol-to-olefins catalysis / P. Losch [et al.] // *J. Catal.*, 2017. V. 345. P. 11–23.

ZEOLITE ZSM5 AS A SUPPORT FOR THE SYNTHESIS OF Ru-CONTAINING CATALYST OF LEVULINIC ACID HYDROGENATION

Abusuek D.A.

***Abstract.** This work describes the study of ruthenium catalytic systems based on ZSM5 zeolite in the reaction of obtaining a promising "green solvent" and a fuel additive gamma-valerolactone by hydrogenation of levulinic acid. During the study of the process of hydrogenation of LC to GVL with the participation of 3 % Ru/ZSM5-H, the values of temperature and pressure varied. It is shown that after 60 minutes of reaction at a temperature of 100 °C, the partial pressure of hydrogen is 1 MPa, 1000 rpm it is possible to achieve a GVL conversion of 99,8 %.*

***Keywords:** biomass, levulinic acid, gamma-valerolactone, zeolite ZSM5, hydrogenation.*

Об авторе:

Абусуек Диаля Атия – аспирант кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: Abusuek@rambler.ru

Научный руководитель – Никошвили Линда Жановна, к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии, стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Abusuek Dialya Atiya – graduate of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: Abusuek@rambler.ru

Research manager – Nikoshvili Linda Zhanovna, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver.

УДК: 542.973+544.473-039.63-386

ПРИМЕНЕНИЕ АЦЕТАТА ПАЛЛАДИЯ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА АКТИВНОЙ ФАЗЫ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ РЕАКЦИИ СУЗУКИ – МИЯУРА

Бахвалова Е.С.

© Бахвалова Е.С., 2020

***Аннотация.** Данная работа посвящена исследованию возможности применения $Pd(CH_3COO)_2$ в качестве прекурсора металла-катализатора полимерных каталитических систем, а также присутствия в составе катализатора второго металла-модификатора на протекание реакции кросс-сочетания Сузуки – Мияура. Было выяснено, что $Pd(CH_3COO)_2$ может успешно применяться в качестве прекурсора при создании как монометаллических, так и биметаллических катализаторов на основе сверхсшитого полистирола. Добавление в состав палладийсодержащей каталитической системы второго металла-модификатора (Au) позволило увеличить выход 4-метоксибифенила практически в два раза по сравнению с монометаллическим катализатором.*

***Ключевые слова:** кросс-сочетание Сузуки – Мияура, катализатор, палладий, золото, сверхсшитый полистирол.*

В настоящее время актуален вопрос синтеза новых высокоактивных, стабильных и селективных катализаторов реакции Сузуки – Мияура – одного из наиболее эффективных способов образования углерод-углеродной связи [1]. Палладийсодержащие каталитические системы позволяют получить выход продукта близкий к 100 %, улучшить свойства таких систем и повысить их стабильность можно путем легирования палладия другими металлами, например золотом или медью [2].

В рамках данной работы был синтезирован ряд каталитических систем на основе сверхсшитого полистирола (СПС) марок MN270 и MN100, производимого компанией Purolite® (Великобритания). Характеристика данных полимеров представлена в работе [3].

Монометаллические катализаторы были получены методом пропитки полимера по влагоемкости раствором $Pd(CH_3COO)_2$. Синтез биметаллических катализаторов проводился последовательной импрегнацией СПС

марки MN100 раствором HAuCl_4 , восстановлением катализатора в токе водорода при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч в трубчатом реакторе, а затем нанесением на него прекурсора палладия.

В результате были получены следующие каталитические системы: монометаллические – 2,5 %-Pd/MN270, 2 %-Au/MN100, 1 %-Pd/MN100; биметаллические – 2 %-Au-0,5 %-Pd/MN100, 2 %-Au-1 %-Pd/MN100 (содержание металлов указано по данным элементного анализа). Все синтезированные катализаторы были восстановлены в токе водорода в течение 3 ч при $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Тестирование моно- и биметаллических образцов каталитических систем проводилось в термостатируемом реакторе качания периодического действия в инертной атмосфере. В качестве модельной реакции было выбрано кросс-сочетание 4-броманизола (4-БрАн) и фенилбороновой кислоты (ФБК) в следующих условиях: количество 4-БрАн – 1 ммоль, ФБК и NaOH – 1,5 ммоль; загрузка катализатора – 50 мг; растворитель – смесь этанола и воды в объемном соотношении 5:1 (общий объем жидкой фазы 30 мл); температура – $60\text{ }^\circ\text{C}$; инертная атмосфера (N_2); скорость перемешивания – 800 двусторонних качаний/мин. Целевым продуктом реакции являлся 4-метоксибифенил (4-МБФ), побочным – бифенил (БФ) – результат гомосочетания ФБК. Анализ катализата осуществлялся методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Тестирование исходного и восстановленного катализаторов на основе СПС марки MN270 показало, что исходная каталитическая система проявила более высокую начальную активность, однако реакция останавливается на 97 % конверсии 4-БрАн (рис. 1).

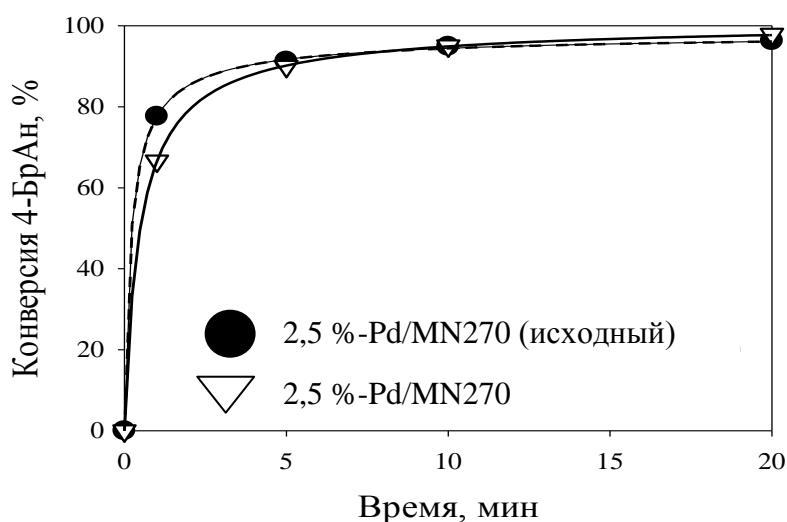


Рис. 1. Зависимость конверсии 4-БрАн от времени в присутствии исходной и восстановленной каталитических систем на основе СПС марки MN270

Остановка реакции может быть связана с дезактивацией катализатора, происходящей из-за подвижности $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в полимере, а также быстрого перехода $\text{Pd}(\text{II})$ в $\text{Pd}(0)$ в ходе реакции и его оседания в виде наночастиц. Конверсия 4-БрАн в случае восстановленного образца достигла практически 100 %. По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии содержание Pd на поверхности исходной и восстановленной каталитических систем на основе MN270 одинаково, следовательно, влиять на протекание реакции может изменение соотношения между различными формами палладия, находящимися в составе образцов.

В ходе тестирования моно- и биметаллических катализаторов на основе СПС марки MN100 было выяснено, что введение золота в состав палладийсодержащих каталитических систем оказывает положительное влияние на протекание кросс-сочетания 4-БрАн и ФБК. Было обнаружено, что золотосодержащий образец (2 %-Au/MN100) может катализировать реакцию кросс-сочетания Сузуки – Мияура с небольшой конверсией. Биметаллические образцы с различным содержанием палладия в составе показали хорошие результаты. Зависимости конверсий 4-БрАн от времени для катализаторов на основе СПС марки MN100 приведены на рис. 2.

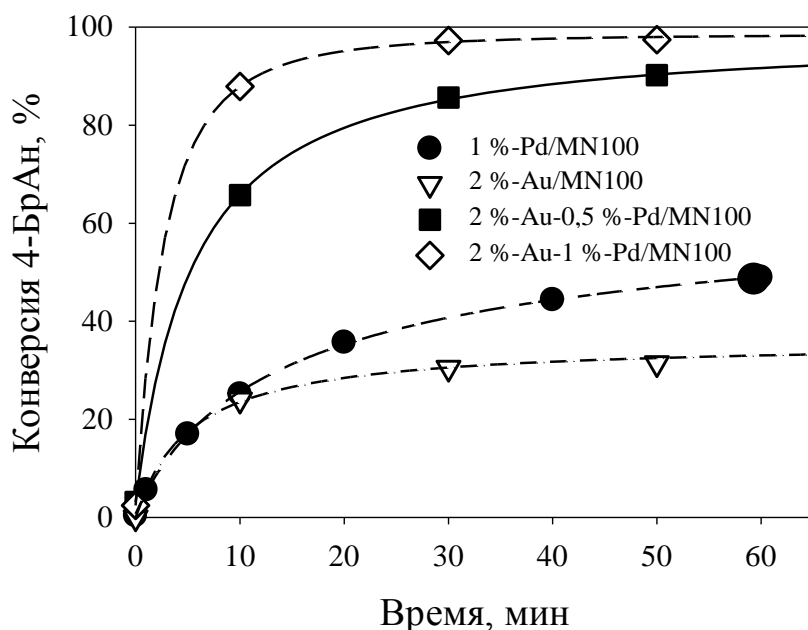


Рис. 2. Зависимость конверсии 4-БрАн от времени в присутствии моно- и биметаллических каталитических систем на основе СПС марки MN100

Результаты тестирования всех каталитических систем представлены в таблице.

Результаты тестирования моно- и биметаллических каталитических систем на основе СПС (значения указаны на время реакции 60 мин)

Катализатор	Конверсия 4-БрАн, %	Селективность по 4-МБФ, %	Выход 4-МБФ, %
2,5 %-Pd/MN270 (исходный)	97,4	97,5	94,9
2,5 %-Pd/MN270	99,7	96,5	96,2
1 %-Pd/MN100	48,9	96,8	47,3
2 %-Au/MN100	32,5	95,8	31,1
2 %-Au-0,5 %-Pd/MN100	92,4	95,3	88,0
2 %-Au-1 %-Pd/MN100	98,5	93,7	92,3

С помощью анализа восстановленных образцов моно- и биметаллических каталитических систем методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было установлено, что сочетание СПС марок MN270 или MN100 и $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в качестве прекурсора способно обеспечить формирование наночастиц палладия с диаметром от 1,5 до 10 нм. Анализ биметаллического образца 2 %-Au-0,5 %-Pd/MN100-R показал, что в составе катализатора находятся наночастицы золота размером от 7 до 50 нм и маленькие наночастицы палладия 1,5–4 нм, расположенные отдельно от золотых наночастиц. Несмотря на то, что методом ПЭМ не было обнаружено контакта наночастиц палладия и золота, в системе присутствует синергизм: выход 4-МБФ возрастает практически в два раза по сравнению с монометаллическим катализатором.

Таким образом, было показано, что $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ может успешно применяться в качестве прекурсора для создания катализаторов на основе СПС и после восстановления водородом в газовой фазе позволяет сформировать наночастицы диаметром от 2 до 10 нм. Добавление в состав палладийсодержащей каталитической системы второго металла-модификатора (Au) оказывает положительное влияние на протекание кросс-сочетания Сузуки – Мияура между 4-БрАн и ФБК.

Библиографический список

1. Suzuki cross-coupling reaction – a review / S.S. Gujral, S. Khatri, P. Riyal, V. Gahlot // Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences. 2012. V. 2 (4). P. 351–367.
2. Bimetallic Nanoparticles in Alternative Solvents for Catalytic Purposes / T. Dang-Bao, D. Pla, I. Favier, M. Gómez // Catalysts. 2017. V. 7. P. 1–33.
3. Pd-Nanoparticles Confined Within Hollow Polymeric Framework as Effective Catalysts for the Synthesis of Fine Chemicals / N.A. Nemygina [et al.] // Topics in Catalysis. 2016. V. 59. P. 1185–1195.

APPLICATION OF PALLADIUM (II) ACETATE AS A PRECURSOR OF AN ACTIVE PHASE OF MONO- AND BIMETALLIC POLYMERIC CATALYTIC SYSTEMS OF SUZUKI – MIYAURA REACTION

Bakhvalova E.S.

***Abstract.** This article is devoted to the study of the possibility of using $Pd(CH_3COO)_2$ as a metal precursor for polymeric catalytic systems, and the presence of a second metal in the catalyst composition for the reaction of Suzuki – Miyaura cross-coupling. It was found that $Pd(CH_3COO)_2$ can be successfully used as a precursor while developing monometallic and bimetallic catalysts based on hyper-crosslinked polystyrene. The addition of a second metal to the composition of palladium-containing catalytic system allows double yield of 4-methoxybiphenyl in comparison with monometallic catalyst.*

***Keywords:** Suzuki – Miyaura cross-coupling, catalyst, palladium, gold, hyper-crosslinked polystyrene.*

Об авторе:

Бахвалова Елена Сергеевна – аспирант, НОЦ «Региональный технологический центр», ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь. E-mail: bakhvalova.es@mail.ru

Научный руководитель – Никошвили Линда Жановна, к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии, стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Bakhvalova Elena Sergeevna – postgraduate student, Regional Technological Centre, Tver State University, Tver. E-mail: bakhvalova.es@mail.ru

Research manager – Nikoshvili Linda Zhanovna, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕМ СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

Бровко Р.В.

© Бровко Р.В., 2020

Аннотация. В статье рассматриваются вопросы получения многоатомных спиртов, в том числе с использованием высокоэффективных и селективных катализаторов. Приведена методика синтеза никельсодержащего сверхсшитого полистирола, представлены результаты тестирования каталитической системы в реакции трансформации D-глюкозы в D-сорбит. Приведены особенности влияния модификации никелем сверхсшитого полистирола MN100 на кинетические особенности формирования моносахаридов.

Ключевые слова: сверхсшитый полистирол, D-глюкоза, моносахариды, трансформация, катализ.

Процесс каталитического восстановления моносахаридов с целью получения многоатомных спиртов имеет большое значение для получения широкого спектра фармацевтических препаратов и биологически активных веществ. Каталитическая трансформация D-глюкозы является сложным физико-химическим процессом, протекающим в несколько последовательно-параллельных стадий (рис. 1) [1, 2].

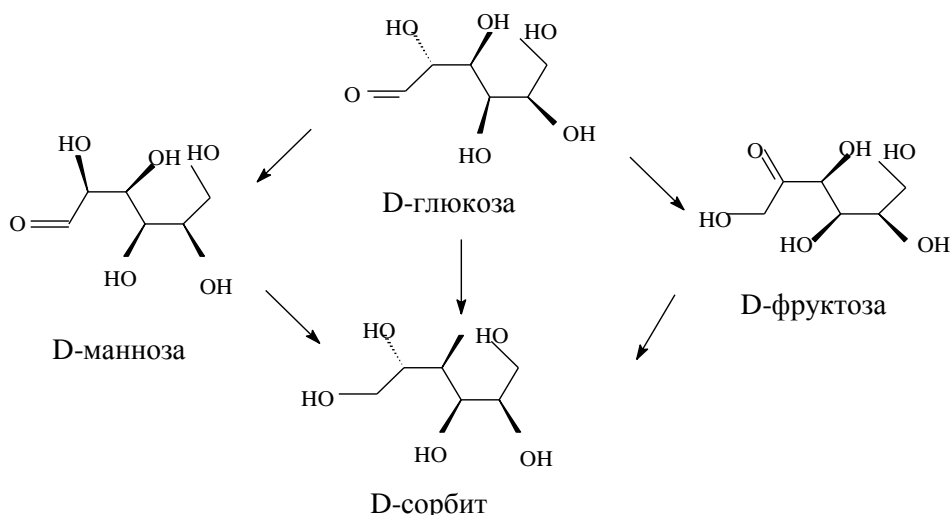


Рис. 1. Схема каталитического превращения D-глюкозы в D-сорбит

Каталитическое гидрирование D-глюкозы осуществляется с использованием металлов переходной группы, в основном Ni, Pd, Ru, Pt,

нанесенных на различные носители. При этом металлы платиновой группы характеризуются большим выходом целевого продукта, однако высокая стоимость металлов платиновой группы препятствует их широкому применению. Никельсодержащие катализаторы характеризуются значительно меньшей стоимостью, однако для достижения высоких выходов целевого продукта (сорбита) необходимо определение основных кинетических закономерностей и оптимальной области осуществления процесса гидрирования.

Синтез никельсодержащего сверхсшитого полистирола осуществлялся следующим образом: сверхсшитый полистирол (СПС / MN100) измельчают и просеивают через сито с диаметром $d = 70$ мкн. Заранее рассчитанные навески СПСа и ацетата никеля при заданных концентрациях засыпают в выпарительную чашку и заливают 250 мл воды. Включают плитку и начинают нагрев, постоянно перемешивая содержимое стеклянной палочкой. Синтез ведут до тех пор, пока вода не выпарится полностью. Далее катализатор охлаждают и высушивают естественным путем. Затем содержимое переносят в ступку и растирают до образования порошка. Полученный катализатор восстанавливают водородом в трубчатом реакторе при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким образом были синтезированы образцы никельсодержащего сверхсшитого полистирола СПС-Ni-5 мас. %, СПС-Ni-10 мас. %, СПС-Ni-15 мас. %, СПС-Ni-20 мас. %. Исследование синтезированных катализаторов в трансформации проводилось на установке, представленной на рис. 2.

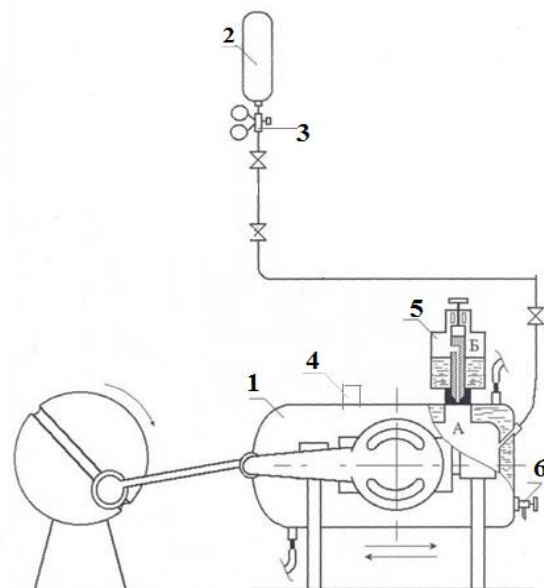


Рис. 2. Установка для проведения гидрирования D-глюкозы при повышенном давлении: 1 – утка-автоклава; 2 – баллон с водородом; 3 – редуктор; 4 – предохранительный клапан; 5 – загрузочная камера; 6 – пробоотборник

Навеску катализатора вносят через боковой штуцер в автоклав, дистиллированную воду объемом 50 см³ подают через загрузочную камеру 5 при поднятой запорной игле так, чтобы она попала в рабочую полость реактора. Раствор D-глюкозы заливают в загрузочную камеру при опущенной запорной игле. Общий объем жидкой фракции составляет 62 см³. Реактор герметизируют и трехкратно продувают водородом. Давление водорода, регулируемого редуктором 3, в системе доводят до рабочего. Нагревают автоклав с помощью термостата до необходимой температуры. Образовавшийся избыток водорода осторожно стравливают. Затем путем качания в течение часа при заданной температуре осуществляют насыщение катализатора водородом. По истечении указанного времени качание прекращают, раствор D-глюкозы из загрузочной камеры путем поднятия запорной иглы вводят в автоклав и вновь включают перемешивание. В процессе гидрирования с помощью пробоотборника 6 проводят отбор проб катализата на анализ через определенные промежутки времени. Анализ моносахаридов осуществляют с помощью ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография) хроматографа с рефрактометрическим детектором. Разделение продуктов реакции на индивидуальные компоненты осуществлялось с помощью колонки Reprogel – H.

Качественная идентификация веществ проводится с использованием эталонов чистых веществ. Для проведения ВЭЖХ анализа необходимо подготовить пробы. 1 мл отобранного в процессе проведения эксперимента катализата разбавляют 5 мл дистиллированной воды. Раствор переносят в вialу с помощью шприца через фильтр.

Конверсию D-глюкозы рассчитывают по формуле

$$K = \frac{C_{\text{ГЛЮК}}^{\text{нач}} - C_{\text{ГЛЮК}}^{\text{тек}}}{C_{\text{ГЛЮК}}^{\text{нач}}} \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{ГЛЮК}}^{\text{нач}}$ – начальная концентрация глюкозы в реакционной среде, моль/л;
 $C_{\text{ГЛЮК}}^{\text{тек}}$ – текущая концентрация глюкозы, моль/л.

Селективность процесса гидрирования D-глюкозы определялась по формуле

$$S = \frac{C_{\text{сорб}}^{\text{тек}}}{C_{\text{ГЛЮК}}^{\text{нач}} - C_{\text{ГЛЮК}}^{\text{тек}}} \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{ГЛЮК}}^{\text{нач}}$ – начальная концентрация глюкозы в реакционной среде, моль/л;
 $C_{\text{ГЛЮК}}^{\text{тек}}$ – текущая концентрация глюкозы, моль/л; $C_{\text{сорб}}^{\text{тек}}$ – текущая концентрация сорбита, моль/л.

В ходе проведения экспериментов было определено влияние количества активного металла в катализаторе, среднего размера частиц катализатора, скорости перемешивания, концентрации глюкозы и катализатора, давления водорода на скорость образования D-сорбита. В результате исследования кинетики трансформации D-глюкозы в D-сорбит

установлено, что оптимальные условия для достижения наиболее высокого выхода D-сорбита составляют: температура 140 °С, парциальное давление водорода 60 атмосфер, начальная концентрация катализатора 0,068 г/мл, начальная концентрация глюкозы 0,165 моль/л, скорость перемешивания 150 об/мин, средний диаметр фракции 70 мкм, концентрация металла в катализаторе 25 %.

Библиографический список

1. Гидрирование D-маннозы до D-маннита с использованием катализатора Ru/СПС MN100 / М.Е. Григорьев, М.Б. Лебедева, О.В. Манаенков, В.Ю. Долуда, А.Е. Филатова, В.Г. Матвеева // Бюллетень науки и практики. 2017. Т. 25. № 12. С. 118–124.

2. Гидрирование D-мальтозы с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора. Математическое моделирование процесса / М.Е. Григорьев, У.Р. Ахметзянова, М.Б. Лебедева, В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, Д.Ю. Мурзин // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2015. № 3. С. 95–101.

KINETIC FEATURES OF D-GLUCOSE HYDROGENATION ON A NICKEL-CONTAINING HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE

Brovko R.V.

***Abstract.** The article discusses the production of polyhydric alcohols, including the use of highly effective and selective catalysts. A method for the synthesis of nickel-containing hypercrosslinked polystyrene are presented, the results of testing the catalytic system in the reaction of the transformation of D-glucose into D-sorbitol are presented. Peculiarities of the effect of nickel modification of cross-linked polystyrene MN100 on the kinetic features of the formation of monosaccharides are given.*

***Keywords:** hypercrosslinked polystyrene, D-glucose, monosaccharides, transformation, catalysis.*

Об авторе:

Бровко Роман Викторович – магистрант кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: RomanVictorovich69@mail.ru

Научный руководитель – Лакина Наталия Валерьевна, к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Brovko Roman Victorovich – undergraduate of the Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: RomanVictorovich69@mail.ru

Research manager – Lakina Natalia Valerievna, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver.

УДК 624.07

РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ АНКЕРНЫХ СИСТЕМ ПРИ РЕКОНСТРУКЦИИ ЗДАНИЯ

Гончаров Д.Н., Москвина Ю.Н.

© Гончаров Д.Н., Москвина Ю.Н., 2020

Аннотация. В данной статье раскрывается понятие химических анкерных систем. Рассматриваются результаты испытаний в реальных условиях.

Ключевые слова: химический анкер, сравнение, оптимизация затрат.

Впервые массово химические анкеры начали применяться в горнодобывающей промышленности, так как возникла проблема поиска быстрого и надежного крепления для поддерживающих конструкций горных выработок.

В строительстве данные анкеры используют по другому назначению в зависимости от структуры базового материала, который должен воспринимать нагрузку от оборудования, конструкций и т.п. Такие материалы, как пустотелые кирпич и бетон, ракушечник, бетон с трещинами не обладают достаточными физико-механическими характеристиками для восприятия нагрузок. В ряде случаев даже при качественном базовом материале необходимо передавать большую нагрузку, которую не могут воспринять традиционные анкерные системы. В таком случае единственным техническим решением является химический, или, как его еще называют, «клеевой» анкер [см. библиографический список].

Принципиальное отличие от традиционных видов крепления заключается в том, что пространство между базовым материалом и, например, болтом или шпилькой заполняется специальным твердеющим составом. Химический анкер представляет собой картридж или ампулу, содержащий в составе синтетические и искусственные смолы, отвердитель, кварцевый песок, цемент. После твердения данной смеси образуется максимально надежное сцепление с базовым материалом.

Преимущества химических анкеров:
широкая сфера базовых материалов;

высокая несущая способность, в том числе и при динамических нагрузках;

отсутствие растягивающего напряжения в бетонном основании;

коэффициент теплового расширения находится в том же диапазоне, что и материалов основания. Это исключает возникновение внутренних напряжений в конструкции при перепадах температуры;

устойчивость к внешним атмосферным и химическим процессам;

простота монтажа;

возможность установки при малом краевом расстоянии;

Недостатки химических анкеров:

относительно длительный срок для достижения полной готовности к восприятию нагрузки;

небольшой срок годности и время хранения открытого состава;

высокая цена.

Химические анкерные системы подразделяются на две группы:

1) инъекционные анкеры. Состав вводится в подготовленное отверстие специальным пистолетом для двухкомпонентной смеси, с контролем количества введенной смеси, после чего вставляется сам анкер;

2) ампульные анкеры. Ампула закладывается в просверленное и очищенное отверстие, затем при введении шпильки она разрушается, обеспечивая равномерное перемешивание состава.

Одна емкость расходуется на одно отверстие, следовательно, контролировать количество введенной смеси не нужно.

Для оптимизации затрат при реконструкции объекта были проведены сравнительные испытания анкерных систем.

Объект представляет собой существующую монолитную фундаментную плиту, на которой предполагается возвести бетонные монолитные стены высотой 5 м, толщиной 500 мм. Для того чтобы связать арматурные каркасы будущих стен с плитой, необходимо выполнить арматурные выпуски из фундамента путем клеивания их с помощью химического состава в монолитную плиту.

Испытания проводились с помощью гидравлического домкрата усилием до 17 т. Базовый материал – монолитная фундаментная плита, В25. Вклеиваемые анкеры – арматура А500С Ø 16 мм. Проектный вариант химического состава – HIT-RE 500 V3, с глубиной анкеровки 320 мм.

Проектное решение было поставлено под сомнение, так как после консультации с производителем химических анкеров и произведенного расчета стало ясно, что в проекте заложен излишний коэффициент запаса.

По данным расчета более бюджетный состав HIT-RE 100 позволял выдержать проектное усилие на вырыв вклеенной арматуры на глубине анкеровки, равной 210 мм. Необходимо было проверить данный расчет, так как плита могла иметь неоднородную структуру. Для испытаний ис-

пользовали оба состава на проектной глубине анкеровки, равной 320 мм, а также на расчетной глубине анкеровки, равной 210 мм.

Для исключения неточностей и возможной неоднородности базового материала клеивание производилось в разных местах фундаментной плиты – по 5 шт. арматурных выпусков для каждого клеевого состава и глубины анкеровки. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты испытаний

№ серии образцов	Клеевой состав	Кол-во образцов, шт.	Глубина анкеровки, мм	Среднее усилие при разрыве арматуры, т
1	НIT-RE 100	5	210	13,1
2	НIT-RE 500 V3	5	210	16,3
3	НIT-RE 100	5	320	> 17
4	НIT-RE 500 V3	5	320	> 17

Примечание. Домкрат рассчитан на усилие не более 17 т, поэтому продолжить испытание серии образцов № 3 и 4 не удалось.

По результатам сравнения клеевых анкерных систем были получены следующие результаты. При использовании химического состава НIT-RE 100 при расчетной глубине анкеровки, равной 210 мм, происходит разрыв по стержню арматуры на усилия порядка 13 т, что соответствует проектным усилиям. Оставшиеся арматурные выпуски также были испытаны, во всех случаях разрыв происходил по стержню, но при большем усилии. Результаты оптимизации затрат приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2

Сравнение расхода химического состава при проектной и расчетной глубинах анкеровки

№ п/п	Глубина анкеровки, мм	Расход на один выпуск, мл	Разница, %
1	210	72	33,9
2	320	109	

Таблица 3

Сравнение стоимости проектного и расчетного вариантов химического состава

№ п/п	Клеевой состав	Стоимость одной упаковки, руб.	Разница, %
1	НIT-RE 100	2 935	36,1
2	НIT-RE 500 V3	4 595,9	

Таким образом, получен двойной экономический эффект, связанный как с возможностью применения более дешевого клеевого состава, так и с экономией последнего в связи с уменьшением проектной глубины анкеровки.

Оптимизация затрат составляет порядка 33,9 % за счет экономии количества состава, 36,1 % – за счет удешевления состава.

Библиографический список

Химический или жидкий анкер – способ применения и особенности использования. URL: <https://www.rmnt.ru/> (дата обращения: 14.12.2019).

RESULTS OF COMPARISON OF CHEMICAL ANCHOR SYSTEMS IN THE RECONSTRUCTION OF THE BUILDING

Goncharov D.N., Moskvina Yu.N.

***Abstract.** This article describes the concept of chemical anchor systems. The results of comparison of chemical anchor systems in real reconstruction conditions are considered.*

***Keywords:** chemical anchor, comparison, economic benefit.*

Об авторах:

Гончаров Дмитрий Николаевич – магистрант кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: borok1996@mail.ru

Научный руководитель – Москвина Юлия Николаевна, к. т. н., доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the authors:

Goncharov Dmitry Nikolaevich – undergraduate of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver. E-mail: borok1996@mail.ru

Research manager – Moskvina Yulia Nikolaevna, Ph.D., Associate Professor of the Department of Constructions and Structures, Tver State Technical University, Tver.

**ПРИМЕНЕНИЕ МОНО-
И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В РЕАКЦИИ
КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ**

Гончарова А.А., Ущাপовский В.И.

© Гончарова А.А., Ущাপовский В.И., 2020

***Аннотация.** Реакция кросс-сочетания Сузуки является одним из наиболее распространенных способов получения биариллов, которые, в свою очередь, являются полупродуктами в синтезе фармацевтических препаратов, полимеров и лигандов. Целью данной работы является изучение возможности применения моно- (Pd) и биметаллических (Pd-Co, Pd-Ni) катализаторов на основе сверхсшитого полистирола, полученных гидротермальным осаждением солей металлов, в реакции Сузуки. Показано, что монометаллические образцы обладают большей активностью по сравнению с биметаллическими.*

***Ключевые слова:** кросс-сочетание Сузуки, моно- и биметаллические катализаторы, сверхсшитый полистирол.*

Катализируемая палладием реакция сочетания арилгалидов с арилбороновыми кислотами, называемая реакцией Сузуки, традиционно протекает в мягких условиях в присутствии катализатора и основания, характеризуется низкой токсичностью реагентов для окружающей среды и высокой селективностью кросс-сочетания [1, 2]. С помощью реакции Сузуки синтезируют такие лекарственные вещества, как динемидин, оксимидин, гимноцин, галенахинон (данная группа веществ обладает антираковой активностью), драгмацидин (являются противовирусными препаратами), флурбипрофен, фенбуфен (нестероидные противовоспалительные препараты) и многие другие. Данные лекарственные вещества обладают сильно выраженным фармакологическим действием, которое редко встречается в природе [3].

В рамках данного исследования в реакции Сузуки были протестированы моно- и биметаллические катализаторы на основе сверхсшитого полистирола (СПС) марки MN270, синтезированные гидротермальным осаждением солей металлов в порах полимерной матрицы в среде перегретой воды в реакторе высокого давления Parr-4307 (Parr Instrument, США). Для монометаллических образцов присвоены следующие условные обозначения: Pd/СПС-1 (прекурсор $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, содержание Pd по данным элементного анализа 0,3 %) и Pd/СПС-2 (прекурсор $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, содержание Pd 1 %). Также были исследованы биметаллические катализаторы:

Pd-Ni/СПС (прекурсоры $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, содержание металлов: 0,4 % Ni; 1,3 % Pd) и Pd-Co/СПС (прекурсоры $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, содержание металлов по данным элементного анализа: 0,7 % Co; 0,9 % Pd).

В качестве модельной реакции для проверки активности катализаторов была выбрана реакция между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенолборонной кислотой (1,5 ммоль) с применением в качестве основания NaOH (1,5 ммоль). Условия реакции: 0,05 г катализатора, растворитель – 50 мл смеси этанол/вода (4:1), температура – 60 °С, перемешивание с помощью магнитной мешалки – 900 об/мин. Перед началом реакции в реактор помещали исходные вещества и по истечении 60 мин отбирали «нулевую» пробу для подтверждения того, что реакция кросс-сочетания не идет без катализатора. В ходе реакции проводился отбор проб для определения конверсии 4-броманизола. Продолжительность реакции составляла 60 мин. Анализ проб катализата осуществлялся методом газовой хромато-масс-спектрометрии с применением газового хроматографа масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Результаты тестирования катализаторов представлены в таблице.

Результаты тестирования моно- и биметаллических катализаторов в реакции Сузуки

Катализатор	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Приведенная скорость, моль(4-броманизола)//(моль(Pd)·мин)
Pd/СПС-1	22	97	2,6
Pd/СПС-2	53	97	1,9
Pd-Ni/СПС	47	95	1,3
Pd-Co/СПС	18	97	0,7

В результате тестирования было обнаружено, что наибольшей активностью обладает катализатор Pd/СПС-1, синтезированный с использованием ацетата палладия в качестве прекурсора. В целом, принимая во внимание результаты тестирования, следует отметить, что для более успешного протекания реакции Сузуки следует использовать монометаллические катализаторы, которые обеспечивают более высокую конверсию 4-броманизола по сравнению с биметаллическими образцами. Относительно низкая активность биметаллических систем может быть связана с блокированием металлом-модификатором доступа исходных веществ к каталитически активному палладию.

Библиографический список

1. Хайбулова Т.Ш. Орто-эффект в металлокатализируемых реакциях функционализации арилгалогенидов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. СПб., 2016. 115 с.
2. Phan N.T.S., Brown D.H., Styring P. A polymer-supported salen-type palladium complex as a catalyst for the Suzuki – Miyaura cross-coupling reaction // Tetrahedron Letters. 2004. V. 45. P. 7915–7919.
3. Suzuki cross coupling reaction – a review / S.S. Gujral [et al.] // Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences. 2012. V. 2. P. 351–367.

APPLICATION OF MONO- AND BIMETALLIC CATALYSTS BASED ON HYPER-CROSSLINKED POLYSTYRENE IN THE REACTION OF SUZUKI CROSS-COUPLING

Goncharova A.A., Ushchapovsky V.I.

Abstract. Suzuki reaction is one of the most widely used methods of biaryl production, which are intermediates in the synthesis of pharmaceuticals, polymers and ligands. This work is aimed to study of mono- (Pd) and bimetallic (Pd-Co, Pd-Ni) catalysts based on hyper-crosslinked polystyrene, obtained by hydrothermal deposition of metal salts, in Suzuki reaction. Monometallic samples were shown to be more active compared to bimetallic ones.

Keywords: Suzuki cross-coupling, mono- and bimetallic catalysts, hyper-crosslinked polystyrene.

Об авторах:

Гончарова Агата Анатольевна – бакалавр кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: AgataGoncharova1999@yandex.ru

Ущачовский Валентин Игоревич – бакалавр кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: valentine.space@yandex.ru

Научный руководитель – Никошвили Линда Жановна, к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии, стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the authors:

Goncharova Agata Anatolievna – bachelor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: AgataGoncharova1999@yandex.ru

Ushchapovsky Valentin Igorevich – bachelor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: valentine.space@yandex.ru

Research manager – Nikoshvili Linda Zhanovna, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver.

УДК 544.478

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ 3 % Pt/MN270 В ЖИДКОФАЗНОМ СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ НАФТАЛИНА

Еремченкова Н.Э.

© Еремченкова Н.Э., 2020

***Аннотация.** Работа посвящена изучению процесса жидкофазного гидрирования нафталина в присутствии каталитической системы 3 % Pt/MN270. Показано, что выбранная каталитическая система проявляет высокую активность и селективность по тетралину (до 97 %). Исследована стабильность системы 3 % Pt/MN270 в повторных циклах с применением методов ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.*

***Ключевые слова:** катализатор, платина, сверхсшитый полистирол, гидрирование нафталина, стабильность.*

Реакции гидрирования ароматических соединений находят широкое применение в химической промышленности. Продукты восстановления применяют для получения растворителей, синтетических смол, поверхностно-активных веществ, моторных топлив, технических смазок, красителей, моющих веществ, средств защиты растений [1].

Изучение гидрирования ароматических углеводородов на катализаторах, содержащих металлы платиновой группы, стабилизированные в матрице сверхсшитого полистирола (СПС) MN270, показывает перспективность применения этих систем в реакциях жидкофазного гидрирования ароматических соединений. Разработка катализаторов, обладающих повышенной активностью и селективностью, позволит в промышленном масштабе сократить стадии производства, увеличить выход продукта и повысить экологическую безопасность [2].

В рамках данной работы исследованы каталитические свойства системы 3 % Pt/MN270, предварительно восстановленной в токе водорода (температура 300 °С, скорость потока водорода 100 мл/мин, продолжительность восстановления 3 ч), в реакции селективного гидрирования нафталина до тетралина.

Синтез тетралина производился в предварительно промытом растворителем и высушенном реакторе-автоклаве. В реактор помещали предварительно восстановленный катализатор 3 % Pt/MN270 (0,1000 г), затем добавляли заранее рассчитанное количество субстрата гидрирования (нафталин) и 40 мл растворителя (гексан). После этого в реактор помещали магнитную мешалку и герметизировали его. Перед началом эксперимента реактор несколько раз продували азотом, задавали скорость перемешивания, устанавливали температуру 250 °С и нагревали в атмосфере азота под давлением 3 МПа. После достижения установленной температуры отбирали нулевую пробу, заменяли атмосферу азота водородом и устанавливали рабочее давление (5 МПа).

После начала гидрирования нафталина отбирали пробы через определенные промежутки времени. Катализат анализировали методом газовой хроматомасс-спектрометрии (Shimadzu GCMS-QP2010S).

Скорость реакции при 20 % конверсии нафталина в трех последовательных каталитических циклах, а также селективность по тетралину представлены в таблице.

Влияние повторного использования на приведенную скорость и селективность катализатора 3 % Pt/MN270 в реакции гидрирования нафталина до тетралина

№ цикла	$W_{20\%}$, моль(нафталина)/(моль(Pt)·мин)	S, %
1	2,2	97
2	2,6	92
3	3,8	90

Из таблицы видно, что от цикла к циклу наблюдается возрастание приведенной скорости реакции и уменьшение селективности по тетралину от 97 до 90 %, что может быть связано с повышенной адсорбцией побочного продукта (декалина) в СПС по сравнению с исходным субстратом и целевым продуктом (тетралином).

Для выявления стабильности каталитической системы и адсорбции исходного вещества и продукта в ходе реакции был проведен анализ исходной, восстановленной каталитической системы и каталитической системы, взятой после однократного использования (первый цикл), методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (рис. 1). Для исходной и восстановленной каталитических систем характерны полосы поглощения: 3 080–3 030 см⁻¹ (валентные колебания С-Н связи ароматических колец); 1 625–1 575 см⁻¹ (валентные С-С колебания ароматических колец); 2 000–1 650 см⁻¹ (составные колебания ароматических колец). Полосы поглощения при 3 000–2 840 см⁻¹ относятся к валентным С-Н колебаниям алкановой части полимерной матрицы, полосы поглощения в диапазоне

1 470–700 cm^{-1} относятся к деформационным (крутильным, веерным, маятниковым) колебаниям CH_2 - и CH_3 -групп. Полоса поглощения около 3 600 cm^{-1} относится к колебаниям OH -групп полимера и воды, не образовавшей водородные связи.

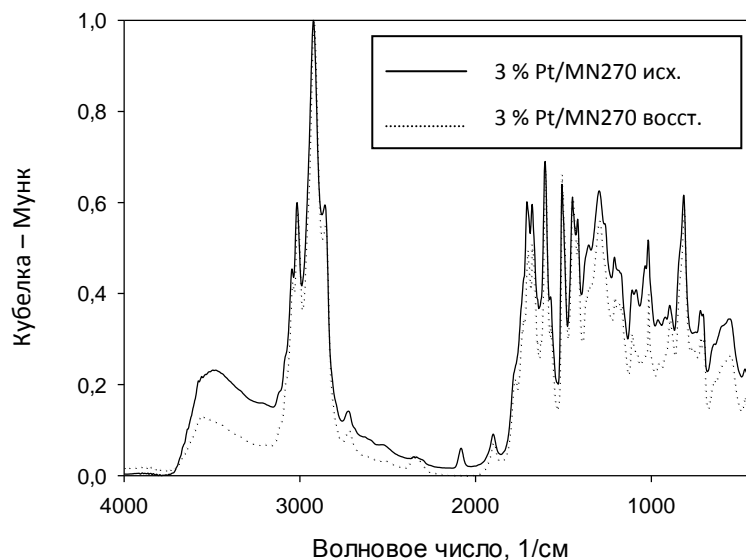


Рис. 1. Сравнение ИК-спектров исходной и восстановленной каталитической системы 3 % Pt/MN270

Для восстановленного катализатора характерно уменьшение интенсивности полос в районе 3 200–3 600 cm^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям $-\text{OH}$ в составе карбоксильных групп, и уменьшение пика 1 760 cm^{-1} , который согласуется с валентными колебаниями $> \text{C}=\text{O}$ в составе карбоксильных групп, что соответствует снижению содержания карбоксильных групп.

На рис. 2 представлены ИК-спектры каталитической системы 3 % Pt/MN270, полученные в ходе исследования стабильности при повторном использовании. Анализ ИК-спектров диффузного отражения катализатора показывает, что спектры каталитических систем с первого по третий каталитический цикл практически полностью совпадают, что говорит о стабильности полимерной матрицы СПС. Увеличение интенсивности полос в области 3 000–3 100 cm^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ связи бензольного кольца); 1 450–1 525 cm^{-1} (соответствуют конденсированным ароматическим кольцам); 1 360–1 440 cm^{-1} (соответствуют колебаниям циклоалканов), вероятно, свидетельствует об адсорбции субстрата (нафталина) и продуктов реакции (тетралина, декалина) в СПС.

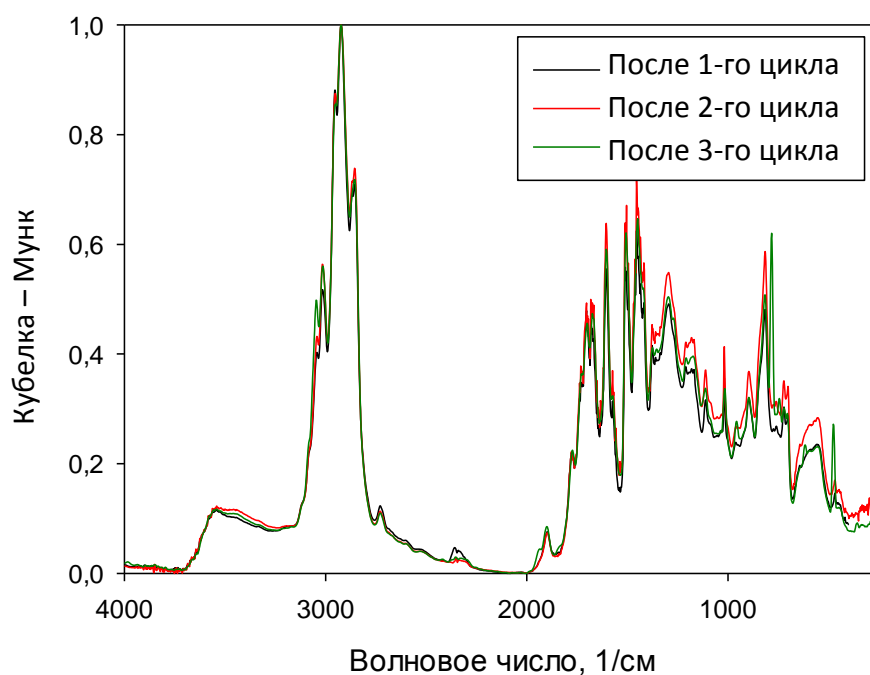


Рис. 2. Сравнение ИК-спектров каталитической системы 3 % Pt/MN270, полученных в процессе исследования ее стабильности при повторном использовании

Для установления элементного состава поверхности исходной восстановленной каталитической системы и каталитической системы, взятой после повторных циклов, образцы были проанализированы методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Было показано, что от цикла к циклу доля металлической платины на поверхности возрастает, что объясняет увеличение активности катализатора.

Библиографический список

1. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1971. 352 с.
2. Наноразмерные катализаторы в тонком органическом синтезе – основа для разработки инновационных технологий в фармацевтической отрасли / П.М. Валецкий, М.Г. Сульман, Л.М. Бронштейн, Э.М. Сульман, А.И. Сидоров, В.Г. Матвеева // Российские нанотехнологии. 2009. № 9–10. Т. 4. С. 94–108.

INVESTIGATION OF STABILITY OF 3 % Pt/MN270 CATALYTIC SYSTEM IN LIQUID-PHASE SELECTIVE HYDROGENATION OF NAPHTHALENE

Eremchenkova N.E.

***Abstract.** The article is devoted to the process of liquid-phase hydrogenation of naphthalene in the presence of catalytic system 3 % Pt/MN270. Chosen catalytic system was shown to be highly active and selective (up to 97 %) with respect to tetraline. The stability of the system 3 % Pt/MN270 in repeated cycles was studied by IR spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.*

***Keywords:** catalyst, platinum, hyper-crosslinked polystyrene, hydrogenation of naphthalene, stability.*

Об авторе:

Еремченкова Наталья Эдуардовна – магистрант кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: eeeg2013@ya.ru

Научные руководители – Никошвили Линда Жановна, к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь; Быков Алексей Владимирович, к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Eremchenkova Natalia Eduardovna – undergraduate of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: eeeg2013@ya.ru

Research managers – Nikoshvili Linda Zhanovna, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver; Bykov Alexey Vladimirovich, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНОЛА ДО ЦИКЛОГЕКСАНОНА

Зайковская А.О.

© Зайковская А.О., 2020

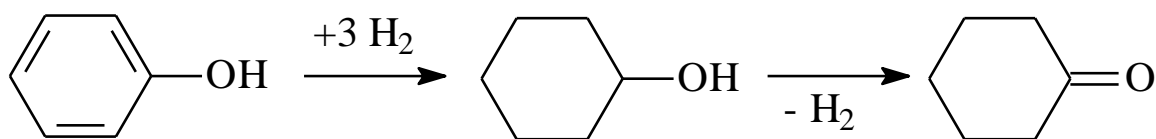
Аннотация. В работе проанализированы способы получения циклогексанона (окисление циклогексана и гидрирование фенола), рассмотрены преимущества и недостатки существующих промышленных методик. Показана возможность одностадийного гидрирования фенола до циклогексанона с использованием катализатора на основе сверхсшитого полистирола.

Ключевые слова: фенол, циклогексанон, гидрирование.

Циклогексанон – является промышленно важным полупродуктом производства множества химических соединений, таких как капролактамы, нейлон и адипиновая кислота [1, 2].

В промышленных условиях циклогексанон получают путем окисления циклогексана [3]. Однако окисление циклогексана до циклогексанона приводит к образованию большого количества побочных продуктов реакции, низкому выходу циклогексанона, а также требует высокой температуры проведения процесса.

Альтернативным путем получения циклогексанона является селективное гидрирование фенола [4]. Гидрирование фенола может быть достигнуто двумя различными маршрутами. Первый маршрут подразумевает под собой двухстадийный процесс (рисунок), в котором продуктом реакции является циклогексанол, который затем подвергается дегидрированию до циклогексанона. Второй маршрут – прямое гидрирование фенола в циклогексанон. Одностадийный процесс является более экономически и энергоэффективным, а также требует более низких эксплуатационных расходов без трудного разделения азеотропов циклогексанон-фенол и циклогексанол-фенол [5]. Однако достижение высокой селективности по циклогексанону (> 90 %) при высокой конверсии фенола (> 80 %) и удовлетворительной скорости реакции остается сложной задачей, поскольку циклогексанон легко гидрируется до циклогексанола [6].



Двухстадийное гидрирование фенола

Чтобы решить эту проблему, необходима разработка эффективных катализаторов. На сегодняшний день для реакций гидрирования фенола широко используются нанесенные наночастицы металлов, поскольку взаимодействие между носителями и металлами обеспечивает стабильность и улучшает каталитические свойства [7, 8]. Для реакции гидрирования фенола до циклогексанона используются катализаторы на основе Pd [9], Pt [10], Rh [11] и Ni [12]. Исследования показали, что Pd является наиболее активным металлом гидрирования фенола. В газофазном гидрировании фенола обычно применяют такие катализаторы, как Pd/Al₂O₃ и Pd/MgO. Однако Pd/Al₂O₃ легко дезактивируется отложениями кокса в условиях промышленного производства, а MgO непригоден ввиду его неудовлетворительных механических характеристик [13]. Необходимо отметить, что газофазное гидрирование фенола протекает в жестких условиях (температура 150–300 °C) [12, 14].

Таким образом, настоящее исследование будет сосредоточено на жидкофазном гидрировании, учитывая его низкую стоимость и небольшие энергозатраты, а также более мягкие условия протекания реакции. Целью данной работы является исследование возможности использования катализаторов на основе сверхсшитого полистирола в реакции селективного гидрирования фенола до циклогексанона.

Библиографический список

1. Van de Vyver S., Leshkov Y.R. Emerging catalytic processes for the production of adipic acid // *Catal. Sci. Technol.* 2013. № 3. P. 1465–1479.
2. Dahlhoff G., Niederer J.P.M., Hoelderich W.F. ϵ -Caprolactam: new by-product free synthesis routes // *Catal. Rev.* 2001. № 43. P. 381–441.
3. Boron- and Fluorine-Containing Mesoporous Carbon Nitride Polymers: Metal-Free Catalysts for Cyclohexane Oxidation / Y. Wang [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010. № 49. P. 3356–3359.
4. Zhong J., Chen J., Chen L. Selective hydrogenation of phenol and related derivatives // *Catal. Sci. Technol.* 2014. № 4. P. 3555–3569.
5. Phenol hydrogenation over palladium supported on magnesia: Relationship between catalyst structure and performance / N. Mahata [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. № 3. P. 2712–2719.
6. Matos J., Corma A. Selective phenol hydrogenation in aqueous phase on Pd-based catalysts supported on hybrid TiO₂-carbon materials // *Appl. Catal., A.* 2011. № 404. P. 103–112.
7. Zhou H., Chen X., Wang J. CO oxidation over supported Pt clusters at different CO coverage // *Int. J. Quantum Chem.* 2016. № 116. P. 939–944.
8. Effect of graphene with nanopores on metal clusters / H. Zhou [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. № 17. P. 24420–24426.
9. Selectivity tailoring of Pd/CNTs in phenol hydrogenation by surface modification: Role of CO oxygen species / T.Y. Xu [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* 2015. № 324. P. 634–639.

10. Pt nanoparticles entrapped in titanate nanotubes (TNT) for phenol hydrogenation: the confinement effect of TNT / X. Yang [et al.] // Chem. Commun. 2014. № 50. P. 2794–2796.

11. Raney Ni-Al alloy mediated hydrodehalogenation and aromatic ring hydrogenation of halogenated phenols in aqueous medium / G.B. Liu [et al.] // J. Chem. Res. 2009. № 2009. P. 342–344.

12. The application of $\{(DMF)_{10}Yb_2[TM(CN)_4]_3\}_\infty$ (TM = Ni, Pd) supported on silica to promote gas phase phenol hydrogenation / S.G. Shore [et al.] // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. № 212. P. 291–300.

13. Park C., Keane M.A. Catalyst support effects: gas-phase hydrogenation of phenol over palladium // J. Colloid Interface Sci. 2003. № 266. P. 183–194.

14. Catalytic ring hydrogenation of phenol under supercritical carbon dioxide / C.V. Rode [et al.] // Chem. Commun. 2003. № 15. P. 1960–1961.

CATALYTIC HYDROGENATION OF PHENOL TO CYCLOHEXANONE

Zaykovskaya A.O.

Abstract. *In this work the methods for cyclohexanone production, which are as follows – the oxidation of cyclohexane and hydrogenation of phenol, were analyzed. The advantages and disadvantages of existing industrial methods were studied. The possibility of one-stage hydrogenation of phenol to cyclohexanone using a catalyst based on hypercrosslinked polystyrene was shown.*

Keywords: *phenol, cyclohexanone, hydrogenation.*

Об авторе:

Зайковская Анна Олеговна – аспирант регионального технологического центра, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь. E-mail: z_ao@icloud.com

Научный руководитель – Никошвили Линда Жановна, к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии, стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Zaykovskaya Anna Olegovna – graduate student of the Regional Technological Center, Tver State University, Tver. E-mail: z_ao@icloud.com

Research manager – Nikoshvili Linda Zhanovna, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver.

ЭКСТРАКЦИЯ МЕЛАНИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПЛОДОВОЙ ОБОЛОЧКИ HELIANTHUS ANNUUS В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

Засухина М.Д., Прутенская Е.А.

© Засухина М.Д., Прутенская Е.А., 2020

***Аннотация.** В исследовании для экстракции меланиновых веществ был использован отход маслоэкстракционного производства – лузга подсолнечника. Выделение пигментов проводилось с помощью ультразвуковой установки при различной температуре. Было выявлено, что оптимальные условия для экстракции пигментов: температура – 60 °С, соотношение твердое тело / растворитель – 1:40. Также было обнаружено, что ультразвук является разрушающим фактором лигноцеллюлозного материала. Таким образом, в статье продемонстрирован способ выделения фармацевтически чистого меланина, а также указано потенциальное использование ультразвукового щелочного гидролиза при деградации отходов маслоэкстракционного производства.*

***Ключевые слова:** меланиновые вещества, природные пигменты, ультразвуковое воздействие, лигноцеллюлозный комплекс.*

Введение

Меланиновые пигменты представляют собой природные чернокоричневые полимеры с высоким молекулярным весом. Они были выделены из животных, а также из растений, грибов и бактерий. Меланиновые вещества, полученные из различных источников, имеют одинаковые характеристики, такие как растворимость и оптическое поглощение. Они играют важную роль в защите организма от воздействия ультрафиолетового излучения, ионизирующего излучения, ионов тяжелых металлов, низких или высоких температур. Меланиновые вещества показали широкие перспективы применения в пищевой промышленности, фармакологии, косметической промышленности [1].

Наиболее перспективным сырьем для получения меланиновых веществ является лузга подсолнечника, это обусловлено образованием данного отхода внушительных объемов каждый год, а также высоким содержанием меланина в данном сырье.

Целью работы является изучение влияния ультразвуковой обработки на выход меланиновых веществ из лузги подсолнечника.

Объекты и методы исследования

Эксперименты выполнены в ультразвуковой ванне ElmasonicS 15H, представляющей собой настольную установку. Измельченное сырье помещали в установку и проводили экстракцию меланиновых веществ раствором 0,1 н гидроксида натрия в соотношении лузга/экстрагент, равном 1:40 при различной температуре.

После ультразвуковой экстракции отделяли полученный экстракт от жмыха путем фильтрования на сетчатом фильтре. Отфильтрованный раствор пропускали через нутч-фильтр для удаления неотделенных взвешенных частиц. Далее фильтрат подвергали осаждению, для чего к нему добавляли концентрированную соляную кислоту. Меланины выпадали в осадок в виде хлопьев бурого цвета.

Отделение осадка от раствора осуществляли путем центрифугирования. Затем полученный осадок промывали и лиофильно сушили.

Определение содержания целлюлозы проводили по методу Кюршнера, легкогидролизуемых полисахаридов в соответствии со стандартными методиками [2] Расчеты веществ производились без учета выделенных меланинов.

Результаты и их обсуждение

Использование ультразвука позволяет уменьшить время экстракции меланиновых веществ. В качестве экстрагирующего вещества для процесса был выбран раствор гидроксида натрия. При воздействии ультразвука в щелочной среде на растительный материал происходит микрорасслоение ткани и увеличение поглощения растворителя, что приводит к усилению эффекта кавитации, в результате происходит разрушение клеточной стенки и высвобождение меланиновых веществ.

Результаты извлечения меланиновых веществ из лузги подсолнечника 0,1 н раствором гидроксида натрия представлена на рис. 1.

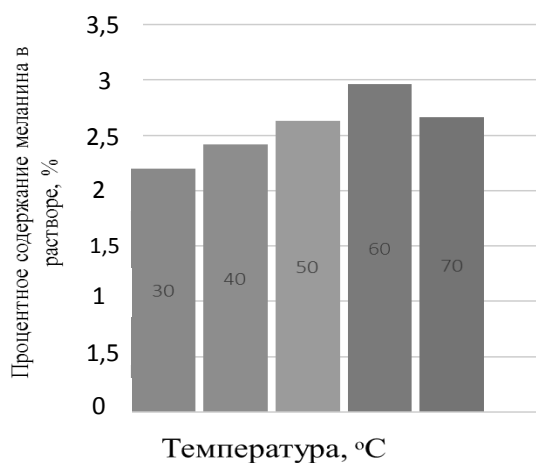


Рис. 1. Влияние температуры на выход меланиновых веществ из лузги подсолнечника 0,1 н раствором гидроксида натрия

Анализ полученных данных экстракции показал, что при температуре 60 °С извлекается наибольшее количество меланина. Соотношение времени к температуре экстракции в ультразвуковой ванне подбиралось экспериментально [3]. В этом эксперименте продолжительность воздействия ультразвука составила 15 мин. Выход меланиновых веществ – 3 % по отношению к лузге подсолнечника. Количество полученного меланина является минимальным по сравнению с другими нашими результатами [3], потому что в эксперименте отсутствовало интенсивное перемешивание среды.

Ввиду того, что в работе для извлечения меланиновых веществ использовалась ультразвуковая установка, было выяснено влияние ультразвука и на лигноцеллюлозный комплекс (рис. 2).

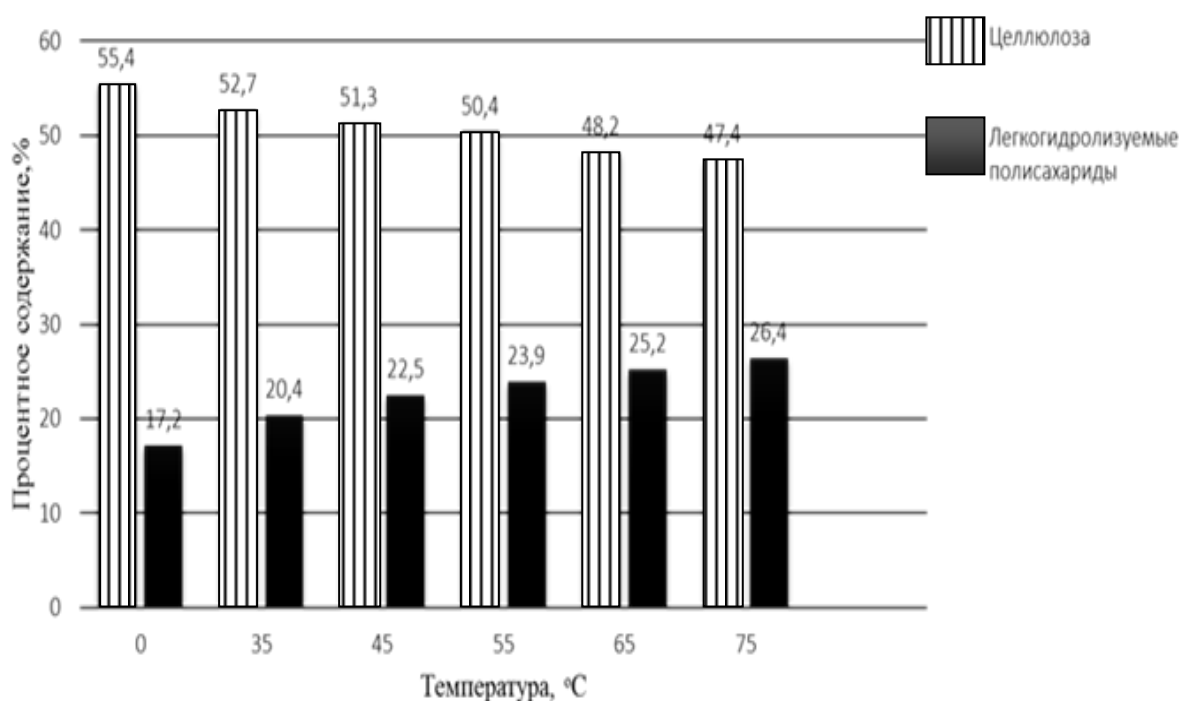


Рис. 2. Зависимость содержания целлюлозы и легкогидролизуемых полисахаридов от температурного фактора при ультразвуковом воздействии

Под влиянием кавитационного поля в щелочной среде происходит разрушение лигноцеллюлозного комплекса. Во время обработки лузги подсолнечника при повышении температуры происходит разрушение целлюлозы, что приводит к увеличению количества редуцирующих веществ в обработанном материале [4]. Однако увеличение процентного содержания полисахаридов непропорционально разрушению целлюлозы. Это может быть связано с тем, что, возможно, под действием ультразвука разрушаются полисахариды, находящиеся в клеточной стенке растений наряду с целлюлозой и лигнином – гемицеллюлозы.

Полученный меланин использовали в качестве стимулятора роста растений. Тест-культурой был лен-долгунец. Всхожесть семян, обработанных раствором меланина, увеличилась на 15 % по сравнению с контролем.

Выводы

Разработанный метод экстрагирования лузги подсолнечника в ультразвуковом поле раствором 0,1 н гидроксида натрия в соотношении лузга/экстрагент 1:40 позволяет получить целевой продукт за более короткое время. Биологическая активность выделенного меланина была проверена на семенах льна-долгунца.

Также на основе полученных данных был зарегистрирован патент RU 2665166 «Способ получения меланиновых веществ из лузги подсолнечника». Регистрационный номер заявки № 2017142514 от 5.12.2017.

Библиографический список

1. Zou Yu, Ma Kun. Screening of *Auricularia auricula* strains for strong production ability of melanin pigments // Food Sci. Technol, Campinas. 2017. № 38 (1). P. 41–44.
2. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская [и др.]. М., 1965. 411 с.
3. Способ получения меланиновых веществ из лузги подсолнечника: пат. 2665166 Рос. Федерация. № 2017142514 / Прутенская Е.А.; заявл. 05.12.2017; опубл. 28.08.2018, Бюл. № 25. 9 с.
4. Прутенская Е.А., Сульман М.Г., Ожимкова Е.В. Влияние ультразвуковой предобработки на состав лигноцеллюлозного материала // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2008. № 3. С. 97–98.

EXTRACTION OF MELANINE SUBSTANCES FROM THE HELIANTHUS ANNUUS FRUIT SHELL IN THE ULTRASONIC FIELD

Zasukhina M.D., Prutenskaya E.A.

***Abstract.** In the study, a waste of oil extraction production - sunflower husk was used to extract melanin substances. Pigment isolation was carried out using an ultrasonic device at various temperatures. It was found that the optimal conditions for the extraction of pigments: temperature 60 °C, the ratio of solid: solvent 1:40. It was also found that ultrasound is a destructive factor in lignocellulosic material. Thus, the article demonstrates a method for the isolation of pharmaceutically pure melanin, and also indicates the potential use of ultrasonic alkaline hydrolysis in the degradation of waste oil extraction production.*

***Keywords:** melanin substances, natural pigments, ultrasonic treatment, lignocellulosic complex.*

Об авторах:

Засухина Мария Дмитриевна – магистрант кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: melnytop@yandex.ru

Прутенская Екатерина Анатольевна – к. б. н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: prutenskaya@mail.ru

About the authors:

Zasukhina Maria Dmitrievna – undergraduate of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: melnytop@yandex.ru

Prutenskaya Ekaterina Anatolievna – Ph.D., associate professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: prutenskaya@mail.ru

УДК 664.14

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБОГАЩЕННЫХ МАРМЕЛАДНО-ПАСТИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Костюченко Ю.А.

© Костюченко Ю.А., 2020

***Аннотация.** В статье рассматривается одна из проблем пищевой промышленности – разработка технологии получения специализированных пищевых продуктов, предназначенных для профилактики заболевания сахарным диабетом. Рассмотрены пути расширения ассортимента группы мармеладо-пастильных изделий за счет обогащения их плодово-ягодными, овощными компонентами и экстрактом стевии в качестве сахарозаменителя.*

***Ключевые слова:** технология, специализированные пищевые продукты, мармеладно-пастильные изделия, диабет.*

Кондитерские изделия являются одними из распространенных и популярных элементов рациона питания жителей Российской Федерации, особенно среди детей, школьников и женщин. Но вместе с тем немалая доля данных изделий отличается низкой биологической активностью, поскольку в их составе наблюдается сравнительно небольшое количество витаминов, макро- и микроэлементов, а также пищевых волокон. Вследствие этого актуальной задачей является разработка рецептур для производства кондитерских изделий с повышенной пищевой ценностью, которые будут выступать в качестве инструмента для нормального раз-

вития и функционирования организма, повышать устойчивость к неблагоприятным факторам окружающей среды, возникновению и развитию заболеваний [1].

Одной из основных приоритетных задач пищевой промышленности в области здорового питания является увеличение производства и расширение ассортимента специализированных пищевых продуктов, оказывающих благотворное влияние на организм человека. На сегодняшний день производство мармеладно-пастильных изделий включает в себя добавление большого количества сахара, синтетических вкусоароматических ингредиентов, консервантов и другого, что делает данные изделия более устойчивыми к факторам окружающей среды, но менее полезными для организма человека.

Неправильное питание и урбанизация жизни являются одними из основных факторов риска развития сахарного диабета. В настоящее время в центральном регионе России наблюдается рост распространенности сахарного диабета. В Тверской области насчитывается около 240 тысяч человек, страдающих от этого заболевания [2].

В связи с этим разработка кондитерских изделий, обогащенных физиологически функциональными ингредиентами, актуальна и направлена на снижение потерь от социально значимого заболевания, а также на повышение качества жизни населения.

Выбор компонентов, входящих в состав мармеладно-пастильных изделий, является определяющим фактором для их производства. Необходимо подбирать ингредиенты с низким гликемическим индексом, оптимальным нутриентным составом, калорийностью, которые сформируют дополнительные функциональные свойства готовых изделий.

В технологии производства специализированных мармеладно-пастильных изделий в качестве сырья предлагается использовать такие ингредиенты, как яблоки, морковь, сливы, груши, черную смородину, кунжут, грецкие орехи, а также овсяные отруби в различных их сочетаниях. Данный выбор обусловлен пищевой ценностью этих компонентов, представленных в таблице.

Пищевая ценность компонентов, входящих в состав мармеладно-пастильных изделий

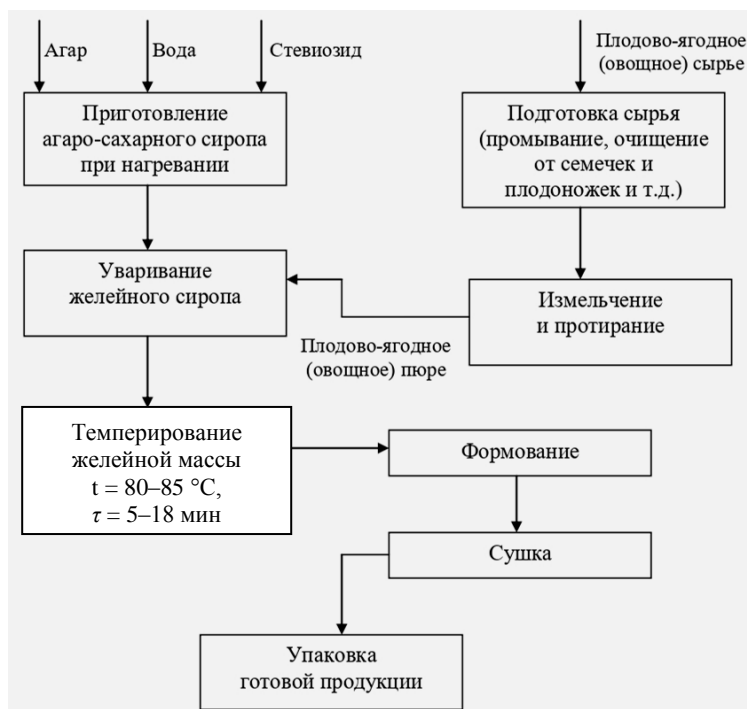
Сырье	Гликемический индекс	Белки/жиры/углеводы на 100 г продукта	Калорийность, ккал	Клетчатка, г
Морковь	35	35	41	2,8
Яблоко	30	0,4	101	2,4
Слива	34	42	46	1,4

Окончание таблицы

1	2	3	4	5
Груша	25	43	57	3,1
Смородина черная	30	9	62	4,8
Кунжут	35	92	631	11,6
Орехи грецкие	15	93	654	6,7
Отруби овсяные	15	90	246	15,4

При создании мармеладно-пастильных продуктов, предназначенных для людей, страдающих сахарным диабетом, при разработке рецептуры необходимо снизить содержание простых сахаров. Полное исключение сахара из изделия приводит к снижению его качества, потому возможно использование сахарозаменителей. Для данной технологии в качестве заменителя сахара был выбран стевизид. Одна из его особенностей – стимулирование секреции инсулина, благодаря чему данный вид сахарозаменителя показан при высоком уровне глюкозы в крови.

Технология получения желейного мармелада повышенной биологической ценности включает в себя стадии, представленные на рисунке.



Структурная схема производства желейного мармелада

Разрабатываемые мармеладно-пастильные изделия содержат в своем составе, помимо большого количества пектина и клетчатки, железо, каль-

ций, магний и другие микроэлементы [3], благодаря этому их можно будет использовать для включения в питание людям с заболеваниями желудочно-кишечного тракта, расстройствами пищеварительной системы и людей, страдающих сахарным диабетом.

Библиографический список

1. Козлова Я.С., Ключко Н.Ю. Исследование по совершенствованию рецептур мармеладо-пастильных изделий // Вестник молодежной науки – 2012: сборник научных статей студентов, аспирантов и молодых ученых. Калининград. 2012. С. 241–245.

2. Сахарный диабет в Российской Федерации: распространенность, заболеваемость, смертность, параметры углеводного обмена и структура сахароснижающей терапии по данным Федерального регистра сахарного диабета, статус 2017 г. / И.И. Дедов [и др.] // Сахарный диабет. 2018. Т. 21. № 3. С. 144–159.

3. Сизова Е.А., Ключко Н.Ю. Исследования по совершенствованию технологии мармелада повышенной биологической ценности // Вестник молодежной науки – 2012: сборник научных статей студентов, аспирантов и молодых ученых. Калининград. 2012. С. 246–249.

PRODUCTION TECHNOLOGY ENRICHED MARMALADE AND PASTILLE PRODUCTS

Kostyuchenko J.A.

***Abstract.** This article discusses one of the problems of the food industry – the development of technology for obtaining specialty foods intended for the prevention of diabetes. The ways of expanding the range of marmalade and pastille products by enriching them with fruit and berry, vegetable components and stevia extract as a sweetener are considered.*

***Keywords:** technology, specialty foods, marmalade and pastille products, diabetes.*

Об авторе:

Костюченко Юлия Алексеевна – магистрант кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: yuli6997@yandex.ru

Научный руководитель – Демиденко Галина Николаевна, к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: xt345@mail.ru

About the author:

Kostyuchenko Julia Alekseevna – undergraduate of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: yuli6997@yandex.ru

Research manager – Demidenko Galina Nikolaevna, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: xt345@mail.ru

УДК 661.162.2

БИОТЕСТИРОВАНИЕ ПОЧВ, ЗАРАЖЕННЫХ ГЛИФОСАТОМ, С ПОМОЩЬЮ *STYLONYCHIA MYTILUS*

Кузьмина А.В., Шувалова Н.Е.

© Кузьмина А.В., Шувалова Н.Е., 2020

Аннотация. В данной статье рассматривается взаимодействие гербицида – глифосата с различными по составу почвами, а также описаны результаты биотестирования грунта с помощью *Styloynchia mytilus*.

Ключевые слова: гербицид, глифосат, токсичность.

Введение

Одним из глобальных последствий развития современных технологий является загрязнение окружающей среды ксенобиотиками. Из наиболее опасных групп выделяются органофосфонаты. Самый известный представитель данной группы – глифосат, который входит в основу многих гербицидов (например, Раундап, Ураган и т.д.).

Производители заявляют о безопасности этого гербицида. Однако независимые исследователи показывают в своих экспериментах, что при контакте с гербицидом или при его употреблении у самцов плодовых мух увеличивается частота летальных мутаций, сцепленных с полом, у человека в лимфоцитах возрастает частота кроссинговера, у мышей повышается количество повреждений хромосом и ДНК в костном мозге [1].

При изучении почвенного покрова после внесения препаратов, содержащих глифосат, было установлено, что не происходит быстрого разложения гербицида. Степень взаимодействия глифосата с почвой различна в зависимости от состава.

На основе литературных данных можно судить о зависимости степени взаимодействия глифосата с грунтом различного состава. Гербицид хорошо растворим в воде, но также имеет способность адсорбироваться на частицах почвы [12].

Период полураспада глифосата в почве в зависимости от типа почв, как было установлено специалистами US EPA, находится в диапазоне от 3 до 130 дней [3]. По другим данным, период полураспада глифосата в почвах составляет от 20 до 100 дней [4].

Возможность связывания глифосата с частицами почвы обусловлена наличием в ней фосфата, который приводит к соединению молекул гербицида со связывающими центрами почвы. В адсорбированном состоянии глифосат практически не проявляет гербицидную активность [5].

Глинистая почва содержит большее количество фосфатов, поэтому глифосат может быстро вымываться водой из песчаных почв или долгое время присутствовать в почвах с высоким содержанием глины.

Объекты и методы исследования

Для исследования были взяты почвы различного состава, механический состав которых определяли по ГОСТ 12536-2014 «Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава» [6]. Обработку почв проводили гербицидом концентрацией 200 мг/кг трехкратным распылением из пульверизатора.

По агрохимическим показателям, образцы представляют собой два типа почвы:

- 1) супесчаная, по гранулометрическому составу представляет собой осадочную горную породу, содержание физической глины 15,8 %;
- 2) содержащая процент глинистых включений 57,2 %, легкоглинистая.

Брали навеску почвы 30 г, растворяли в 30 мл дистиллированной воды при температуре 60 °С в течение часа. Центрифугировали и отбирали для опыта надосадочную жидкость.

Для определения уровня токсичности гербицидов в качестве тест-реакции было выбрано биотестирование на стилонихиях (*Stylonychia mytilus*) при суточной экспозиции инфузорий. Биологический метод исследования является быстрым, удобным и показательным, с возможностью визуального отслеживания влияния различных факторов на простейшие. Культивирование стилонихий (температура, среда, корм), подготовка тест-организмов, обработка посуды проводились согласно ГОСТ 31674-2012 «Корма, комбикорма, кормовое сырье. Методы определения общей токсичности».

Результаты и их обсуждение

Первым этапом работы стало определение сорбционной способности почвы. Песчаную почву обрабатывали раствором глифосата с концентрацией 0,1 мг/мл. Пропускали через колонку по 10 мл раствора 10 раз. Общее содержание глифосата составило 10 мг на 100 мл раствора. Методом ВХЖ было определено, что в почве адсорбируется до 65,4 % вносимого глифосата.

Затем определяли влияние экстракта почвы, обработанного глифосатом.

В лунки микроаквариума вносили инфузории после суток культивирования по 100 мкл. После подсчета клеток в лунки добавляли по 100 мкл супернатанта, в контрольную лунку добавляли 100 мкл дистиллированной

воды. Блок лунок микроаквариума накрывали стеклом для предотвращения испарения. Время экспозиции составляло 2, 6, 24, 72 ч при температуре 22 °С. Исследование при различном времени экспозиции проводили в пятикратной повторности. Контролем служила водная вытяжка каждой из почв, не зараженная токсикантом. Результаты опыта представлены в таблице.

Численность *Stylonychia mytilus* для различной почвы

Лунки	57,2 %	15,8 %	57,2 %	15,8 %	57,2 %	15,8 %	57,2 %	15,8 %
	глины	глины	глины	глины	глины	глины	глины	глины
	2 ч		6 ч		24 ч		72 ч	
Численность <i>Stylonychia mytilus</i> , шт.								
Опыт	4	4	4	4	7	5	10	7
Контроль	7	8	8	10	12	13	22	20

Количество выживших простейших на глинистой почве увеличивается примерно в 2,4 раза, а на песчаной лишь в 2 раза, это объясняется тем, что глинистая почва имеет низкое значение рН, а также содержит большее количество фосфора, чем песчаные почвы.

И так как глифосат достаточно хорошо растворим в воде и в отличие от большинства водорастворимых гербицидных препаратов имеет чрезвычайно высокую способность связываться частицами почвы, в песчаных почвах мобильность глифосата значительно выше, чем в глинистых [5].

Теоретическая минимальная концентрация рабочего раствора глифосата составляет 3,75 г/л, поэтому для исследования взяли концентрацию на 50 % меньше данной и на 50 % больше. Подготавливали почву, затем экстрагировали водой.

В лунки микроаквариума было посажено по 6–9 клеток *Stylonychia mytilus*. Время экспозиции составило 2, 6, 24, 72 ч при температуре 22 °С.

В результате опыта уже через 2 ч *Stylonychia mytilus* все погибли, что говорит о токсичности препарата уже при использовании его с концентрацией в 2 раза меньшей минимальной рабочей, предлагаемой производителями.

Выводы

Биотестирование на инфузориях *Stylonychia mytilus* является быстрым, удобным и показательным методом, с возможностью визуального отслеживания влияния различных факторов на простейшие. Так как естественной средой обитания простейших являются почва и водоемы, куда в результате обработки культур различными путями попадают гербициды, можно визуально представить прямое или косвенное воздействие гербицидов на простейших.

Библиографический список

1. Кокс К. Глифосат («Раундап») // Лесной бюллетень. 2000. № 6. С. 5–10.
2. Franz J.K., Mao M.K., Sikorski J.A. Glyphosate: A Unique Global Herbicide // American Chemical Society. 1997. № 4. P. 65–97.
3. McDowel L.A. Pesticide Fact Handbook: U.S. EPA // Noyes Data Corporation. Park Ridge. 1990. № 2. P. 301–312.
4. Veiga L., Zapata J.M. Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain // The Science of The Total Environment. 2001. № 271. Issue 1–3. P. 135–144.
5. Кузнецова Е.М., Чмиль В.Д. Глифосат: поведение в окружающей среде и уровни остатков // Современные проблемы токсикологии. 2010. № 1. С. 87–94.
6. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М.: Стандартинформ, 2015. 19 с.

BIOTESTING OF SOILS CONTAMINATED BY GLYPHOSATE WITH USE STYLONYCHIA MYTILUS

Kuzmina A.V., Shuvalova N.E.

Abstract. This article discusses the interaction of the combicidal glyphosate with different soils, and also describes the results of soil bioassay using *Stylonychia mytilus*.

Keywords: herbicide, glyphosate, toxicity.

Об авторах:

Кузьмина Анастасия Владимировна – магистрант кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: chaginaanastasia@list.ru

Шувалова Наталья Евгеньевна – аспирант кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: ne.shuvalova@tmvl.ru

Научный руководитель – Прутенская Екатерина Анатольевна, к. б. н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the authors:

Kuzmina Anastasia Vladimirovna – undergraduate of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standartization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: chaginaanastasia@list.ru

Shuvalova Natalia Evgenievna – postgraduate of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standartization, Tver State Technical University, Tver. E-mail:ne.shuvalova@tmvl.ru

Research manager – Prutenskaya Ekaterina Anatolevna, Ph.D., Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver.

УДК 66.097.3 – 039.672

СИНТЕЗ БИОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ПЕРОКСИДАЗЫ КОРНЯ ХРЕНА НА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

Макарова Н.А., Свиридова И.А., Гребенникова О.В.

© Макарова Н.А., Свиридова И.А.,
Гребенникова О.В., 2020

Аннотация. В работе исследован синтез биокаталитических систем на основе иммобилизованной на магнитные частицы пероксидазы корня хрена. Для получения магнитных наночастиц использовали метод соосаждения. В работе исследовались два типа магнитных частиц: необработанных и предварительно обработанных тетраэтоксисиланом. Для всех типов биокатализаторов были рассчитаны основные кинетические параметры K_M и V_m . Для биокатализатора, показавшего наибольшую активность при окислении, было определено оптимальное значение рН.

Ключевые слова: пероксидаза корня хрена, магнитные наночастицы, биокаталитическая система, иммобилизация, катализатор.

В последние несколько десятилетий иммобилизация ферментов широко используется в различных каталитических процессах [1], поскольку является альтернативным подходом в биокатализе. Зачастую иммобилизованные ферменты, помимо хорошей стабильности, способны проявлять высокую активность [2].

Иммобилизация ферментов в или на нерастворимые носители выгодна для практического применения благодаря удобству в обращении, легкости выделения ферментов из реакционной смеси и возможности повторного использования [3].

В настоящее время интерес исследователей к наноразмерным технологиям привел к созданию огромного разнообразия наночастиц с биосовместимыми поверхностями для иммобилизации ферментов. Множество ферментов, используемых в настоящее время в биотехнологии, были ковалентно иммобилизованы на магнитных наночастицах с использованием различных сшивающих агентов [4].

В данной статье были синтезированы биокаталитические системы на основе пероксидазы корня хрена (HRP), ковалентно иммобилизованной на магнитные наночастицы. Последние были синтезированы методом соосаждения. В качестве сшивающего агента использовался глутаровый альдегид. Также было подобрано оптимальное значение pH для процесса окисления 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиозолин-6-сульфокислоты) диаммониевой соли (АБТС) в присутствии синтезированных биокатализаторов.

Методы и методики

Синтез магнитных наночастиц

В данной работе мы использовали метод соосаждения для получения магнитных наночастиц. Кислый раствор смеси солей железа с помощью бюретки добавляли по каплям к раствору NaOH (1,5 М) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Полученный черный осадок Fe₃O₄ отделяли от реакционной среды с помощью неодимового магнита, затем промывали водой до нейтрального значения pH. Затем смесь деспиргировали под ультразвуком (5 мин).

Синтез биокаталитических систем

В работе были синтезированы два биокатализатора на основе иммобилизованной HRP. Первый был синтезирован с использованием 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТС). К полученным наночастицам (0,5 г) добавляли 100 мл этанола, 1 мл воды и 0,2 мл АПТС. Смесь перемешивали в течение 5 ч на магнитной мешалке. Затем раствор промывали несколько раз дистиллированной водой. Модифицированный Fe₃O₄ активировали с помощью глутарового альдегида (ГА). Для этого к полученной суспензии добавляли 20 мл воды и 1 мл ГА. Модифицированный и активированный носитель несколько раз промывали фосфатным буфером (pH 6,0) и затем обрабатывали 20 мл раствора HRP (0,001 г HRP в 20 мл фосфатного буфера (pH 6,0)). Полученный биокатализатор обозначался как Fe₃O₄/АПТС/ГА/HRP.

Второй биокатализатор синтезировался с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС). К полученной смеси наночастиц (0,5 г) при механическом перемешивании добавляли по каплям 1 мл ТЭОС и оставляли на перемешивание в течение 3 ч. После полученный раствор промывали с помощью магнита 5 раз дистиллированной водой и этанолом. Затем носитель модифицировали и активировали с помощью АПТС, ГА и HRP согласно методике, описанной выше. Полученный биокатализатор обозначался как Fe₃O₄/SiO₂/АПТС/ГА/HRP.

Методика проведения кинетических экспериментов

Кинетические эксперименты проводили спектрофотометрически. Полученные биокаталитические системы и нативная HRP тестировались в реакции окисления АБТС с помощью пероксида водорода. За реакцией наблюдали по увеличению оптической плотности продукта окисления АБТС ($\lambda = 415$ нм). При различных начальных концентрациях субстрата

(от 0,02 до 0,00125 М) определялась начальная скорость окисления (V_0). Затем находились константа Михаэлиса (K_M) и предельная скорость реакции (V_m) с помощью метода двойных обратных координат. Для оценки влияния рН проводили серию экспериментов с различными значениями рН фосфатного буфера (6,0–7,5).

Результаты и обсуждение

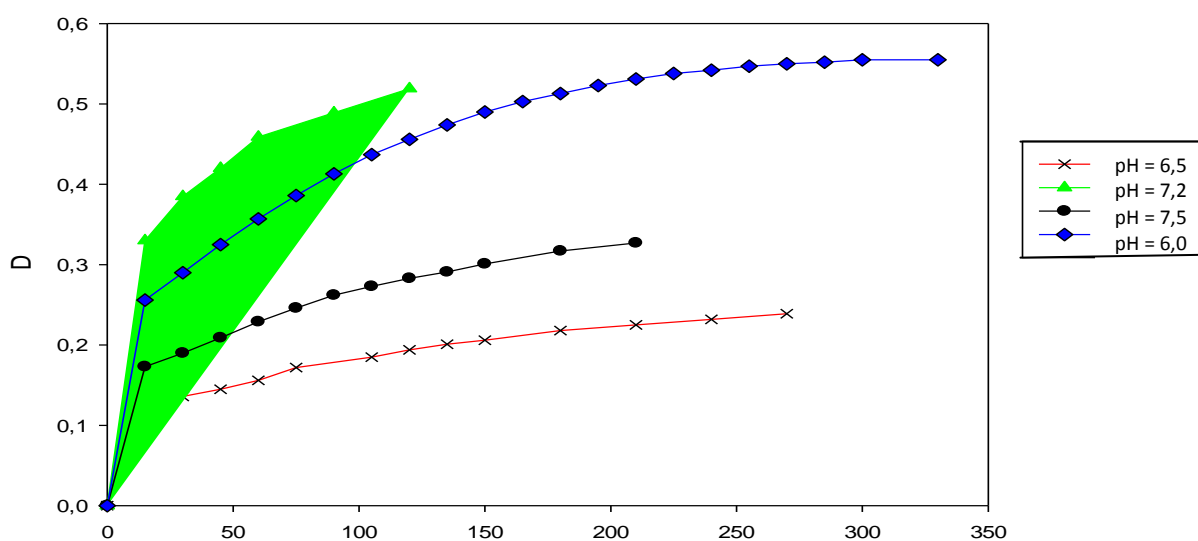
Кинетические параметры K_M и V_m для всех типов тестируемых биокатализаторов представлены в таблице. Из нее видно, что наименьшее значение K_M и наибольшее значение V_m имеет нативная HRP, после нее следует катализатор $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{АПТС}/\text{ГА}/\text{HRP}$ и самым последним по эффективности биокатализатором является $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{АПТС}/\text{ГА}/\text{HRP}$.

Кинетические параметры

Kat	$V_{\max} \cdot 10^{-4}$, ммоль/л·с	K_m , ммоль/л
HRP	12,6	4
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ТЭОС}/\text{АПТС}/\text{ГА}/\text{HRP}$	2,5	5
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{АПТС}/\text{ГА}/\text{HRP}$	2,0	6

Снижение активности у иммобилизованной пероксидазы ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{АПТС}/\text{ГА}/\text{HRP}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{АПТС}/\text{ГА}/\text{HRP}$) по сравнению с нативной (HRP) связано с конформационными изменениями белковой молекулы вследствие ее иммобилизации, а также недостаточным количеством пришитого фермента.

С биокатализатором $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{АПТС}/\text{ГА}/\text{HRP}$, показавшим большую активность по сравнению с $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{АПТС}/\text{ГА}/\text{HRP}$, проводились эксперименты по определению оптимального значения рН (рисунок).



Зависимость оптической плотности от времени с разными рН

Из рисунка видно, что оптимальным значением pH является 7,2. При данном значении биокатализатор $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{АПТС}/\text{ГА}/\text{HRP}$ показал лучшие результаты по окислению АБТС.

Заключение

Таким образом, в ходе экспериментов были исследованы свойства биокатализаторов на основе пероксидазы корня хрена. Определили, что лучшей биокаталитической системой является $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{АПТС}/\text{ГА}/\text{HRP}$. Оптимальное значение pH процесса окисления АБТС с помощью пероксида водорода 7,2. Синтезированные биокатализаторы могут с успехом применяться в процессах окисления фенольных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 19-79-00134.

Библиографический список

1. Grosu E.F., Carja G., Froidevaux R. Development of horseradish peroxidase/layered double hydroxide hybrid catalysis for phenol degradation. Chem Intermed, 2018. DOI: 10.1007/s11164-018-3583-x.

2. Hoffmann C., Pinelo M., Daugaard A.E. Experimental and computational evaluation of area selectively immobilized horseradish peroxidase in a microfluidic device // Chemical Engineering Journal. V. 332. 2018. P. 16–23.

3. Asgher M., Shahid M., Kamal S. Recent trends and valorization of immobilization strategies and ligninolytic enzymes by industrial biotechnology, 2014. DOI: 10.1016/j.molcatb.2013.12.016.

4. Bilal M., Iqbal H.M., Zhang X. State-of-the-art protein engineering approaches using biological macromolecules: a review from immobilization to implementation view point // International journal of biological macromolecules, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.182.

SYNTHESIS OF BIOCATALYTIC SYSTEMS BASED ON HORSERADISH PEROXIDASE IMMOBILIZED ON MAGNETIC NANOPARTICLES

Makarova N.A., Sviridova I.A., Grebennikova O.V.

***Abstract.** The synthesis of biocatalytic systems based on horseradish peroxidase immobilized on magnetic particles was investigated. The method of co-precipitation was used to obtain magnetic nanoparticles. Two types of magnetic particles were studied: untreated and pretreated with tetraethoxysilane. The basic kinetic parameters KM and Vm were calculated for all types of biocatalysts. The optimal pH value was determined for the biocatalyst that showed the greatest activity during oxidation.*

***Keywords:** horseradish peroxidase, magnetic nanoparticles, biocatalytic system, immobilization, catalyst.*

Об авторах:

Макарова Наталья Александровна – магистрант 1-го курса, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: natashamakarova7@yandex.ru

Свиридова Инна Александровна – магистрант 1-го курса, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: inna97_sviridova@mail.ru

Гребенникова Ольга Валентиновна – к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: omatveevatstu@mail.ru

About the authors:

Makarova Natalya Alexandrovna – undergraduate, Tver State Technical University, Tver. E-mail: natashamakarova7@yandex.ru

Sviridova Inna Alexandrovna – undergraduate, Tver State Technical University, Tver. E-mail: inna97_sviridova@mail.ru

Grebennikova Olga Valentinovna – Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: omatveevatstu@mail.ru

УДК 54.057

ИММОБИЛИЗАЦИЯ HORSE RADISH PEROXIDASE НА ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЯХ MN-100 И SEPABEADS EC-NA

**Михайлова А.Н., Гребенникова О.В.,
Сульман А.М., Шиманская Е.И.**

© Михайлова А.Н., Гребенникова О.В.,
Сульман А.М., Шиманская Е.И., 2020

***Аннотация.** В этой работе были рассмотрены катализаторы на основе иммобилизованной пероксидазы хрена (Horseradish Peroxidase) для синтеза биологически активных веществ. В качестве носителей фермента были использованы MN-100 и Sepabeads EC-NA. Синтезированные биокатализаторы использовались в реакциях окисления 2,3,6-триметилфенола и 2-метил-1-нафтола с помощью пероксида водорода. В работе также определены оптимальные условия окисления представленных субстратов.*

***Ключевые слова:** пероксидаза, ферментативное окисление, MN-100 и Sepabeads EC-NA, иммобилизация.*

Введение

Все больше возрастает интерес к использованию иммобилизованных ферментов в промышленном катализе. За последние 15–20 лет ферменты стали полноправным компонентом технологических схем производства. Это было достигнуто путем развития методов иммобилизации ферментов, т.е. фиксации их на каких-то нерастворимых материалах. Иммобилизация предотвращает разрушение ферментов, увеличивает срок их действия, превращает их в гетерогенный катализатор (например, в виде зерен) [1, 2].

Высокая специфичность ферментативного катализа обеспечивает большой выход продукта и позволяет создать практически безотходные производства. Эффективность ферментативных процессов, используемых в самых разных областях человеческой деятельности (медицина, энергетика, пищевая промышленность, микроэлектроника), удалось увеличить с помощью иммобилизованных препаратов.

Актуальность проведения работ в данном направлении связана с тем, что разработка эффективных методов иммобилизации ферментов представляет собой одну из важнейших составляющих в развитии многих промышленных биокаталитических процессов. Иммобилизованные биокатализаторы можно отделить от реакционной среды и повторно использовать, при этом иммобилизованные ферменты обычно демонстрируют повышенную устойчивость к инаktivации при экстремальных значениях рН и высоких температурах [3].

При создании многофазовых каталитических систем на основе ферментов одной из основных проблем является выбор носителя для иммобилизации фермента, который обеспечит его лучшую стабилизацию, и метод иммобилизации [4]. В связи с этим мы предлагаем рассмотреть процесс иммобилизации пероксидазы корня хрена с использованием таких носителей, как MN-100 и Sepabeads EC-NA.

Пероксидаза хрена (HRP) является одним из наиболее часто изучаемых ферментов и широко используется в качестве жидкого реагента для клинической химии [5, 6]. Несмотря на высокий потенциал HRP как очень эффективного катализатора окисления, она до сих пор не нашла применения в промышленном производстве ценных химических веществ. Ферментативное окисление 2,3,6-триметилфенола и метил- α -нафтола с помощью HRP может быть возможной альтернативой для процессов химического окисления реагентов при синтезе витаминов E и K.

Материалы и методы

Синтез биокатализаторов. Аминофункционализованные носители сверхсшитый полистирол MN-100 и Sepabeads EC-NA активировались глутаровым альдегидом. 1 г носителя медленно перемешивали в течение 24 ч с 50 мл глутарового альдегида (0,2 г/л) в фосфатном буфере. Активированный носитель фильтровали и промывали водой. Затем активированный носитель медленно перемешивали в течение

360 мин с 10 мл 0,15 г HRP (~ 250 ед./мг), фильтровали, промывали и сушили при 25 °С.

Методика окисления 2,3,6-триметилфенола и 2-метил-1-нафтола. Реакцию окисления проводили в стеклянном реакторе с магнитной мешалкой. Суспензию катализатора, раствор субстрата (30 мл) и пероксид водорода последовательно вводились в реактор. Образцы реакционной смеси периодически отбирали для анализа. Анализ реакционной смеси проводили с использованием хроматографа Ultimate 3000 HPLC (Dionex). В конце каждого эксперимента катализатор отделяли фильтрованием.

Результаты и обсуждения

Влияние pH. Чтобы исследовать влияние pH на активность и селективность окисления 2,3,6-триметилфенола и 2-метил-1-нафтола, процесс проводили при pH в диапазоне от 1,4 до 11. Различные значения pH поддерживались фосфатными буферами. На рис. 1 показано влияние pH на скорость окисления субстрата при 20 % конверсии. Максимальная эффективность наблюдается при проведении реакции в диапазоне pH 6,5–7,2. При pH ниже 6 и выше 8 скорость окисления сильно уменьшается. Значение pH 7,2, обеспечивающее наибольшую активность биокатализатора, использовали во всех экспериментах.

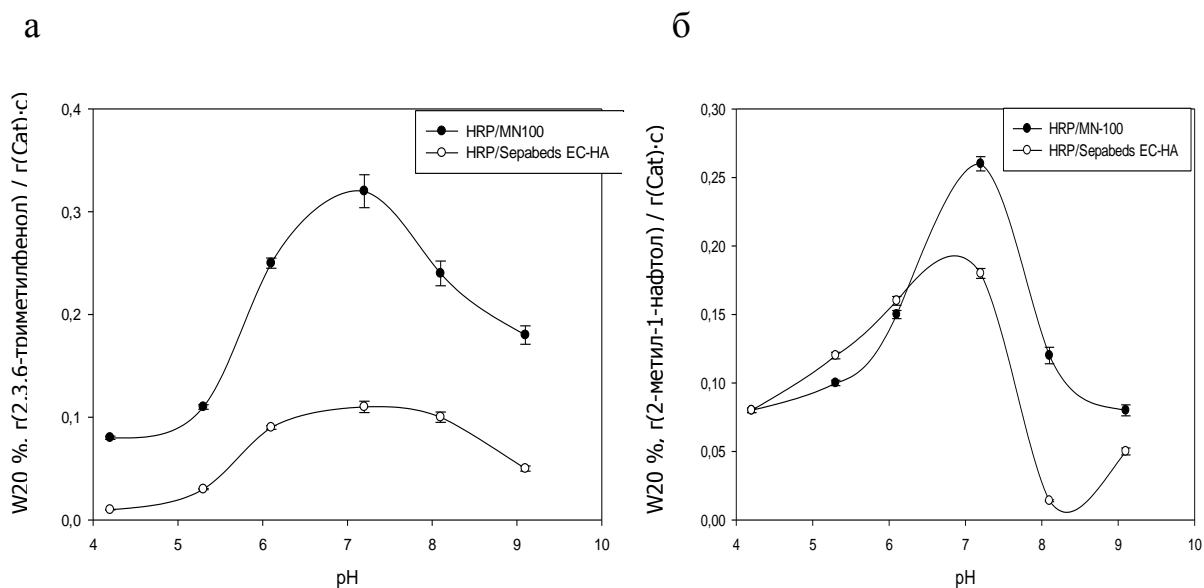


Рис. 1. Влияние pH на скорость окисления:
а – 2,3,6-триметилфенола; б – 2-метил-1-нафтола

Влияние температуры реакции. На рис. 2 показано, что активность иммобилизованного фермента на обоих носителях увеличивается до 40 °С, после чего скорость реакции понижается.

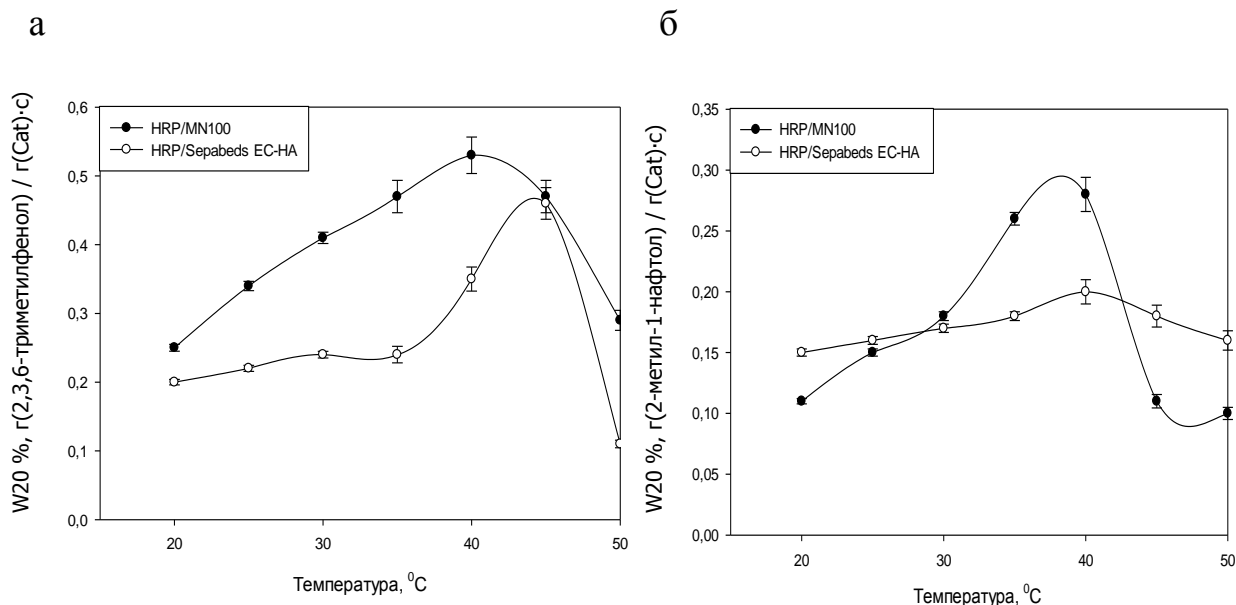


Рис. 2. Влияние температуры на скорость окисления:
 а – 2,3,6-триметилфенола; б – 2-метил-1-нафтола

Из всех экспериментальных данных видно, что наибольшую активность проявляет HRP, иммобилизованная на сверхсшитый полистирол MN-100. Вероятно, это связано с большим количеством функциональных аминогрупп на поверхности носителя, вследствие чего большее количество фермента смогло прикрепиться на подложку.

Заключение

Коммерческие носители сверхсшитый полистирол MN-100 и Serabeads EC-HA могут успешно применяться в качестве носителей для ферментов класса оксидоредуктаз. Синтезированные биокаталитические системы на основе иммобилизованной HRP тестировались в реакциях окисления 2,3,6-триметилфенола и 2-метил-1-нафтола. Катализатор, полученный с использованием сверхсшитого полистирола MN-100, показал чуть лучшие результаты по сравнению с использованием в качестве носителя Serabeads EC-HA. При определении оптимальных условий процессов окисления выбранных субстратов были выбраны: pH 7,2 и температура 40 °C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 19-79-00134.

Библиографический список

1. Grosu E.F., Carja G., Froidevaux R. Development of horseradish peroxidase/layered double hydroxide hybrid catalysis for phenol degradation // Chem Intermed. 2018. № 44. DOI: 10.1007/s11164-018-3583-x.
2. Матвеева О.В. Современные тенденции применения оксидо-редуктаз в промышленности // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. С. 13–18.

3. Sulman A. Oxidoreductase Immobilization on Magnetic Nanoparticles // Chemical Engineering Transactions. 2019. P. 487–492.

4. Ai J. Immobilization of horseradish peroxidase enzymes on hydrous-titanium and application for phenol removal // RSC Adv. 2016. № 6. P. 38117–38123.

5. Dahili L.A., Kelemen-Horvath L., Feczko T. 2,4-dichlorophenol removal by purified horseradish peroxidase enzyme and crude extract from horseradish immobilized to nano spray dried ethyl cellulose particles // Process. Biochem. 2015. № 50. P. 1835–1842.

6. Zheng G. Protecting Enzymatic Activity via Zwitterionic Nanocapsulation for the Removal of Phenol Compound from Wastewater // Langmuir. 2019. № 35 (5). P. 1858–1863.

IMMOBILIZATION OF HORSERADISH PEROXIDASE ON MN-100 POLYMER AND SEPABEADS EC-HA

**Mikhajlova A.N., Grebennikova O.V.,
Sulman A.M., Shimanskaya E.I.**

***Abstract.** In this work, catalysts based on immobilized Horseradish Peroxidase for the synthesis of biologically active compounds were considered. Specifically, MN-100 and Sepabeads EC-HA were used as enzyme supports. The synthesized catalysts were used in the oxidation reactions of 2,3,6-trimethylphenol and 2-methyl-1-naphthol by hydrogen peroxide. The paper determines the optimal conditions of oxidation of the substrates.*

***Keywords:** peroxidase, enzymatic oxidation, MN-100 and Sepabeads EC-HA, immobilization.*

Об авторах:

Михайлова Анастасия Николаевна – магистрант 1-го курса, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: maik_709@mail.ru

Гребенникова Ольга Валентиновна – к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: omatveevatstu@mail.ru

Сулман Александрина Михайловна – к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: alexsulman@mail.ru

Шиманская Елена Игоревна – к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: shimanskaya-tstu@yandex.ru

About the authors:

Mikhajlova Anastasiya Nikolaevna – undergraduate, Tver State Technical University, Tver. E-mail: maik_709@mail.ru

Grebennikova Olga Valentinovna – Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: omatveevatstu@mail.ru

Sulman Aleksandrina Mikhailovna – Ph.D. student, Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: alexsulman@mail.ru

Shimanskaya Elena Igorevna – Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: shimanskaya-tstu@yandex.ru

УДК 544.47

ВЛИЯНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ СУЗУКИ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТА ПАЛЛАДИЯ

Пономарчук Е.Е.

© Пономарчук Е.Е., 2020

***Аннотация.** Работа посвящена сравнению монометаллических палладиевых катализаторов и серии биметаллических образцов на основе сверхсшитого полистирола до и после восстановления в токе водорода в реакции кросс-сочетания Сузуки. Результаты тестирования показали, что наибольшей активностью обладает невосстановленный биметаллический катализатор 2 %-Au-1 %-Pd/MN100, который в оптимальных условиях (температура 60 °С, основание NaOH, растворитель этанол/вода (4:1)) обеспечивает степень конверсии 4-броманизола 100 % за время реакции 15 мин.*

***Ключевые слова:** кросс-сочетание Сузуки, палладий, золото, медь, цинк, сверхсшитый полистирол.*

Семейство катализируемых палладием реакций кросс-сочетания представляет одну из наиболее быстро развивающихся областей катализа. Большой интерес к этим процессам обусловлен их синтетическими возможностями, позволяющими вовлекать в реакции широкий набор органических субстратов, высокой селективностью по целевым продуктам. Реакция сочетания Сузуки является масштабируемой и экономически эффективной для использования в синтезе промежуточных продуктов для получения фармацевтических препаратов или продуктов тонкого органического синтеза [1].

Реакция Сузуки представляет собой взаимодействие борорганических соединений с арил- или винилгалогенидами, катализируемое комплексами Pd(0) [2].

В качестве катализаторов в реакции Сузуки используются палладиевые комплексы, содержащие лиганды на основе соединений фосфора и азота. Но большинство этих лигандов дорогостоящие, что ограничивает их применение в промышленности. Также основным недостатком гомогенных палладиевых катализаторов является трудность их отделения от продуктов реакции для дальнейшего повторного использования [1].

Также существуют гетерогенные палладиевые катализаторы, которые могут быть легко отделены от реакционной смеси и использованы повторно. Внимание исследователей привлекает разработка новых безлигандных каталитических систем, способных проводить реакцию Сузуки в мягких условиях в водной среде. Наиболее известный безлигандный катализатор – Pd/C. По сравнению с дорогими и нестойкими при хранении гомогенными палладиевыми комплексами Pd/C прост в изготовлении и может быть отделен от реакционной смеси. К безлигандным катализаторам реакции Сузуки относят также ацетат палладия и хлорид палладия, которые в процессе реакции выпадают в осадок в виде металлического палладия и могут быть отфильтрованы [2].

Также существует возможность использования биметаллических (Au-Pd и Pd-Cu) катализаторов в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Хека и Соногашира. Введение второго металла-модификатора (Cu или Au) способно существенно повысить эффективность (активность, селективность и стабильность) безлигандных Pd-содержащих каталитических систем [1].

В рамках данной работы проводился синтез биметаллических катализаторов путем последовательной импрегнации СПС марки MN100 раствором HAuCl_4 , восстановлением катализатора в токе водорода при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч в трубчатом реакторе, а затем нанесением прекурсора палладия ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Таким образом, были получены следующие каталитические системы: монометаллические – 1 %-Pd/MN100, 1 %-Pd/MN100- H_2 ; биметаллические – 2 %-Au-1 %-Pd/MN100, 2 %-Cu-1 %-Pd/MN100, 2 %-Zn-1 %-Pd/MN100, 2 %-Au-1 %-Pd/MN100- H_2 , 2 %-Cu-1 %-Pd/MN100- H_2 , 2 %-Zn-1 %-Pd/MN100- H_2 (содержание металлов указано на основании данных элементного анализа). В обозначении катализаторов « H_2 » указывает на то, что образец был восстановлен в токе водорода в течение 3 ч при $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Тестирование моно- и биметаллических образцов каталитических систем проводилось в изотермическом стеклянном реакторе периодического действия. В качестве модельной реакции было выбрано кросс-сочетание 4-броманизола (4-БрАн) и фенилбороновой кислоты (ФБК) в следующих условиях: количество 4-БрАн 1 ммоль, ФБК 2,5 ммоль и NaOH 3 ммоль, загрузка катализатора 30 мг, растворитель – смесь этанола и воды в

объемном соотношении 4:1 (общий объем жидкой фазы 50 мл), температура 60 °С, скорость перемешивания 900 об/мин. Целевым продуктом реакции являлся 4-метоксибифенил (4-МБФ), побочным – бифенил – результат гомосочетания ФБК. Анализ катализата осуществлялся методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Тестирование исходного монометаллического и биметаллических катализаторов на основе СПС показало, что каталитическая система 1 %-Pd/MN100 проявила более низкую начальную активность, чем 2 %-Cu-1 %-Pd/MN100 и 2 %-Au-1 %-Pd/MN100, позволяющие достичь 100 % конверсии 4-БрАн за время реакции менее 30 мин (рис. 1).

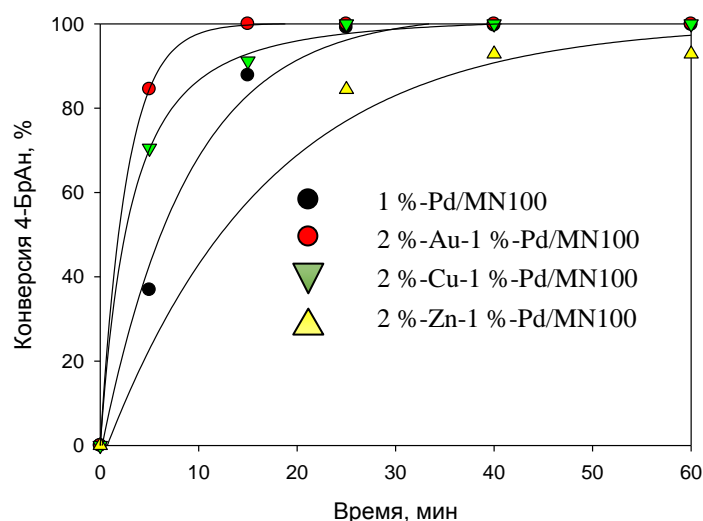


Рис. 1. Влияние металлов-модификаторов на поведение исходных (невосстановленных) катализаторов на основе MN100

Среди катализаторов, предварительно восстановленных в токе водорода, наибольшей активностью также обладал золотосодержащий образец (2 %-Au-1 %-Pd/MN100-H₂). Однако в случае 2 %-Cu-1 %-Pd/MN100-H₂ активность снизилась в сравнении с его невосстановленным аналогом. Напротив, восстановление биметаллического катализатора, в состав которого входит цинк, позволило повысить его активность в реакции кросс-сочетания 4-БрАн и ФБК.

Зависимости конверсии 4-БрАн от времени для восстановленных катализаторов на основе СПС приведены на рис. 2.

Таким образом, анализ катализаторов и результаты их тестирования показали, что восстановление в токе водорода монометаллического катализатора, а именно 1 %-Pd/MN100, практически не сказывается на скорости конверсии 4-БрАн. В отличие от монометаллического образца восстановление каталитической системы 2 %-Zn-1 %-Pd/MN100 способствовало повышению активности. Наилучшие результаты были достигнуты для палладиевого катализатора с добавлением золота в качестве второго металла-

модификатора. Данный образец обеспечил наибольшую конверсию 4-Бр-Ан за кратчайшее время реакции независимо от восстановления.

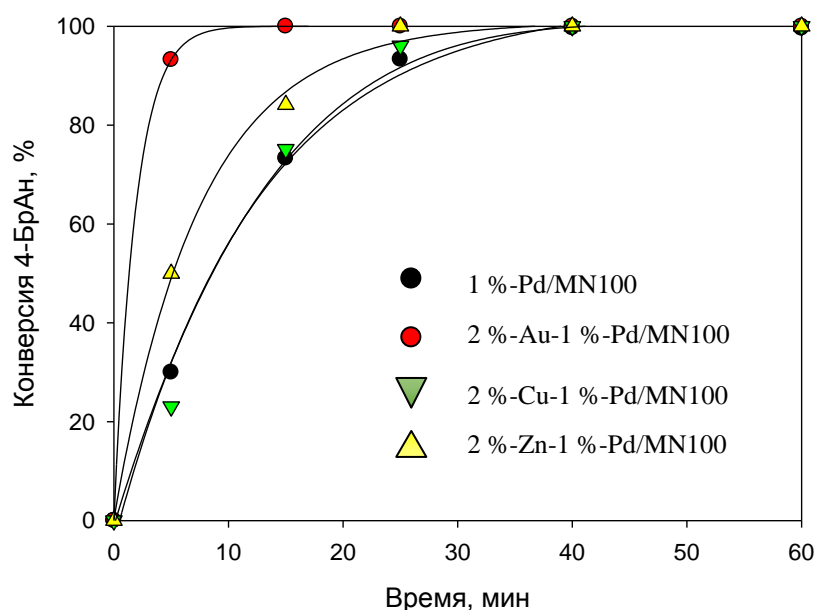


Рис. 2. Влияние металлов-модификаторов на поведение восстановленных катализаторов на основе MN100

Результаты тестирования всех каталитических систем представлены в таблице.

Результаты тестирования моно- и биметаллических катализаторов до и после проведения восстановления

Катализатор	Конверсия 4-Бр-Ан, %	Время до достижения конверсии, мин	Селективность по 4-МБФ, %
1 %-Pd/MN100	~100	40	85
2 %-Au-1 %-Pd/MN100	~100	15	91
2 %-Cu-1 %-Pd/MN100	~100	25	93
2 %-Zn-1 %-Pd/MN100	93	40	90
1 %-Pd/MN100-H ₂	~100	40	89
2 %-Au-1 %-Pd/MN100-H ₂	~100	15	82
2 %-Cu-1 %-Pd/MN100-H ₂	~100	40	92
2 %-Zn-1 %-Pd/MN100-H ₂	~100	25	90

Библиографический список

1. Ларина Е.В. Разработка и применение кинетических методов исследования механизмов сложных процессов на примере реакции кросс-сочетания в присутствии «безлигандных» палладиевых каталитических систем: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Иркутск, 2017. 178 с.

2. Якухнов С.А. Разработка эффективного способа получения катализаторов Pd/C для реакций кросс-сочетания, гидрирования и дебензилирования: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. М., 2019. 190 с.

EFFECT OF REDUCTION ON THE BEHAVIOR OF POLYMER-CONTAINING CATALYSTS BASED ON PALLADIUM ACETATE IN SUZUKI REACTION

Ponomarchuk E.E.

***Abstract.** This work is devoted to the comparison of monometallic palladium catalysts and a series of bimetallic samples based on hypercrosslinked polystyrene before and after reduction in hydrogen flow in the reaction of Suzuki cross-coupling. The results of catalytic testing revealed that unreduced bimetallic catalyst 2 %-Au-1 %-Pd/MN100 has the highest activity: under optimal conditions (temperature 60 °C, NaOH as a base, solvent ethanol/water (4:1)) it provides 100 % conversion 4-bromoanisole for the reaction time of 15 minutes.*

***Keywords:** Suzuki cross-coupling, palladium, gold, copper, zinc, hypercrosslinked polystyrene.*

Об авторе:

Пономарчук Елизавета Евгеньевна – бакалавр кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: efpon@yandex.ru

Научный руководитель – Никошвили Линда Жановна, к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии, стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Ponomarchuk Elizaveta Evgenjevna – bachelor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: efpon@yandex.ru

Research manager – Nikoshvili Linda Zhanovna, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛЬ-ПЛЕНКИ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОМОЩЬЮ КУЛЬТУРЫ MEDUSOMYCES GISEVII

Рассказова П.М.

© Рассказова П.М., 2020

***Аннотация.** Бактериальная целлюлоза (БЦ) – органический материал, синтезируемый микроорганизмами внеклеточно. Этот биоматериал представляет интерес, так как обладает рядом свойств, которые выгодно отличают БЦ от растительной целлюлозы. БЦ используется во многих отраслях промышленности. Она находит применение в медицине, фармацевтике, текстильной и пищевой промышленности, в химическом и бумажном производстве. Хорошим источником для получения БЦ может быть гель-пленка чайного гриба, так как этот организм способен подстраиваться под внешние условия и культивируется на простой питательной среде. Данная работа посвящена выделению БЦ из культуры *Medusomyces gisevii* для дальнейшего использования в качестве носителя палладия и создания катализаторов кросс-сочетания.*

***Ключевые слова:** бактериальная целлюлоза, чайный гриб, *Medusomyces gisevii*.*

Целлюлоза – это биополимер, который содержится в клеточной стенке растений. Она является главным строительным материалом растительного мира. Макромолекула целлюлозы состоит из остатков β -D-глюкозы, которые соединяются в линейные цепочки, несколько цепочек образуют пучок, называемый микрофибриллой, а несколько пучков собираются в волокна (макрофибриллы).

Помимо растений, целлюлоза является продуктом биосинтеза некоторых видов бактерий. Бактериальная целлюлоза (БЦ) по ряду признаков отличается от растительной. Она имеет большую химическую чистоту, так как является внеклеточным продуктом биосинтеза, в отличие от растительной, которая связана с другими полимерами клеточной стенки растений. БЦ может принимать разную форму и размер в зависимости от емкости, в которой происходит культивирование бактерий. Благодаря этому увеличивается спектр возможных применений данного биополимера. Наиболее важное отличие заключается в том, что микрофибриллы БЦ во много раз тоньше (наноуровневого размера), чем в случае растительной целлюлозы [1].

БЦ используется в самых разных областях. Наибольшее применение в настоящее время она находит в медицине. На основе матриц БЦ производятся раневые покрытия, включающие в себя наночастицы серебра и селена, которые обладают антимикробными, противовоспалительными и

заживляющими свойствами. Создаются системы с контролируемым выделением биологически активных соединений на основе БЦ. Также БЦ применяется в биотехнологической промышленности. В данной отрасли она используется как мембрана для иммобилизации клеток и ферментов.

Синтезировать БЦ способны несколько видов микроорганизмов. Все они способны выделять БЦ в виде гель-пленки на поверхности питательной среды. Основные сложности при производстве БЦ – это поддержание оптимального диапазона рН для культивирования определенных микроорганизмов, а также создание сложной питательной среды для максимального выхода БЦ. При культивировании *Medusomyces gisevii* данных проблем не возникает, так как этот организм хорошо адаптируется к внешним условиям, способен сам утилизировать различные субстраты и культивируется на простой питательной среде, не содержащей дорогостоящих компонентов.

Medusomyces gisevii (наиболее известный как чайный гриб) представляет из себя симбиотическую культуру, состоящую из дрожжей и уксуснокислых бактерий [2].

В чайном грибе бактерии действуют параллельно с дрожжами. Они производят два различных продукта: ферментированный напиток и бактериальную целлюлозу. Сначала происходит процесс брожения, осуществляемый дрожжами, в результате которого сахара гидролизуются на глюкозу и фруктозу и образуется этанол. А дальше уксуснокислые бактерии преобразуют синтезированный этанол в уксусную кислоту, при этом образуются глюконовая и глюкуроновая кислоты, а также осуществляется превращение глюкозы в БЦ. На рисунке показана схема метаболических процессов, происходящих в чайном грибе [3].

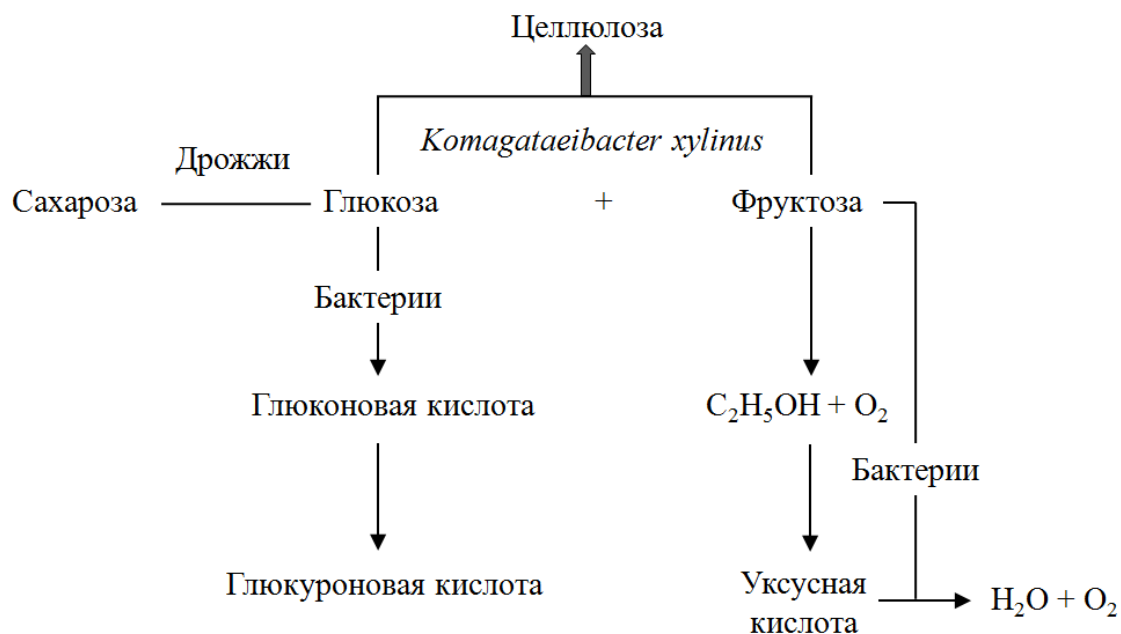


Схема метаболических процессов в чайном грибе

В данной работе рассматривается получение БЦ в результате культивирования чайного гриба.

Культивирование консорциума бактерий и дрожжей происходило в жидкой питательной среде, которая состояла из 10 % раствора сахарозы и чайного экстракта. В среду не добавлялись дополнительные источники углерода и микроэлементы.

Процесс культивирования чайного гриба происходил в течение семи дней в статических условиях при температуре 25–29 °С. Необходимо отметить, что важным условием для роста организма является отсутствие прямых солнечных лучей. Лучше всего *Medusomyces gisevii* растет в затемненных местах.

Полученную гель-пленку снимали и очищали. Сначала осуществляли промывку водопроводной водой от остатков культуральной жидкости. Затем для очищения БЦ от меланоидов, а также продуктов биосинтеза дрожжей и белков промывали в 0,5 % растворе NaOH. Промывание происходило в течение 24 ч при постоянном перемешивании с заменой раствора щелочи: через 1, 2 и 6 ч. После этого БЦ промывалась дистиллированной водой до нейтрального значения рН. Промытая гель-пленка БЦ высушивалась в сушильном шкафу в течение 24 ч. Высушенная БЦ измельчалась растиранием в ступке при охлаждении жидким азотом. Выход сухой БЦ составил 1 % от исходной гель-пленки *Medusomyces gisevii*.

В дальнейшем планируется использование полученной сухой БЦ в качестве носителя для стабилизации солей тяжелых металлов (в частности, палладия) с целью последующего применения в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания.

Библиографический список

1. Пиневиц А.В. Чудо-пленки, или Слово о бактериальной целлюлозе // Санкт-Петербургский университет. 2007. № 3.
2. Гладышева Е.К., Скиба Е.А. Биосинтез бактериальной целлюлозы культурой *Medusomyces gisevii* // Вестн. ВГУИТ. 2015. № 3. С. 149–156.
3. Kombucha-synthesized bacterial cellulose: Preparation, characterization, and biocompatibility evaluation / С. Zhu [et al.] // Society for Biomaterials. 2013. P. 1–10.

OBTAINING OF BACTERIAL CELLULOSE GEL-FILM USING CULTURE OF MEDUSOMYCES GISEVII

Rasskazova P.M.

Abstract. Bacterial cellulose (BC) is an organic material synthesized by microorganisms extracellularly. This biomaterial is of great interest because it has a number of properties that distinguish BC favorably from plant cellulose.

BC is used in many industries. It finds application in medicine, pharmacy, textile and food industries, in the chemical and paper industries. Kombucha gel-film is a good source for BC production since this organism is able to adapt to external conditions and is cultivated using simple medium. The work is devoted to the isolation of BC from the culture of Medusomyces gisevii for further application as a support for palladium, which will be used as cross-coupling catalyst.

Keywords: *bacterial cellulose, Kombucha, Medusomyces gisevii.*

Об авторе:

Рассказова Полина Михайловна – бакалавр кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: Polinchen98@mail.ru

Научный руководитель – Никошвили Линда Жановна, к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Rasskazova Polina Mikhailovna – bachelor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: Polinchen98@mail.ru

Research manager – Nikoshvili Linda Zhanovna, Ph.D., Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver.

УДК 544.478

АЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ АРИЛБРОМИДОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Pd/MN100

Уткина А.В.

© Уткина А.В., 2020

***Аннотация.** Статья посвящена исследованию, направленному на создание каталитической системы для жидкофазного алкоксикарбонилирования арилбромидов.*

В ходе данной работы был рассмотрен катализатор на основе ацетата палладия, стабилизированного в промышленной полистирольной сетке MN100. Модельным субстратом для изучения эффективности катализатора был выбран п-броманизол.

Рассмотрено влияние природы растворителя, природы основания, температуры реакционной массы, степени восстановленности палладия и

соотношения основание/субстрат на технологические параметры реакции.

Показано, что при использовании исследуемой каталитической системы интегральная селективность процесса сильно зависит от природы основания, соотношения основание/субстрат и температуры, а использование в качестве основания гидроксида кальция позволяет достичь 100 % селективности по целевому продукту.

Ключевые слова: *катализатор, палладий, жидкофазное алкоксикарбонилирование, арилбромиды.*

Комплексы палладия выступают в качестве катализатора в процессе образования сложных эфиров в ходе реакции арилгалогенидов с нуклеофилами в присутствии монооксида углерода [см. библиографический список]. На протяжении нескольких десятилетий ученые ежегодно разрабатывают новые каталитические системы в поисках наиболее энергетически и экономически выгодной системы, способствующей улучшению технологических параметров процесса и работающей в мягких условиях при низком давлении угарного газа. Несмотря на то, что преобладающее большинство предложенных систем являются гомогенными ввиду их очевидных преимуществ над гетерогенными, они имеют существенный недостаток, препятствующий широкому использованию предложенных систем в крупнотоннажном синтезе сложных эфиров, – сложность отделения катализатора от реакционного раствора. Указанный недостаток гомогенных систем индуцирует поиск и разработку гетерогенных каталитических систем, беспрепятственно удаляющихся из зоны реакции.

В ходе данной работы в качестве каталитической системы был рассмотрен катализатор на основе ацетата палладия, стабилизированного в промышленной полистирольной сетке MN100. Восстановление катализатора было проведено газообразным водородом при 300 °С. Полученный после восстановления катализатор хранили в бюксе на воздухе.

Модельным субстратом в процессе жидкофазного алкоксикарбонилирования функционализированных арилбромидов при атмосферном давлении был выбран п-броманизол. Для изучения влияния природы растворителя на технологические параметры процесса были протестированы протонные и апротонные растворители, а именно: бутанол-1, диметилсульфоксид и диметилформамид.

Анализ состава катализата производили методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

В ходе работы было изучено влияние температуры, степени восстановления палладия, природы и концентрации основания на скорость и интегральную селективность реакции.

Наиболее частым основанием, используемым в реакциях алкоксикарбонилирования арилгалогенидов, является трибутиламин. Изучение влияния соотношения в реакционной массе трибутиламина и п-броманизола

показало, что недостаток основания препятствует высокой конверсии субстрата, в то время как увеличение мольного соотношения указанных компонентов до 1,0 моль/моль вызывает значительный рост селективности и увеличение конверсии п-броманизола. Однако при дальнейшем увеличении соотношения основания к субстрату наблюдалось снижение технологических параметров процесса вследствие образования продуктов реакции п-броманизола с трибутиламином.

Проведенная серия экспериментов по изучению влияния природы растворителя на скорость и селективность процесса показала, что использование протонного растворителя (бутанол-1) является более предпочтительным в анализируемом процессе, так как при использовании апротонных растворителей указанные параметры процесса значительно ниже, что наглядно отображено в табл. 1.

Таблица 1

Влияние природы растворителя

Растворитель	x, %	S, %
Бутанол-1	75,8	86,1
ДМСО	17,5	39,3
ДМФА	10,6	72,7

Помимо непосредственного подбора исходных реагентов, большое значение на скорость и селективность процесса оказывают удачно подобранные условия проведения реакции. Для изучения зависимости параметров процесса от температуры, природы неорганических оснований и степени восстановленности палладия была выполнена серия опытов, в ходе которых были установлены зависимости и сделан ряд выводов.

При использовании в качестве основания гидроксида натрия увеличение температуры реакционной массы с 85 до 105 °С ожидаемо приводит к возрастанию достигаемой степени превращения за 24 ч, однако одновременно наблюдается снижение интегральной селективности процесса. При повышении температуры реакционной массы до 115 °С происходит резкое падение конверсии субстрата за то же время эксперимента, что объясняется уменьшением парциального давления СО, вследствие увеличения парциального давления паров растворителя вблизи температуры его кипения.

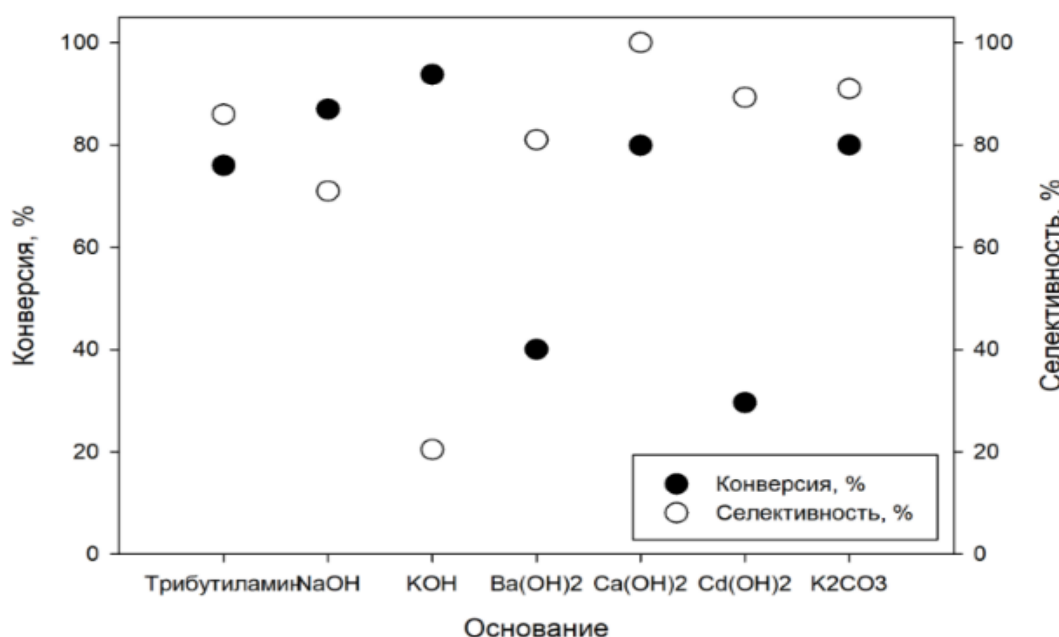
Эксперименты по варьированию степени восстановленности палладия показали, что влияние этого фактора на скорость процесса незначительно, тем не менее использование восстановленной каталитической системы крайне нежелательно вследствие ускорения побочных процессов, а следовательно, и уменьшения интегральной селективности, что следует из данных табл. 2.

Таблица 2

Сравнение достигаемых за 24 ч степени превращения и интегральной селективности процесса в присутствии невосстановленного и восстановленного катализаторов

Pd/MN100	T, °C	S, %	x, %
Невосстановленный	95	71	87
Восстановленный	95	46	81

Результаты каталитического тестирования оснований в анализируемом процессе представлены на рисунке.



Результаты каталитического тестирования оснований в реакции жидкофазного алкоксикарбонилирования п-броманизола при атмосферном давлении

Результаты, полученные при использовании не восстановленного катализатора в присутствии в качестве основания карбоната калия, сопоставимы с результатами эксперимента, полученными в аналогичных условиях с использованием в качестве основания трибутиламина.

Сравнение результатов экспериментов с использованием гидроксида натрия или калия в качестве основания и данных, полученных при аналогичных условиях процесса с трибутиламином, показывает, что, несмотря на возрастание конверсии при использовании неорганического основания, селективность процесса уменьшается с увеличением основных свойств гидроксида щелочного металла.

При использовании гидроксида кальция в качестве основания продуктом превращения субстрата регистрируется только бутиланизат, т.е. достигается 100 % селективность процесса карбонилирования.

По результатам исследования было показано, что каталитическая система на основе ацетата палладия, стабилизированного в промышленной полистирольной сетке MN100, может быть эффективно применена в процессе жидкофазного алкоксикарбонилирования функционализированных арилбромидов при атмосферном давлении.

Показано, что в присутствии каталитической системы Pd/MN100 интегральная селективность и скорость процесса сильно зависят от природы растворителя, температуры реакционной массы, соотношения основание/субстрат, а также природы и концентрации основания, в то время как степень восстановленности палладия незначительно влияет на скорость процесса жидкофазного алкоксикарбонилирования *n*-броманизола газообразным оксидом углерода (II).

Применение в качестве основания гидроксида кальция вместо трибутиламина позволяет достигнуть 100 % селективности процесса.

Библиографический список

Schoenberg A., Bartoletti I., Heck R.F. Palladium-catalyzed carboalkoxylation of aryl, benzyl, and vinylic halides. *J. Org. Chem.* 39. P. 3318–3326.

ALKOXYCARBONYLATION OF ARYL BROMIDES IN THE PRESENCE OF THE Pd/MN100 CATALYTIC SYSTEM

Utkina A.V.

***Abstract.** The article is devoted to research aimed at creating a catalytic system for liquid-phase alkoxy-carbonylation of aryl bromides.*

*In the course of this work, a catalyst based on palladium acetate stabilized in an industrial polystyrene mesh MN100 was considered. *P*-bromoanisole was chosen as a model substrate for studying the effectiveness of the catalyst.*

The influence of the nature of the solvent, the nature of the base, the temperature of the reaction mixture, the degree of reduction of palladium, and the ratio of base / substrate on the technological parameters of the reaction are examined.

It is shown that when using the studied catalytic system, the integral selectivity of the process strongly depends on the nature of the base, the base / substrate ratio, and temperature, and the use of calcium hydroxide as the base makes it possible to achieve 100 % selectivity for the target product.

***Keywords:** catalyst, liquid phase alkoxy-carbonylation, palladium, aryl bromides.*

Об авторе:

Уткина Алена Владимировна – студентка 2-го курса кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: alena.svet.00@yandex.ru

Научный руководитель – Быков Алексей Владимирович, доцент, к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: bykovav@yandex.ru

About the author:

Utkina Alyona Vladimirovna – bachelor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: alena.svet.00@yandex.ru

Research manager – Bykov Alexey Vladimirovich, Ph.D., Chemical science, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: bykovav@yandex.ru

УДК 544.478:665.658.2

ГИДРИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

Ущাপовский В.И., Гончарова А.А.

© Ущাপовский В.И., Гончарова А.А., 2020

***Аннотация.** Статья посвящена реакции селективного гидрирования диметилэтинилкарбинола до диметилвинилкарбинола – полупродукта получения синтетических витаминов и душистых веществ. Проведено сравнение моно- (Pd) и биметаллических (Zn-Pd, Ni-Pd) катализаторов гидрирования на основе сверхсшитого полистирола марки MN270. Показано, что монометаллические образцы проявляют более высокую активность по сравнению с биметаллическими.*

***Ключевые слова:** палладий, диметилэтинилкарбинол, селективное гидрирование, катализ, сверхсшитый полистирол.*

Реакция селективного каталитического гидрирования ацетиленовых спиртов в алкенолы, в частности гидрирование диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) в диметилвинилкарбинол (ДМВК), используется в производстве линалоола, душистого вещества, который применяют в синтезе биологически активных соединений, лекарственных препаратов и витаминов А, Е

и К [1, 2]. Традиционным промышленным катализатором селективного гидрирования ацетиленовых спиртов является катализатор Линдляра – Pd/CaCO₃, модифицированный ацетатом свинца и хинолином. Такая обработка повышает селективность катализатора, предотвращая образование алканов. Содержание палладия в катализаторе обычно составляет 5 %. Применение такого катализатора позволяет добиться 95 % селективности по ДМВК при 100 % конверсии ДМЭК. Однако использование этих модификаторов приводит к загрязнению целевого продукта и экологически небезопасно [2]. Также в области гетерогенного катализа внимание исследователей привлекают биметаллические катализаторы, так как они могут обладать повышенной каталитической активностью и селективностью. Так, в исследовании М.И. Массароне и других [3] было проведено селективное каталитическое гидрирование тройной связи 3-гексина с использованием PdNi/Al₂O₃, WPd/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ и катализатора Линдляра. В результате экспериментов было показано, что добавление W и Ni к Pd значительно повышает активность монометаллического катализатора без изменения селективности в сравнении с катализатором Линдляра. Важно отметить, что в настоящее время среди носителей для синтеза катализаторов на основе наночастиц благородных металлов наиболее перспективными являются полимерные материалы. Применение полимерсодержащих катализаторов позволяет избежать недостатков традиционных каталитических систем и тем самым повысить качество целевых продуктов, снизить расходы благородного металла и улучшить экологичность производств [4].

В рамках данной работы гидротермальным осаждением металлосодержащих частиц в поры сверхсшитого полистирола (СПС) марки MN270 (Purolite® (Великобритания)) в среде перегретой воды был синтезирован ряд катализаторов. Прекурсорами Pd в случае монометаллических образцов являлись Pd(CH₃COO)₂ и PdCl₂(CH₃CN)₂ (катализаторы обозначены Pd/СПС-1 (0,3 % Pd) и Pd/СПС-2 (1 % Pd) соответственно). В ходе синтеза биметаллических катализаторов использовались Zn(CH₃COO)₂ и Ni(CH₃COO)₂ (Zn-Pd/СПС (1,4 % Pd и 0,2 % Zn) и Ni-Pd/СПС (1,3 % Pd и 0,4 % Ni)).

Свойства катализаторов были изучены в реакции селективного гидрирования ДМЭК до ДМВК. Реакция гидрирования ДМЭК проводилась при 65 °С в термостатируемом стеклянном реакторе при атмосферном давлении водорода с использованием этанола в качестве растворителя. Все катализаторы перед началом тестирования подвергались обработке водородом в течение 60 мин в условиях реакции. Продолжительность реакции варьировалась от 4 до 7 ч. Анализ проб катализата осуществляли методом газовой хроматографии с помощью хроматографа КристалЛюкс 4000М. Результаты каталитического тестирования представлены в таблице.

Результаты тестирования катализаторов

Образец	Конверсия ДМЭК, %	Селективность (%) при конверсии 50 %	Активность, моль(ДМЭК)/(моль(Pd)·с)
Pd/СПС-1	66	98	1,14
Pd/СПС-2	95	98	1,25
Zn-Pd/СПС	99	98	0,58
Ni-Pd/СПС	34	100 (при конверсии 34 %)	0,17

Таким образом, было показано, что наиболее высокой активностью обладают монометаллические образцы Pd/СПС-1 и Pd/СПС-2. Среди биметаллических катализаторов наибольшую активность проявил Zn-Pd/СПС, что может быть связано с модифицирующим влиянием цинка.

Библиографический список

1. Using modifiers to specify stereochemistry and enhance selectivity and activity in palladium-catalysed, liquid phase hydrogenation of alkynes / P.E. Garcia, A.S. Lynch, A. Monaghan, S.D. Jackson // *Catal. Today*. 2010. V. 164. P. 548–551.
2. Bonrath W., Eggersdorfer M., Netscher T. Catalysis in the industrial preparation of vitamins and nutraceuticals // *Catal. Today*. 2007. V. 121. P. 45–57.
3. Partial hydrogenation of 3-hexyne over low-loaded palladium mono- and bimetallic catalysts / M.J. Maccarrone [et al.] // *Appl. Catal. A*. 2012. V. 441–442. P. 90–98.
4. Наноразмерные катализаторы в тонком органическом синтезе – основа для разработки инновационных технологий в фармацевтической отрасли / П.М.Валецкий [и др.] // *Российские нанотехнологии*. 2009. № 9–10. С. 94–108.

HYDROGENATION OF DIMETHYLETHYNYLCARBINOL USING MONO- AND BIMETALLIC CATALYSTS BASED ON HYPER-CROSSLINKED POLYSTYRENE

Ushchapovsky V.I., Goncharova A.A.

Abstract. *This work is devoted to the reaction of selective hydrogenation of dimethylethynylcarbinol to dimethylvinylcarbinol – semi-product of synthetic vitamins and fragrant substances. The comparison of mono- (Pd) and bimetallic (Zn-Pd, Ni-Pd) hydrogenation catalysts based on hyper-crosslinked polystyrene MN270 was carried out. It was shown that monometallic samples exhibit higher activity in comparison with bimetallic ones.*

Keywords: *palladium, dimethylethynylcarbinol, selective hydrogenation, catalysis, hyper-crosslinked polystyrene.*

Об авторах:

Ущачповский Валентин Игоревич – бакалавр кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: valentine.space@yandex.ru

Гончарова Агата Анатольевна – бакалавр кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: AgataGoncharova1999@yandex.ru

Научный руководитель – Никошвили Линда Жановна, к. х. н., доцент кафедры биотехнологии, химии, стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь.

About the authors:

Ushchapovsky Valentin Igorevich – bachelor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: valentine.space@yandex.ru

Goncharova Agata Anatolievna – bachelor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: AgataGoncharova1999@yandex.ru

Research manager – Nikoshvili Linda Zhanovna, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver.

УДК 544.478-03

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕЙ БИОМАССЫ В НИЗШИЕ ПОЛИОЛЫ

Филатова А.Е.

© Филатова А.Е., 2019

Аннотация. В данной статье рассматривается одна из проблем современной химической промышленности. Предлагается использование возобновляемых источников сырья для производства низших полиов, а также новый экологичный способ получения низших полиолов с использованием катализаторов на основе полимерной матрицы. Приводятся результаты исследований данного процесса и оптимальные условия получения низших полиолов.

Ключевые слова: гидролитическое гидрирование, биомасса, катализатор, биотопливо, полиолы.

В современном мире одной из главных задач является поиск экологичных способов получения химических веществ. Особое внимание привлекают низшие полиолы, которые используют как в химической промышленности, так и в топливной. Например, при производстве ПАВ, лаков, синтетических смол, олифы, пищевых добавок, витамина С широко используют гексаолы и пентаолы. Таким образом, актуальной задачей всего мирового сообщества является поиск и разработка экологических способов для производства химических веществ [1–3]. В данной работе предложен способ получения низших полиолов путем гидролитического гидрирования целлюлозосодержащей биомассы с использованием катализатора на основе полимерной матрицы нового типа. Целью данной работы является исследование параметров процесса гидролитического гидрирования целлюлозосодержащей биомассы в низшие полиолы.

Процесс гидролитического гидрирования целлюлозосодержащей биомассы проводили в однореакторном автоклаве высокого давления с использованием Ru-содержащего катализатора [4, 5]. В качестве носителя активной фазы был выбран сверхсшитый полистирол (СПС). Для определения оптимальных условий протекания реакции проводили серию экспериментов с варьированием следующих параметров: температура (448–508 К с шагом 15 К), соотношение содержания металла в катализаторе/целлюлоза (0,021/1; 0,042/1; 0,084/1), тип носителя активной фазы (нефункционализированный, функционализированный аминогруппами и функционализированный сульфогруппами), парциальное давление (40–120 атм). После реакции проводили анализ полученного катализата на высокоэффективном жидкостном хроматографе UltiMate 3000 (Dionex, США). Данный метод позволил провести количественное определение продуктов гидролитического гидрирования целлюлозосодержащей биомассы. Были проведены исследования влияния варьируемых параметров на процесс гидролитического гидрирования целлюлозосодержащей биомассы.

На основании полученных результатов было определено, что процесс состоит из двух основных стадий: гидролиза целлюлозы до глюкозы и ее гидрогенолиза до полиолов. Кроме того, стадия гидрогенолиза глюкозы является лимитирующей. Стоит отметить, что облегчение разрыва связей С-С в молекуле целлюлозы происходит из-за наличия большого числа гидроксильных групп. В интервале температур 463–493 К происходит интенсивный процесс гидрогенолиза С-С связей глюкозы с образованием глицерола и гликолей (рисунок).

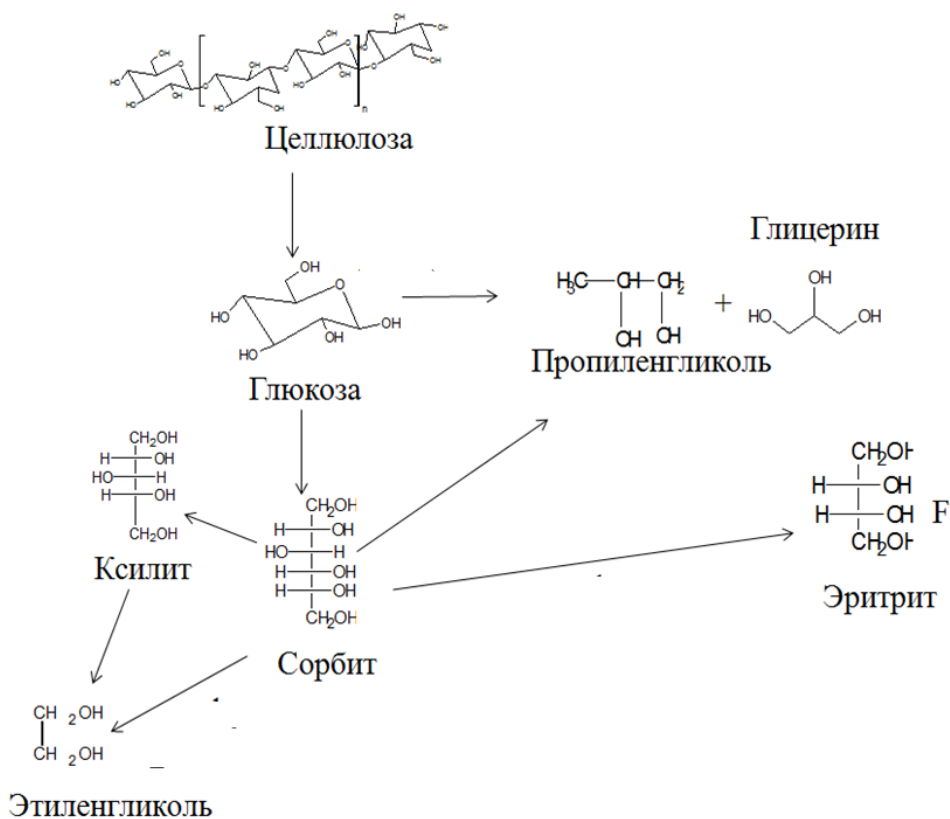


Схема гидролитического гидрирования целлюлозы на рутенийсодержащих катализаторах

Кроме того, на основании проведенных исследований было определено, что наиболее эффективным является рутенийсодержащий катализатор на основе нефункционализированного СПС (3 % Ru/СПС MN270). В этом случае достигается конверсия целлюлозы 64 % и селективность по сорбитолу составляет 43,5 %. При использовании носителей другого типа было отмечено снижение конверсии целлюлозы и селективности по сорбитолу. При исследовании функционализированных носителей снижение селективности по сорбитолу, вероятно, связано с отравлением активной фазы сульфо- и аминогруппами, присутствующими в структуре СПС. Таким образом, использование рутениевого композита на основе СПС MN270 дает возможность получить более высокий выход гексаолов по сравнению с промышленным композитом. При варьировании температуры процесса был выявлен рост конверсии, однако значения селективности стали падать после достижения максимума при температуре в 478 К.

Исследовано влияние параметров процесса гидролитического гидрирования целлюлозосодержащей биомассы на селективность по основным продуктам – сорбитолу, маннитолу, ксилитолу, эритритолу, глицеролу, этилен- и пропиленгликолю. На основе полученных данных были выбраны оптимальные параметры протекания реакции гидролитического гидрирования целлюлозосодержащей биомассы: температура 478 К, парциальное

давление водорода 6 МПа, время процесса 60 мин, соотношение Ru/целлюлоза (ммоль Ru в составе композита на 1 г целлюлозы) 0,042/1, процентное содержание рутения в композите 3 % (масс.). При данных условиях конверсия целлюлозы составила 64,0 %, селективность по сорбиту 43,5 %. Кроме того, были проведены исследования, направленные на определение стабильности используемого катализатора.

В дальнейших работах предполагается более глубоко изучить процесс гидролитического гидрирования целлюлозосодержащей биомассы с использованием катализаторов на основе полимерной матрицы. Кроме того, планируется провести физико-химические исследования материалов и данного процесса до и после его проведения.

Библиографический список

1. Verendel J.J., Church T.L., Andersson P.G. Catalytic One-Pot Production of Small Organics from Polysaccharides // *Synthesis*. 2011. № 11. P. 1649–1677.

2. One-pot catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol and other chemicals: From fundamental discovery to potential commercialization / M. Zheng [et al.] // *Chin. J. Cat.* 2014. № 35. P. 602–613.

3. Conversion of highly concentrated cellulose to 1,2-propanediol and ethylene glycol over highly efficient CuCr catalysts / Z. Xiao [et al.] // *Green Chem.* 2013. № 15. P. 891–895.

4. Катализаторы на основе сверхсшитого полистирола для процесса конверсии целлюлозы в полиолы / Манаенков О.В. [и др.] // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2012. № 6. С. 54–58.

5. Ru-Containing Polymeric Catalysts for Cellulose Conversion to Polyols / O.V. Manaenkov [et al.] // *Top. Catal.* 2014. № 57 (17-20). P. 1476–1482.

HYDROLYTIC HYDROGENATION OF CELLULOSE-CONTAINING BIOMASS INTO POLYOLS

Filatova A.E.

***Abstract.** This article discusses one of the problems of the modern chemical industry. It proposes the use of renewable raw materials for the production of lower polyols. And also offers a new environmentally friendly method for producing lower polyols using catalysts based on a polymer matrix. The research results of this process and the optimal conditions for the production of lower polyols are presented.*

***Keywords:** hydrolytic hydrogenation, biomass, catalyst, biofuel, polyols.*

Об авторе:

Филатова Анастасия Евгеньевна – магистрант кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: afilatowa@mail.ru

Научный руководитель – Матвеева Валентина Геннадьевна, д. х. н., профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: matveeva@yandex.ru

About the author:

Filatova Anastasia Evgenievna – undergraduate of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: afilatowa@mail.ru

Research manager – Matveeva Valentina Gennadevna, Doctor of Chemistry sciences, prof. Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: matveeva@yandex.ru

УДК 66.097: 66.095: 542.973

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНИЛБОРОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ БЕЗЛИГАНДНОГО ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ

Шкерина К.Н.

© Шкерина К.Н., 2020

***Аннотация.** В данной работе исследована активность катализатора Pd/MN100 в реакции Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой при варьировании концентрации NaOH и фенилбороновой кислоты. Подобраны оптимальные условия (2,5 ммоль фенилбороновой кислоты и 3 ммоль NaOH), обеспечивающие 100 % конверсию 4-броманизола за 40 мин реакции.*

***Ключевые слова:** кросс-сочетание Сузуки, сверхсшитый полистирол, палладий.*

Реакция кросс-сочетания Сузуки является одной из наиболее известных реакций в области тонкой химии [1]. Высокая хемоселективность, стабильность, нетоксичность, а также возможность использования различных реагентов с большим спектром функциональных групп, способствовали широкому практическому применению этой реакции, особенно в фармацевтической промышленности.

В отличие от традиционной реакции Мизороки – Хека (сочетание арилгалогенидов с алкенами), для которой в последние годы большинство исследователей пришли к единому мнению об истинно гомогенном характере катализа, общепринятая точка зрения на природу каталитически

активных частиц в реакции Сузуки – Мияуры (сочетание арилгалогенидов с арилбороновыми соединениями) на сегодняшний день отсутствует. Часть исследователей придерживается гипотезы об истинно гомогенной природе каталитически активных частиц, в то время как другие предполагают, что каталитически активными являются гетерогенные формы, включая катализ на поверхности палладиевых наночастиц [2].

Традиционные катализаторы реакций кросс-сочетания – гомогенные комплексы палладия, однако их регенерация для дальнейшего использования невозможна. В качестве альтернативы рассматривают безлигандные каталитические системы [3]. Самым известным безлигандным катализатором является Pd/C. К безлигандным катализаторам реакции Сузуки относят также соли палладия: ацетат палладия и хлорид палладия.

В рамках данной работы исследованы каталитические свойства образца на основе ацетата палладия, импрегнированного в сверхсшитый полистирол (СПС) марки MN100, производимый компанией Purolite® (Великобритания), содержащий в составе аминогруппы. Важно отметить, что перед началом реакции катализатор Pd/MN100 (содержание палладия 1 % (масс.)) восстанавливали в токе водорода (скорость потока 100 мл/мин) при температуре 300 °С в течение 3 ч.

Каталитическое тестирование проводилось на примере модельной реакции кросс-сочетания 4-броманизола (4-БрАн) и фенилбороновой кислоты (ФБК) в присутствии основания NaOH при температуре 60 °С. Реакция проводилась в смеси этанол/вода (4:1) при скорости перемешивания 900 об/мин при варьировании количества NaOH (от 1,5 до 3,8 ммоль) и ФБК (от 1,5 до 3 ммоль). Количество 4-БрАн во всех экспериментах составляло 1 ммоль, масса катализатора 30 мг. Целевым продуктом реакции являлся 4-метоксибифенил (4-МБФ), побочным – бифенил – результат гомосочетания ФБК.

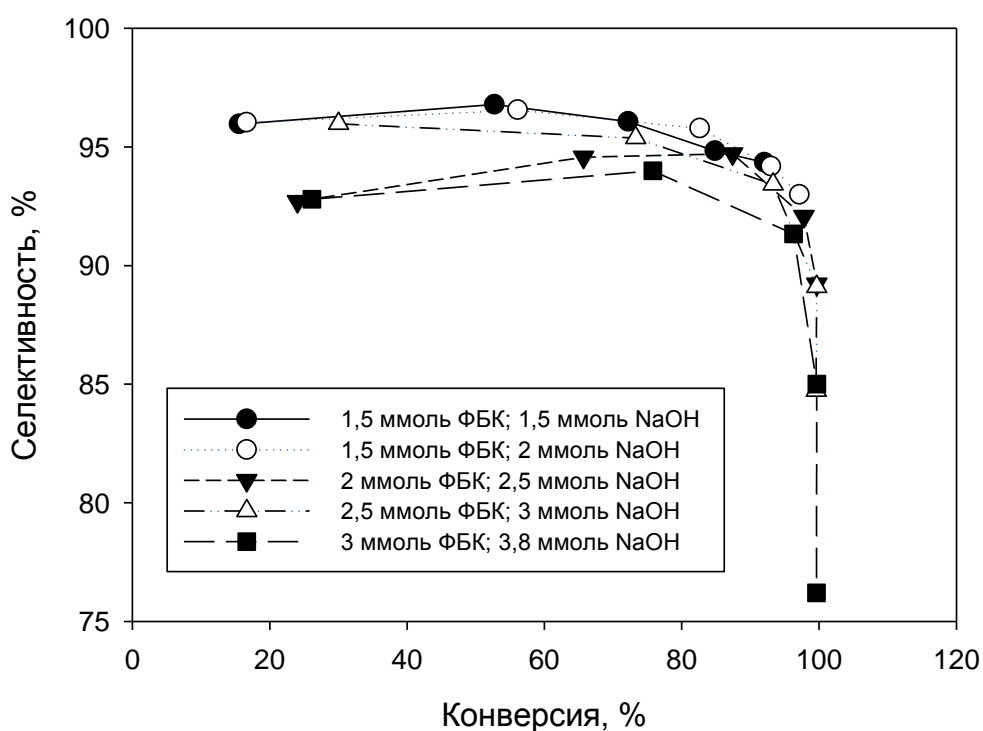
В ходе проведения экспериментов в термостатированный до заданной температуры реактор вносили ФБК, 4-БрАн и NaOH в 35 мл растворителя (10 мл воды и 25 мл этанола). После 60 мин отбирали «нулевую» пробу и вносили катализатор с 15 мл этанола. Общий объем жидкой фазы равнялся 50 мл. Общее время реакции составило 60 мин. В ходе реакции проводили отбор проб катализата на анализ, который осуществлялся методом газовой хромато-масс-спектрометрии с применением GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Каталитическая активность (приведенная скорость) определялась как тангенс угла наклона начального участка кривой на графике зависимости концентрации 4-БрАн от времени, отнесенный к концентрации всего палладия, участвующего в реакции.

Результаты, полученные в ходе варьирования концентрации NaOH и ФБК, представлены в таблице и на рисунке.

Влияние концентрации NaOH и ФБК
на поведение катализатора Pd/MN100

Количество ФБК, ммоль	Количество NaOH, ммоль	Конверсия 4-БрАн, %	Селективность по 4-МБФ, %	Приведенная скорость, моль(4-БрАн)/(моль(Pd)·мин)
1,5	1,5	92	94	14,4
1,5	2,0	97	93	16,0
2,0	2,5	~100	90	17,0
2,5	3,0	~100	85	24,0
3,0	3,8	~100	76	23,8



Зависимость селективности от конверсии 4-БрАн при варьировании количества ФБК и NaOH

Таким образом, в качестве оптимальных условий было выбрано следующее соотношение ФБК и NaOH: 2,5 ммоль ФБК и 3 ммоль NaOH. В данных условиях достигается 100 % конверсия 4-БрАн за 40 мин, при этом концентрация как ФБК, так и NaOH практически не оказывает влияния на селективность (см. рисунок), изменяется только значение приведенной скорости превращения 4-БрАн на катализаторе Pd/MN100.

Библиографический список

1. Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Белецкая И.П. Перспективы использования палладий-катализируемых реакций в тонком органическом синтезе: создание связи углерод-углерод // Российский химический журнал. 2006. № 4. С. 81–84.

2. Ларина Е.В. Разработка и применение кинетических методов исследования механизмов сложных процессов на примере реакции кросс-сочетания в присутствии «безлигандных» палладиевых каталитических систем: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Иркутск, 2017. 104 с.

3. Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Coctails” of catalysts and dynamic systems // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 2–19.

INFLUENCE OF CONCENTRATIONS OF PHENYLBORONIC ACID AND BASE ON THE BEHAVIOR OF LIGANDLESS PALLADIUM CATALYST BASED ON HYPER-CROSSLINKED POLYSTYRENE IN THE REACTION OF SUZUKI CROSS-COUPLING

Shkerina K.N.

Abstract. *In this article the activity of Pd/MN100 catalyst in the Suzuki reaction between 4-bromanisole and phenylboronic acid was investigated at variation of concentrations of NaOH and phenylboronic acid. Optimal conditions (2,5 mmol of phenylboronic acid and 3 mmol of NaOH) were selected, which provided 100 % conversion of 4-bromanisole for the reaction time of 40 minutes.*

Keywords: *Suzuki cross-coupling, hyper-crosslinked polystyrene, palladium.*

Об авторе:

Шкерина Кристина Николаевна – бакалавр кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: kshkerina@mail.ru

Научный руководитель – Никошвили Линда Жановна, к. х. н., доцент кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

About the author:

Shkerina Kristina Nikolaevna – bachelor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: kshkerina@mail.ru

Research manager – Nikoshvili Linda Zhanovna, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University, Tver.

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1. Производство строительных материалов, строительство и строительные технологии

<i>Бардов Н.П.</i> Пути оптимизации отопительных систем зданий.....	3
<i>Бардов Н.П.</i> Теплоэффективные полы и их особенности.....	7
<i>Бардов Н.П., Романов А.В.</i> Основные проблемы прогрессирующего обрушения многоэтажных зданий.....	11
<i>Булгаков А. Н., Москвина Ю.Н.</i> Строительство подземных сооружений под действующими транспортными коммуникациями.....	15
<i>Джабаров А.С., Трофимов В.И.</i> Улучшение структурно-механических свойств бетона включением высокомодульных и низко модульных волокон.....	19
<i>Дыгас Е.А., Куляев П.В., Кондратьев К.А.</i> Мелкозернистый карбонатный бетон с повышенной вязкостью разрушения.....	25
<i>Ефремова Д.Д.</i> Оптимизация проектирования внецентренно сжатых железобетонных колонн квадратного сечения с симметричным армированием.....	29
<i>Кабанов А.Н., Москвина Ю.Н.</i> Механизмы управления качеством в строительстве.....	32
<i>Карпова Д.А.</i> Строительные материалы на основе растительного сырья.....	37
<i>Дыгас Е.А., Кондратьев К.А., Куляев П.В.</i> Диссипация энергии в железобетонных стойках на основе карбонатного мелкозернистого бетона при действии поперечного удара.....	46

<i>Костева А.М.</i> Техническое обследование строительных конструкций перекрытия здания холодильника главного производственного корпуса мясокомбината в городе Твери.....	50
<i>Павенко А.Е., Березина М.А., Боброва А.Д.</i> Обоснование необходимости расчета зданий и сооружений на прогрессирующее обрушение.....	55
<i>Романов А.В., Шевкина А.В.</i> Основные преимущества возведения постнапряженных фундаментных плит.....	59
<i>Савельева А.С.</i> Пенодиатомитовый кирпич, его особенности и применение.....	63
<i>Федорова М.А., Павленко К.М., Тихова Н.Д.</i> Универсальные самодостаточные комплексы как инновационный способ управления застройкой городов.....	67
<i>Шевкина А.В., Романов А.В., Гавриленко А.В.</i> Конструктивные особенности монолитных плит перекрытий, напряженных без сцепления.....	71

Секция 2. Химия, химическая и биотехнология

<i>Абусук Д.А.</i> Цеолит ZSM5 как носитель для синтеза Ru-содержащего катализатора гидрирования леволиновой кислоты.....	76
<i>Бахвалова Е.С.</i> Применение ацетата палладия в качестве прекурсора активной фазы моно- и биметаллических полимерных каталитических систем реакции Сузуки – Мияура.....	80
<i>Бровка Р.В.</i> Кинетические особенности гидрирования D-глюкозы на никельсодержащем сверхсшитом полистироле.....	85
<i>Гончаров Д.Н., Москвина Ю.Н.</i> Результаты сравнения химических анкерных систем при реконструкции здания.....	89

<i>Гончарова А.А., Ущановский В.И.</i> Применение моно- и биметаллических катализаторов на основе сверхсшитого полистирола в реакции кросс-сочетания Сузуки.....	93
<i>Еремченкова Н.Э.</i> Исследование стабильности каталитической системы 3 % Pt/MN270 в жидкофазном селективном гидрировании нафталина.....	96
<i>Зайковская А.О.</i> Каталитическое гидрирование фенола до циклогексанона.....	101
<i>Засухина М.Д., Прутенская Е.А.</i> Экстракция меланиновых веществ из плодовой оболочки <i>Helianthus annuus</i> в ультразвуковом поле.....	104
<i>Костюченко Ю.А.</i> Технология получения обогащенных мармеладно-пастильных изделий.....	108
<i>Кузьмина А.В., Шувалова Н.Е.</i> Биотестирование почв, зараженных глифосатом, с помощью <i>Styloenchia mytilus</i>	112
<i>Макарова Н.А., Свиридова И.А., Гребенникова О.В.</i> Синтез биокаталитических систем на основе иммобилизованной пероксидазы корня хрена на магнитных наночастицах.....	116
<i>Михайлова А.Н., Гребенникова О.В., Сульман А.М., Шиманская Е.И.</i> Иммобилизация Horseradish peroxidase на полимерных носителях MN-100 и Sepabeads EC-NA.....	120
<i>Пономарчук Е.Е.</i> Влияние восстановления на поведение полимерсодержащих катализаторов реакции Сузуки на основе ацетата палладия.....	125
<i>Рассказова П.М.</i> Получение гель-пленки бактериальной целлюлозы с помощью культуры <i>Medusomyces gisevii</i>	130
<i>Уткина А.В.</i> Алкоксикарбонилирование арилбромидов в присутствии каталитической системы Pd/MN100.....	133

<i>Ущановский В.И., Гончарова А.А.</i> Гидрирование диметилэтинилкарбинола с применением моно- и биметаллических катализаторов на основе сверхсшитого полистирола.....	138
<i>Филатова А.Е.</i> Гидролитическое гидрирование целлюлозосодержащей биомассы в низшие полиолы.....	141
<i>Шкерина К.Н.</i> Влияние концентрации фенилбороновой кислоты и основания на поведение безлигандного палладиевого катализатора на основе сверхсшитого полистирола в реакции кросс-сочетания Сузуки.....	145