

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 678.5-1(043.3)

**САВИЦКАЯ**  
**Татьяна Александровна**

**НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ:  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ХИТИНА, КРАХМАЛА И ЛИГНИНА**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Минск, 2021

Работа выполнена в БЕЛОРУССКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ  
и в Учреждении БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА «НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ»

Научный консультант: **Ивашкевич Олег Анатольевич**,  
академик НАН Беларуси, доктор химических наук, главный  
научный сотрудник Учреждения БЕЛОРУССКОГО ГОСУ-  
ДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА «НАУЧНО-ИССЛЕ-  
ДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
ПРОБЛЕМ»

Официальные оппоненты: **Солдатов Владимир Сергеевич**,  
академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профес-  
сор, главный научный сотрудник Государственного науч-  
ного учреждения «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕ-  
СКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
БЕЛАРУСИ»

**Крутько Николай Павлович**,  
академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профес-  
сор, заведующий отделом композиционных материалов Гос-  
ударственного научного учреждения «ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

**Тарасевич Владимир Александрович**,  
доктор химических наук, профессор, главный научный со-  
трудник Государственного научного учреждения «ИНСТИ-  
ТУТ ХИМИИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НАЦИОНАЛЬ-  
НОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Оппонирующая организа-  
ция: Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАР-  
СТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Защита состоится « 21 » мая 2021 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций  
Д 01.24.01 в Государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕ-  
СКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» по адресу: 220072, г.  
Минск, ул. Сурганова, 13, ком. 402;

e-mail: [membrana@ifoch.bas-net.by](mailto:membrana@ifoch.bas-net.by); тел/факс (+37517) 272-16-79.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФОХ НАН БЕЛАРУСИ, г. Минск,  
ул. Сурганова, 13 и на сайте ИФОХ НАН БЕЛАРУСИ <https://ifoch.by/avtoreferaty/>.

Автореферат разослан « 19 » апреля 2021 г.

Ученый секретарь

Совета по защите диссертаций,  
кандидат химических наук, доцент

С. А. Праценко

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия достигнут значительный прогресс в области получения полимерных материалов с новыми свойствами методами синтетической химии как за счет разнообразия мономеров, дизайна иницирующих и каталитических систем, используемых для синтеза, так и за счет химической модификации известных полимеров путем полимераналогичных превращений, блок-, привитой- и статистической сополимеризации. Сегодня для удовлетворения возрастающих спроса и требований к материалам из полимеров наряду с синтезом новых химических полимерных структур развивается и физико-химическая модификация известных полимеров путем их совмещения в растворах, расплавах и в твердой фазе с функционализированными реагентами различной химической природы и молекулярной массы. Получаемые композиционные материалы обладают характеристиками, которые отличны от таковых для индивидуальных компонентов и не являются их простой суперпозицией. В большинстве случаев происходит появление новых свойств за счет синергического эффекта. Он возникает не только из-за изменения химического состава, но и вследствие формирования новой фазовой морфологии композитов, задаваемой способом совмещения компонентов. Получение полимерных композиционных материалов, изучение их свойств и структурных особенностей является одним из основных направлений развития современной физикохимии полимеров. При этом наиболее пристальное внимание привлекают полимеры, полученные не из нефтепродуктов, а из возобновляемых источников сырья.

Настоящее исследование посвящено созданию новых композиционных материалов из биоразлагаемых обладающих неограниченной сырьевой базой природных полимеров: целлюлозы, лигнина, хитина, крахмала и их производных путем совмещения компонентов в виде полимер-полимерных смесей, интерполиэлектролитных комплексов, дисперсий и комплексов с лекарственными субстанциями, минеральными солями, нефтепродуктами и растительными добавками. Проведение систематических исследований процессов получения таких композитов, установление зависимостей их физико-химических свойств от состава и структуры может позволить создать новые научные знания в области физико-химической модификации высокомолекулярных соединений, изготовить новые биоразлагаемые композиционные полимерные материалы с улучшенными свойствами и разработать комплексный подход к их получению из компонентов растительной биомассы с использованием процессов, основанных на принципах «зелёной» химии, т.е. экологически безопасных.

Создание новых материалов на основе природных возобновляемых полимеров и их производных для медицины, энергетики, сельского хозяйства, продовольственной отрасли, текстильной промышленности актуально особенно сейчас, когда технологии получения полимерных композиционных функциональных материалов с заданными свойствами отнесены к V технологическому укладу и рассматриваются в качестве основных в инновационном развитии экономики.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с научными программами (проектами), темами.** Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы 2. «Химический синтез и продукты» и 10. «Экология и природопользование», утвержденных постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г., № 190 «Об утверждении перечня приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы» и Государственной программе инновационного развития Республики Беларусь на 2021–2025 годы (Указ Президента Республики Беларусь № 156 от 7 мая 2020 года; пункт 2 «Биологические, медицинские, фармацевтические и химические производства», направление «Химические технологии и производства, нефтехимия»; пункт 4 «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы», направление «Композиционные и многофункциональные материалы»; пункт 5 «Агропромышленные и продовольственные технологии», направление «Продовольственная безопасность и качество сельскохозяйственной продукции»).

Диссертационная работа выполнялась на кафедре высокомолекулярных соединений Белорусского государственного университета и в лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» в рамках следующих заданий государственных научных программ: *ГПОФИ «Физиологически активные вещества»*: задание 3.20. «Разработка научных основ технологии получения новых высокогидрофильных мазей, содержащих водорастворимые производные целлюлозы» (2006–2010 гг., № гос. рег. 20065238); *ГППИ «Полимерные материалы и технологии»*, задание 2.28. «Разработать новый процесс получения гидратцеллюлозных и структурно-смешанных с другими полимерами волокон и пленок без применения сероуглерода» (2007–2010 гг., № гос. рег. 20073265); *ГППИ «Рациональное питание»*, задание 2.15. «Разработать и внедрить новый комбинированный препарат для повышения биологической ценности куриных яиц и мяса бройлеров» (2008–2010 гг., № гос. рег. 20081380); *программы Союзного государства «Современные технологии и оборудование для производства новых полимерных и композиционных материалов, химических волокон и нитей на 2008–2011 годы»*, шифр «Композит», № гос. рег. 20115216, «Создание универсальной (пилотной) установки получения волокон из растворов полимеров, в том числе гидратцеллюлозных» (договор № ВД-2008-9 от 11.09.2008 г.); *ГП «Инновационные биотехнологии»*, подпрограмма «Биоэнергетика (энергоресурсы)», задание 6.6. «Разработать и освоить опытно-промышленное производство твердого биотоплива из жидких нефте- и маслосодержащих отходов» (2010–2012 гг. № гос. рег. 20102835); *научно-технической программы Союзного государства «Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композици-*

онных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012–2016 годы», шифр «Компомат», контракт № ЮВК-2012-19 от 21 декабря 2012 г. «Разработка технологии и оборудования для опытно-промышленного производства композиционного твердого топлива из отходов нефтепродуктов и гидролизного лигнина» (№ гос. рег. 20130080); *научно-технической программы Союзного государства* «Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012–2016 годы», шифр «Компомат», контракт № ЮВК-2012-19 от 21 декабря 2012 г., «Разработка новой технологии получения самозатухающего волокна из растворов природных полимеров на опытно-промышленной установке мощностью 3000 кг в год» (№ гос. рег. 20130079); ГПНИ «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал» задание 2.74 «Разработка новых композиционных материалов на основе природных полимеров – целлюлозы, лигнина, хитина и их производных» (2014–2015 гг., № гос. рег. 20141232); ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Новые химические технологии и продукты», задание 1.16 «Коллоидно-химические основы совмещения в растворе и твердой фазе природных полимеров с низко- и высокомолекулярными соединениями различной химической природы и применения полученных продуктов в технологических процессах» (2016–2018 гг., № гос. рег. 20161370); ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Лесохимия», задание 4.1.11 «Исследование физико-химических закономерностей получения активированных углей из гидрофобизованного гидролизного лигнина» (2018–2020, № гос. рег. 20180173); *договоров с БФФИ № Х08Л-002 от 01.04.2008* (совместно с Латвийским государственным институтом химии древесины, г. Рига, Латвия) «Новое решение проблемы очистки поверхностных вод от нефтепродуктов» (2008–2010 гг. № гос. рег. 20081727); №Х20СЛКГ-003 от 17.02.2020 (совместно со Словацким сельскохозяйственным университетом, г. Нитра, Словакия) «Разработка новых составов и исследование свойств съедобных пленок и покрытий на основе полисахаридов и растительных антимикробных и антиоксидантных добавок» (2020–2023 гг., № гос. рег. 20200385); № Х18Р-176 (совместно с Институтом нефтехимического синтеза им. Топчиева, г. Москва, Россия) «Газо-(паро)разделительные мембраны на основе полисахаридов и других производных целлюлозы» (2018–2020 гг., № гос. рег. 20181414); № Х20КИ-010 от 03.02.2020 (совместно с Чжецзяньским Шужен университетом, г. Ханчжоу, КНР) «Влияние структуры углеродных волокнистых наполнителей, полученных из новых целлюлозных волокон, на активность биопленки в системе BioDeNOx» (2020–2022 гг., № гос. рег. 20200254); *хозяйственных договоров № 12/02-80/08 от 15.01.2008 г.* «Провести научно-исследовательские и опытные работы по превращению жидких маслосодержащих отходов в твердый вид топлива, пригодного для сжигания в термоустановке заказчика, и разработке технологии по очистке сточных вод в ЦТСЛ заказчика», заказчик РУП «Минский тракторный завод» (2008–2013 гг. № гос. рег. 20123081); № 18/02-01(12/24-82/15) «Разработать составы и изготовить опытные партии энтеросорбентов на основе активированного

угля, определить условия их введения в рацион питания молодняка крупного рогатого скота и поросят и провести анализ полученных результатов», заказчик ИП Сонец П.Н. (20.02.2015–31.12.2015, № гос. рег. 20150521); № 12/17-82/16 «Провести научно-исследовательские работы по получению съедобных и биоразлагаемых пленок и покрытий для упаковки пищевых продуктов», заказчик ОАО «Борисовский завод полимерной тары «Полимиз» (19.01.2016–30.06.2018 гг., № гос. рег. 20160534); № 12/94-82/16 «Разработать составы энтеросорбентных препаратов на основе активированного угля в отношении микотоксинов кормов и антибиотиков, наработать опытные партии для научно-хозяйственных опытов в животноводстве и птицеводстве», заказчик ИП Сонец П.Н. (2016–2017 гг. № гос. рег. 20163806); лицензионного соглашения № 12/16-2015Л от 30.12.2015 «О предоставлении права использования секретов производства («ноу-хау»), относящихся к составу производства и технологии производства водорастворимого производного целлюлозы и продуктов на его основе», лицензиат ООО «Фан Групп» (30.12.2015–30.12.2017).

**Цель и задачи исследования.** Цель диссертационного исследования – разработать физико-химические основы процессов получения композиционных материалов из природных полимеров: целлюлозы, лигнина, крахмала, хитина и их производных путем совмещения в растворах, дисперсиях и твердой фазе с функционализированными реагентами различной химической природы и молекулярной массы.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

- установить основные физико-химические закономерности процесса совмещения целлюлозы с хитозаном в ортофосфорной кислоте, выявить особенности реологического поведения их совместных растворов и разработать безотходный процесс получения структурно-смешанных волокон и пленок;

- определить условия комплексообразования новых водорастворимых полимеров: сульфата-ацетата целлюлозы и сульфата-ацетата хитина в различных солевых формах с производным хитина – хитозаном, антибиотиками цефалоспоринового и аминокликозидного рядов и L-аргинином и предложить пути создания на основе этих комплексов новых препаратов медицинского и сельскохозяйственного назначения;

- определить условия перехода дисперсий гидролизного лигнина в нефти и нефтепродуктах в связнодисперсное состояние и оценить возможность получения из них твердых композиционных топлив и активированных углей;

- получить растворы смесей крахмала с другими полисахаридами и биологически активными веществами, охарактеризовать их реологические свойства и разработать технологию получения из них плёночных материалов для упаковки пищевых продуктов;

- провести анализ соответствия разработанных процессов получения новых композиционных материалов принципам «зелёной» химии и предложить комплексный подход к эффективному использованию компонентов растительной биомассы.

**Объекты исследования:** целлюлоза, водорастворимые солевые формы её сложного эфира – сульфата-ацетата (САЦ), производные хитина – сульфат-ацетат (САХ) и хитозан (ХТЗ), структурно-смешанные волокна и композиционные мембраны из смесей целлюлозы с ХТЗ, смеси крахмала (кукурузного, картофельного, тапиокового) с альгинатом натрия (АН), агар-агаром (АА), растительными антимикробными добавками и полученные на их основе плёнки, комплексы солей САЦ и САХ с хитозаном, L-аргинином, антибиотиками аминокликозидного, цефалоспоринового рядов, таблетированные и гранулированные формы вышеперечисленных комплексов, иммобилизованных на активированном угле (АУ), гидрофобизованный гидролизный лигнин (ГЛ) и его дисперсии в нефти, нефтепродуктах и водных растворах смесей гидро- и дигидрофосфата калия и мезопористый АУ, синтезированный из композита ГЛ с нефтью.

**Предмет исследования:** процессы совмещения природных полимеров с различными по химической природе и молекулярной массе компонентами в растворе, дисперсиях и твердой фазе, реологические свойства полученных растворов смесей целлюлозы с ХТЗ, крахмала с АН, АА и антимикробными добавками, бикомпонентных дисперсий ГЛ в нефти и нефтепродуктах, структура и физико-химические свойства полученных композитов и мезопористого угля, изготовленного из них.

**Методы исследования:** реологический, УФ-, видимая и ИК-Фурье спектроскопия, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, динамическая лазерная дифракция, метод анализа траекторий наночастиц, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, рентгенофлюоресцентный анализ, высокоэффективная жидкостная хроматография, физико-химические методы испытаний волокон и пленок.

**Научная новизна.** Предложено объяснение механизма процесса совмещения целлюлозы с хитозаном в общем растворителе – ортофосфорной кислоте, который включает растворение полимеров, гомогенное распределение их макромолекул в растворе с последующим формированием совместных надмолекулярных агрегатов целлюлозы и ХТЗ, в которых реализуется флуктуационная сетка зацеплений взаимопроникающих сегментов макромолекул обоих полимеров. Такая морфология сохраняется и после их осаждения, то есть в твердой фазе: в волокнах и плёнках.

Впервые обнаружен факт появления в совместных растворах целлюлозы с ХТЗ в условиях сдвигового деформирования лиотропного жидкокристаллического (ЖК) мезоморфизма. Установлены причины данного явления и тиксотропного поведения исходных суспензий смесей полимеров и полученных из них растворов. Предложен способ получения самозатухающих волокон целлюлоза–ХТЗ состава 80–70 : 20–30 (масс. %) с кислородным индексом (КИ) 29–57 %. На основании установленной фазовой морфологии и химического состава смеси дано объяснение причин появления самозатухающих свойств у структурно-смешанных волокон, заключающихся в гомогенном распределении компонентов на молекулярном уровне в системе целлюлоза–

ХТЗ и в присутствии ХТЗ в волокне в виде дигидрофосфата хитозония, который содержит фосфатную группу и при горении выделяет азот.

Впервые синтезированы комплексы солевых форм водорастворимого САЦ с биологически активными соединениями. Установлено, что при смешении растворов САЦ в форме натриевой соли и ХТЗ в разбавленной уксусной кислоте, ее буферных растворах с ацетатом натрия и в хлоруксусных кислотах образуются нерастворимые интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) в форме корпускулярных и фибриллярных дисперсий, микрокапсул, пленок, коацерватов.

Показано, что степень связывания антибиотиков цефалоспоринового ряда целлюлозным полиэлектролитом зависит от степени экранирования заряда сульфатной группы противоионом в соответствии с лиотропным рядом ионов щелочных металлов. Предложена и подтверждена с помощью квантово-химических расчетов и экспериментов *in vitro* и *in vivo* гипотеза о том, что в комплексообразовании САЦ с L-аргинином, канамицином и другими антибиотиками принимает участие их не димерная, а мономерная форма, что и является причиной повышения фармакологической активности полимерных комплексов относительно инъекционных форм индивидуальных лекарственных субстанций.

Результаты реологического исследования растворов смесей различных крахмалов с АН, АА и растительными антимикробными добавками были проанализированы с помощью реологических моделей Оствальда-де-Вила, Гершеля-Балкли, Бингама и Кэссона. Установлено, что реологический профиль исследованных систем соответствует течению псевдопластических жидкостей, а коэффициенты аппроксимации наибольшие для степенных моделей. Найдена корреляция между значениями энергий активации вязкого течения исследованных композиций и прочностными характеристиками полученных из них пленок. При введении растительных добавок реологические характеристики формовочных композиций существенно не изменились. При этом плёнки приобрели бактериостатическую активность по отношению к штаммам бактерий *Haemophilus influenza* и *Streptococcus pneumonia*, которая оказалась наибольшей у плёнок, содержащих 30 % экстрактов *Caryophilly aromatici* (гвоздики) и *Cinnamomum inem* (корицы).

Высказана и подтверждена с помощью квантово-химических расчетов и экспериментальных данных по адсорбционной ёмкости ГЛ по отношению к нефтепродуктам гипотеза о наличии в нем внутренних пор. Дано объяснение впервые установленного эффекта перехода высоконаполненных текучих дисперсий ГЛ в нефтепродуктах в связнодисперсное (твердое) состояние, в котором агрегаты частиц ГЛ лишены подвижности, так как взаимодействуют друг с другом посредством капиллярных сил, возникающих за счет того, что прослойки (манжеты) жидкости между ними имеют вогнутый мениск. Определены высшая и низшая теплотворная способность композитов ГЛ–нефтепродукт. Установлены отличия стадий их горения от стадий горения индивидуальных компонентов.



По совокупности полученных результатов предложен комплексный подход к переработке основных компонентов биомассы: целлюлозы в волокна, лигнина в высококалорийные твердые топлива и в органоминеральные удобрения, которые можно использовать для повышения урожайности сельскохозяйственных культур, являющихся источником крахмал, который, в свою очередь можно использовать в качестве сырья для нового в Республике Беларусь полимерного композиционного материала – съедобных плёнок как первичной упаковки различных продуктов.

**Положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Новый способ совмещения целлюлозы с ХТЗ путем их растворения в ортофосфорной кислоте, позволяющий реализовать взаимодиспергирование полимеров на молекулярном уровне и обеспечить за счет этого формирование при сдвиговом деформировании лиотропной жидкокристаллической мезофазы, что позволило получить прочные структурно-смешанные целлюлозно-хитозановые волокна и плёнки с комплексом новых свойств, отсутствующих у целлюлозы, а именно: самозатухания и бактериостатической активности.

2. Условия синтеза нерастворимых интерполиэлектролитных комплексов САЦ с ХТЗ в растворе, их состав и строение в зависимости от природы растворителя и его ионной силы. Доказательства возможности их использования в сочетании с АУ в качестве основных компонентов эффективной добавки к кормам птиц и животных, повышающей прирост массы, удаляющей микотоксины и антибиотики, а также в качестве флокулянтов для очистки воды методом углевания.

3. Факт повышения фармакологической активности L-аргинина, цефтриаксона, цефотаксима и канамицина за счет их перехода из димерной в мономерную форму при комплексообразовании с САЦ, позволивший предложить комплексы, иммобилизованные на АУ, для создания новых пероральных лекарственных форм и гидрофильных мазевых композиций.

4. Экстремальная зависимость прочностных свойств крахмальных плёнок от содержания в них альгината натрия, коррелирующая с реологическими константами формовочных композиций и сохраняющаяся при введении растительных антимикробных добавок.

5. Гипотеза о существовании в ГЛ «внутренних» пор, объясняющая его повышенную адсорбционную активность по отношению к нефти и её компонентам. Впервые установленный факт превращения текучих дисперсий гидрофобизованного ГЛ при его смешении с нефтепродуктами в связнодисперсное твердое состояние и объяснение причин этого явления.

6. Новые составы твердых композитов ГЛ с нефтепродуктами и водным раствором смеси гидро- и дигидрофосфата калия и возможность их применения в качестве высококалорийных композиционных топлив, прекурсора для получения АУ и органоминеральных удобрений.

7. Концепция комплексного использования компонентов растительной биомассы в новых экологически безопасных процессах их переработки, основанных на принципах «зелёной» химии.

**Личный вклад соискателя.** Участие автора диссертационной работы состояло в определении путей решения научных задач, постановке методик исследования, получении основных экспериментальных данных, интерпретации и описании их в виде монографии, научных статей, тезисов и патентов. В определении стратегических целей работы и оценке возможных направлений её развития принимал участие научный консультант соискателя академик О. А. Ивашкевич. Значительная часть экспериментальных результатов, приведенных в диссертационной работе, получены лично соискателем при участии сотрудников лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки Учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» проф. Гриншпана Д. Д., в.н.с. Цыганковой Н. Г., с.н.с. Макаревич С. Е., м.н.с. Гончара А.Н., аспирантов Шибайло Т.Н., Шахно Е. А., Резникова И. В., студентов Готиной Е. А., Босько И.А. (химический факультет БГУ), у которых соискатель являлся научным руководителем курсовых, дипломных и диссертационной работ. Исследование процессов горения твердых композиционных топлив было выполнено совместно с проф. Г. М. Тельшевой и н.с. А. С. Аршаницей в лаборатории химии лигнина Латвийского государственного института химии древесины (г. Рига). В отделе технологических исследований этого же института совместно с в.н.с. Я. Ризиковсом был проведен эксперимент по получению из твердых композитов ГЛ–нефтепродукт активированных углей и исследована их структура. Испытание эффективности комплексного препарата сульфата ацетата целлюлозы с аргинином и углем на белых крысах линии *Wistar* было проведено совместно с проф. М. В. Покровским, проф. Т. Г. Покровской и доц. В. И. Якушевым в НИИ фармакологии живых систем Белгородского государственного национального исследовательского университета (г. Белгород). Исследование реологических свойств растворов крахмала и его смесей другими полимерами было проведено совместно с профессором Хуо По в Чжецзяньском Шужен университете (г. Ханчжоу). Исследование антибактериальной активности пленок с растительными добавками было выполнено в лаборатории клинической и экспериментальной микробиологии РНПЦ эпидемиологии и микробиологии, возглавляемой чл.-корр. НАН Беларуси Л. П. Титовым. Ряд физико-химических анализов, спектральных исследований, квантово-химических расчетов и прикладных работ были выполнены совместно с сотрудниками других лабораторий, организаций и учреждений, на что в тексте диссертации даны ссылки на опубликованные источники с указанием соавторов.

**Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов.** Основные результаты доложены на 24, 25, 26 Симпозиумах по реологии (Карачарово, Россия, 2008; Осташков, Россия, 2010; Тверь, Россия, 2012); 2-м семинаре Латвийского института химии древесины в рамках проекта WOOD-NET FP7-203459 “Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry” (г. Рига, Латвия, 2011); XI Международной

конференции IMTEX'2011 (Лодзь, 2011); международном научном семинаре "Bio-Economy in Eastern Europe: focusing Biofuels&biorefineries" (Франкфурт, Германия, 2012); II Международный водно-химический форум, Минск, Республика Беларусь, 2012 г.); Белорусско-Германском семинаре «Energy efficiency and resource saving» (Минск, Республика Беларусь, 2013), Белорусско-Латвийском Форуме «Беларусь–Латвия: Наука, Инновации, Инвестиции», (Минск, Республика Беларусь 2007), IX международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы экологии» (г. Гродно, Республика Беларусь, 2013); Международной научно-технической конференции «Вычислительные методы, модели и образовательные технологии», (Брест, Республика Беларусь 2013), Международной научно-практической конференции «Мониторинг окружающей среды: научные результаты, современные технологии и перспективы развития» (Минск, Республика Беларусь, 2013), Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы математики и естественных наук и их преподавания», (Могилев, 2013), 2-й Белорусско-Латвийском Форуме «Наука, Инновации, Инвестиции», (Минск, Республика Беларусь 2014), Республиканском семинаре «Перспективные направления использования новых материалов» (Минск, Республика Беларусь, 2014), Международной научно-технической конференции «Поликомтриб – 2015» (Гомель, Республика Беларусь, 2015); Международной научно-практической конференции «Белорусские лекарства-2016» (Минск, Республика Беларусь, 2016); Международной конференции «Green and Sustainable Chemistry Conference» (Берлин, Германия, 2016); Юбилейной научной конференции ИНХС РАН (Москва, Россия, 2019), XVI Всероссийской научной конференции Мембраны-2019 (Сочи, Россия, 2019).

Результаты диссертационной работы были использованы на ОАО «Бобруйский завод биотехнологий», где по запатентованной технологии (патент ЕА № 030791) из ГЛ и отходов нефтепродуктов было произведено более 5000 тонн композиционного топлива, и на ОАО «Борисовский завод полимерной тары ПОЛИМИЗ», где была создана опытно-промышленная установка (технологическая линия) и наработаны экспериментальные образцы в виде рулонов съедобных плёнки на основе крахмала шириной 65 см и длиной 15 м.

**Опубликованность результатов диссертации.** По материалам диссертации опубликовано 78 научных работ: 1 монография (20,1 авт. л.); 22 статьи в научных изданиях, соответствующих п.18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (8,3 авт. л.), в том числе 7 за рубежом, 2 главы в коллективных монографиях; 1 обзорная статья (без соавторов); 12 статей в других научных изданиях, в том числе 6 за рубежом, 17 статей в сборниках статей и материалов научных конференций, 16 тезисов докладов научных конференций, получено 7 патентов. Общий объем опубликованных материалов составляет 45,1 авт. л.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав основной части, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет

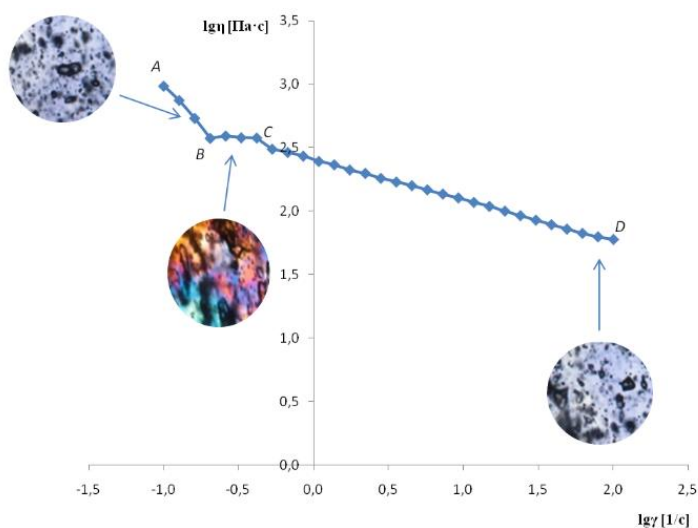
359 страниц, в том числе 134 иллюстрации на 45 страницах, 56 таблиц на 24 страницах и 16 приложений на 100 страницах. Список библиографических источников насчитывает 312 наименований, включая 78 публикаций соискателя.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В **первой главе** представлен анализ современного состояния исследований в области получения композитов на основе целлюлозы, хитина и ХТЗ, свидетельствующий о том, что, несмотря на давний интерес к таким материалам, их получение не нашло широкого практического применения вследствие нерешенной проблемы совмещения этих полимеров на молекулярном уровне.

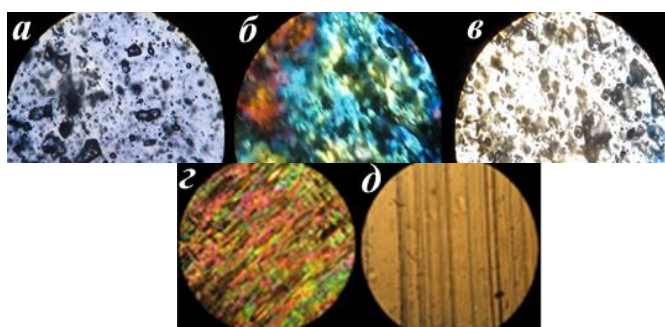
Нами экспериментально показано, что реальным на сегодня вариантом для организации промышленного производства композитов состава целлюлоза–ХТЗ является предложенная Учреждением БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» технология, основанная на новом способе *получения совместных растворов целлюлозы и ХТЗ в ортофосфорной кислоте в условиях, исключающих интенсивную деструкцию полимеров*. Совмещение осуществляли совместным растворением полимеров с использованием стадии активации, что позволило получить гомогенные растворы с концентрацией полимеров 7–9 % (масс.) при отношении целлюлоза : ХТЗ = 90 : 10; 80 : 20; 75 : 25 и 50 : 50 (масс. ч.), не имеющие признаков фазового разделения [5].

В условиях сдвигового деформирования поведение совместных растворов отличалось от классических псевдопластических жидкостей: в достаточно узкой области скоростей сдвига на структурной ветви реологических кривых появлялся участок, в пределах которого вязкость не зависела от скорости сдвига вследствие перехода системы в лабильное упорядоченное состояние (Рисунок 1).



**Рисунок 1.** – Реологические кривые вязкости при 293 К 8 % раствора целлюлоза : ХТЗ = 90 : 10 в ортофосфорной кислоте и микрофотографии в поляризованном свете капель раствора в соответствующих условиях сдвига

Наличие «квазиньютоновской» ветви на реограммах вязкости свидетельствует о том, что макромолекулы целлюлозы и ХТЗ образуют совместные элементы течения (домены), которые ориентируются в потоке и достигают предельной в данных условиях ориентации с образованием жидкокристаллической мезофазы. Такое анизотропное состояние раствора, индуцированное сдвиговым напряжением, вызывает двулучепреломление, которое отчетливо видно по игре цветов при просмотре капель раствора в поляризованном свете и сохраняется в

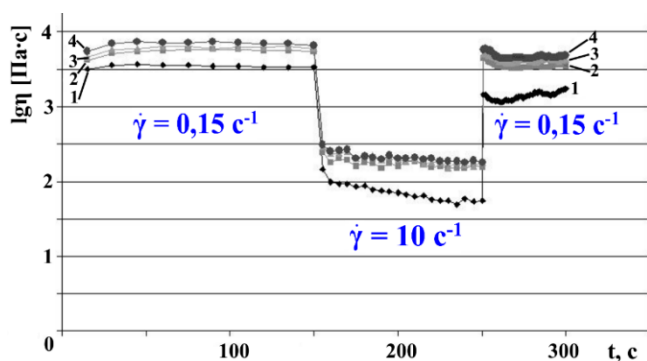


*a* – исходного в отсутствие сдвига; *б* – в условиях сдвига; *в* – после прекращения сдвига,

*z* – целлюлоза : хитозан = 90 : 10 и *д* – целлофан

Рисунок 2. – Микрофотографии в поляризованном свете капли раствора целлюлоза : хитозан = 90 : 10

(*a–в*) в различных условиях сдвигового деформирования и пленок (*z, д*)



1 – целлюлозный раствор; 2 – целлюлоза : хитозан =

90 : 10; 3 – целлюлоза : хитозан = 80 : 20;

4 – целлюлоза : хитозан = 75 : 25

Рисунок 3. – Тиксотропное поведение растворов при 303 К

осуществлено в лабораторных условиях, а затем на ОАО «Светлогорск-Химволокно», где была создана опытно-промышленная установка с производительностью по волокну 10 кг в сутки (Рисунок 4). Волокна формовали в охлажденную до температуры 278–291 К осадительную ванну, представляющую собой водный раствор смеси гидро- и дигидрофосфата калия. В результате были получены волокна с гладкой поверхностью и однородным поперечным срезом округлой формы, характерной для вязкозных высокомодульных и полинозных волокон (Рисунок 4) [9].

Они имели модуль упругости (1200–1400 сН/текс), что значительно превышает модуль упругости обычных вязкозных волокон, хлопка и шерсти (200–300 сН/текс) и при этом дополнительно характеризовались эксклюзивно высоким кислородным индексом (КИ): от 28 % до 57 %, что выше, чем у аппретированного неорганическими негорючими веществами огнестойкого гидратцеллюлозного волокна Lenzing FR (КИ 28,5 %) и синтетического полиоксидиазольного волокна Арселон (КИ 28–30 %).

плёнках. Из рисунка 2 следует, что в отличие от целлюлозно-хитозановых плёнок обычные целлофановые плёнки, которые также формируются из вязкозных растворов, не обладают наведенной анизотропией. ЖК-упорядочение при их течении отсутствует [7].

Близость химического строения целлюлозы и ХТЗ позволила совместить эти полимеры в растворе на молекулярном уровне. Свидетельством гомогенного смешения целлюлозы и ХТЗ в общем растворителе явились тиксотропные свойства растворов. Рисунок 3 иллюстрирует влияние ХТЗ на тиксотропность целлюлозного раствора: раствор смеси целлюлозы с ХТЗ быстрее восстанавливает структуру, чем целлюлозный раствор вследствие ослабления межмолекулярных взаимодействий между макромолекулами целлюлозы (Рисунок 3, кривые 1 и 2–4). В данном тесте на тиксотропность режим «состояние покоя → деформация сдвига → состояние покоя» создавали изменением скорости сдвига:  $0,15 \text{ c}^{-1} \rightarrow 10 \text{ c}^{-1} \rightarrow 0,15 \text{ c}^{-1}$  [8].

Формование волокон сначала было



Рисунок 4. – Опытная установка получения самозатухающего целлюлозно-хитозанового волокна состава целлюлоза : хитозан = 80 : 20 и поперечный срез элементарного волокна

ного волокна способности к самозатуханию помимо особой фазовой морфологии способствует нахождение в нем ХТЗ в виде его негорючей соли – дигидрофосфата хитозония, которая является источником азота и фосфора. При этом композиционные волокна в сухом состоянии обладали прочностью 18–25 сН/текс и удлинением 10–20 %, высокой гигроскопичностью (16–18 %) и за счет наличия ХТЗ бактериостатической активностью. Из совместных растворов смесей целлюлозы с ХТЗ в ортофосфорной кислоте были также изготовлены газоразделительные композиционные мембраны на тканевых подложках (Рисунок 5) с высокой по сравнению с известными целлюлозными мембранами селективностью разделения по паре  $O_2/N_2$ , обратной селективностью по паре  $CH_4/CO_2$  и повышенной проницаемостью паров воды по сравнению с этанолом [16, 17].

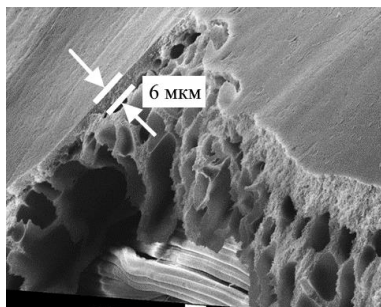


Рисунок 5. – СЭМ-снимок поперечного среза плёночного слоя композиционной мембраны

и  $N_2$  соответственно  $4,2 \cdot 10^{-6}$  и  $1,6 \cdot 10^{-6}$   $cm^3/cm^2 \cdot c \cdot cm$  рт.ст.

**Вторая глава** содержит обзор состояния исследований в области получения полимерных композиций медицинского назначения на основе сульфатированных полисахаридов и результаты новых исследований условий синтеза и физико-химических свойств композитов солей САЦ с биологически активными веществами. Этот эфир целлюлозы является полужесткоцепным полиэлектролитом (величина сегмента Куна  $A = (220 \pm 30) \times 10^{-10}$  м). В водных растворах его солевые формы при высоких концентрациях образуют лиотропные ЖК структуры [2].

Для достижения такого значительного эффекта снижения горючести необходима высокая равномерность распределения полимерных компонентов друг в друге. Поэтому можно предположить, что при формовании композиционных волокон из растворов целлюлозы и ХТЗ в общем растворителе происходит совмещение этих полимеров на уровне макромолекул и последующее формирование совместных надмолекулярных структур за счет взаимодиффузии сегментов. При этом взаимная растворимость полимеров в растворе сохраняется и в твердой фазе [14, 22].

Появлению у структурно-смешанного волокна способности к самозатуханию помимо особой фазовой морфологии способствует нахождение в нем ХТЗ в виде его негорючей соли – дигидрофосфата хитозония, которая является источником азота и фосфора. При этом композиционные волокна в сухом состоянии обладали прочностью 18–25 сН/текс и удлинением 10–20 %, высокой гигроскопичностью (16–18 %) и за счет наличия ХТЗ бактериостатической активностью. Из совместных растворов смесей целлюлозы с ХТЗ в ортофосфорной кислоте были также изготовлены газоразделительные композиционные мембраны на тканевых подложках (Рисунок 5) с высокой по сравнению с известными целлюлозными мембранами селективностью разделения по паре  $O_2/N_2$ , обратной селективностью по паре  $CH_4/CO_2$  и повышенной проницаемостью паров воды по сравнению с этанолом [16, 17]. Например, максимальное значение идеальной селективности  $\alpha (O_2/N_2)$  составляло 2,5 при проницаемости по  $O_2$

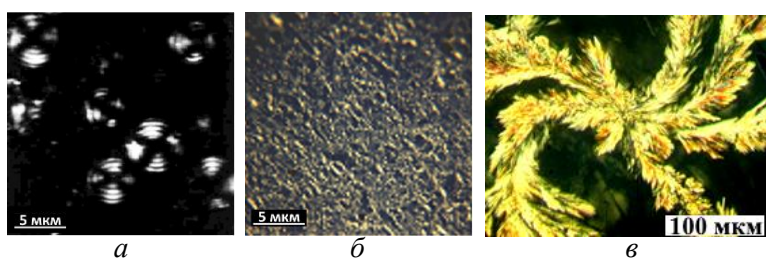


Рисунок 6. – Морфологические структуры в растворах Na-САЦ: 42 % – сферолиты (а); 55 % – полностью анизотропный раствор (б); 67,5 % – фрактальные кластеры (в)

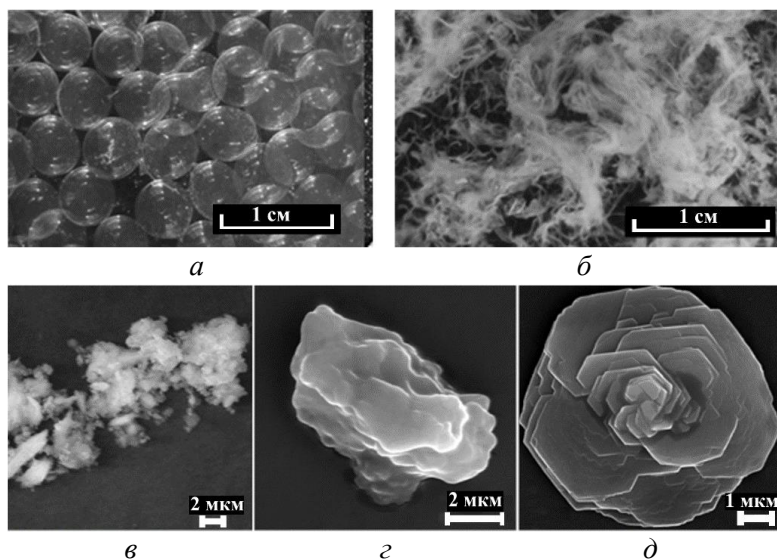
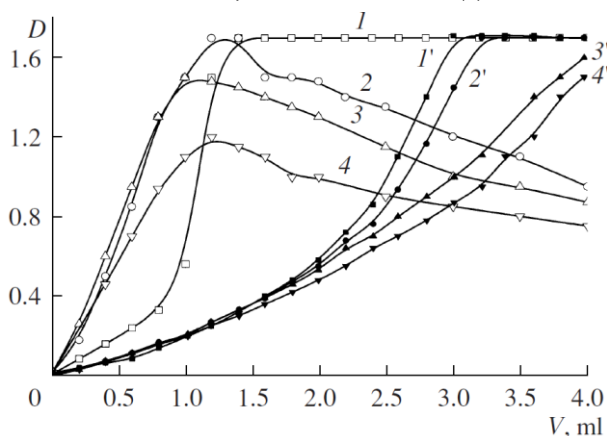


Рисунок 7. – Цифровые (а, б) и СЭМ (в–д) снимки ИПЭК ХТЗ и Na-САЦ, полученных при капельном смешении растворов полимеров в 0,16 М AcOH с 0,1 М AcONa (а–в) и 0,16 М  $CCl_3COOH$  (д)



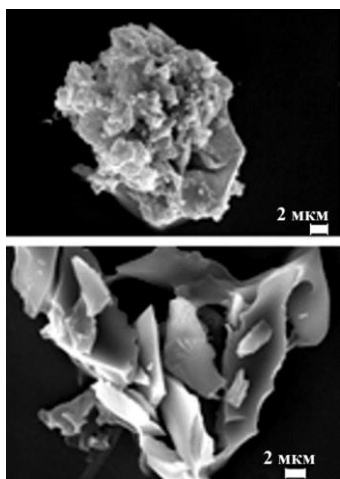
1 – 0,16 М AcOH; 2 – 0,16 М AcOH + 0,1 М AcONa;  
3 – 0,16 М AcOH + 0,2 М AcONa;  
4 – 0,16 М AcOH + 0,3 М AcONa

Рисунок 8. – Кривые коллоидного титрования раствора Na-САЦ (рН 1,5) раствором ХТЗ (1, 2, 3, 4) и наоборот (1', 2', 3', 4') в уксусной кислоте и её буферных растворах

На рисунке 6 представлены формирующиеся в растворах САЦ как отдельные упорядоченные анизотропные структуры сферолитов (а), так и полностью анизотропный раствор (б). Способность САЦ к формированию высокоупорядоченных структур иллюстрирует и факт образования им в условиях адсорбционного набухания в атмосфере повышенной влажности надмолекулярных структур типа фрактальных кластеров (в). Учитывая уникальные свойства солей САЦ и биологическую активность ХТЗ, представилось целесообразным синтезировать новые интерполиэлектролитные комплексы САЦ и ХТЗ и исследовать их физико-химические свойства.

Синтез ИПЭК осуществляли смешением растворов индивидуальных полимеров. Было установлено, что при использовании в качестве растворителя Na-САЦ и ХТЗ разбавленных водных растворов уксусной кислоты и её хлорпроизводных: моно-, ди- и трихлоруксусной кислот выделяется в виде нерастворимых продуктов, форма и размер которых зависят от концентрации полимеров, вида растворителя и степени ионизации САЦ (Рисунок 7).

Рисунок 8 иллюстрирует влияние растворителя на формирование частиц ИПЭК. Молярное отношение ХТЗ : Na-САЦ, соответствующее составу комплекса и определяемое по выходу кривой коллоидного титрования на плато,

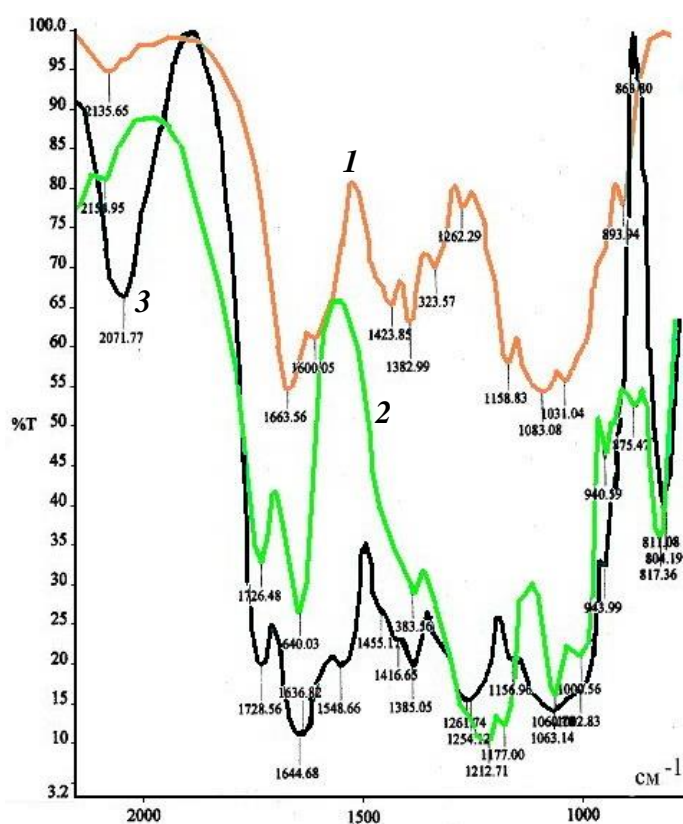


*a* – раствора Na-САЦ раствором ХТЗ,  
*б* – раствора ХТЗ раствором Na-САЦ  
 Рисунок 9. – СЭМ-снимки частиц ИПЭК,  
 образующихся в уксусной кислоте,  
 в зависимости от порядка титрования

составило 2:3 в уксусной кислоте и 1:2 в её буферных растворах. Форма частиц определялась порядком смешения (Рисунок 9) [3].

*a* Из ИК-спектров (Рисунок 10) следует, что комплексообразование полимеров обусловлено электростатическим взаимодействием сульфатных групп с протонированными аминогруппами при одновременном образовании водородных связей между различными функциональными группами полимеров. В спектре ИПЭК по сравнению со спектром САЦ смещаются полосы 1212 и 875  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащие ассиметричным и симметричным валентным колебаниям сульфатной группы. Одновременно появляются полосы, отсутствующие у САЦ и ХТЗ: 2072 и 1548  $\text{см}^{-1}$ . Полоса 2072  $\text{см}^{-1}$  характерна для составного колебания молекул «свободной» воды, суммирующего деформационные и либрационные колебания.

В данном случае это вода, входящая в состав гидратных оболочек катионов. Полоса 1548  $\text{см}^{-1}$  появляется при синтезе ИПЭК в результате смещения полосы



1 – ИК-спектр хитозана; 2 – ИК-спектр Na-САЦ; 3 – ИК-спектр ИПЭК

Рисунок 10. – ИК-спектры индивидуальных полимеров и ИПЭК на их основе

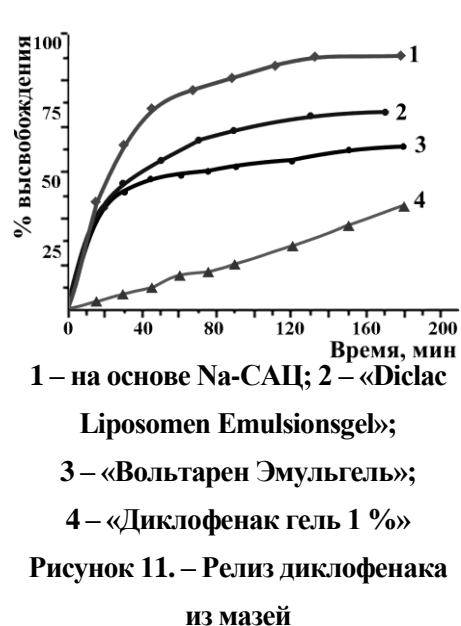
1600  $\text{см}^{-1}$ , обусловленной деформационными колебаниями аминогрупп ХТЗ, и соответствует новому состоянию этих аминогрупп, участвующих в электростатическом взаимодействии с сульфатными группами САЦ. На образование нового макромолекулярного соединения указывают и характерные изменения, происходящие в области водородных связей 3300–3600  $\text{см}^{-1}$ . Об этом же свидетельствуют и результаты термического исследования комплекса. На кривых ДТГ и ДСК исчезают пики, соответствующие индивидуальным полимерам, и появляется новый единый пик ИПЭК. Так, температура максимальной скорости разложения для ИПЭК составляет 490 К. Она лежит между соответствующими температурами для САЦ и ХТЗ, соответственно 473 К и 563 К [4].



Помимо интерполиэлектролитных реакций Na-САЦ были исследованы процессы его комплексообразования с низкомолекулярными биологически активными веществами. ИК- и видимые спектры показали, что Na-САЦ взаимодействует с L-аргинином (L- $\alpha$ -амино- $\delta$ -гуанидовалериановой кислотой) с образованием водорастворимого комплекса молярного состава L-аргинин : Na-САЦ = 1:1. Иммуобилизация этого комплекса на АУ позволила получить его таблетированную форму. Оценка *in vivo* этой лекарственной формы L-аргинина на экспериментальных животных (белых крысах самцах линии WISTAR) на ADMA-(асимметричной диметиларгининоподобной) модели L-NAME (N<sup>o</sup>-нитро-L-аргинин-метиловый эфир)-индуцированной эндотелиальной дисфункции показала её статистически значимое преимущество: большую антигипертензивную и эндотелиопротективную активность комплекса по сравнению с чистым L-аргинином. В результате адренореактивность у интактных животных составила 199,2±8,3 мм.рт.ст., получавших L-NAME – 247,3±4,8 мм.рт.ст., L-NAME + L-аргинин – 223,5±7,3 мм.рт.ст. и получавших L-NAME + L-аргинин – Na-САЦ (200 мг/кг) – 201,6±12,3 мм.рт.ст.

Установлено, что растворимость полимерных комплексов антибиотиков с Na-САЦ зависит от количества аминогрупп в их структуре. Так, линкозамидный антибиотик линкомицин с одной аминогруппой образовывал с Na-САЦ водорастворимые комплексы с переносом заряда, о чем можно судить по появлению в растворах интенсивной голубой окраски. В это же время аминогликозидный антибиотик гентамицин с пятью аминогруппами при смешении с Na-САЦ образовывал не растворы, а коацерваты и гели.

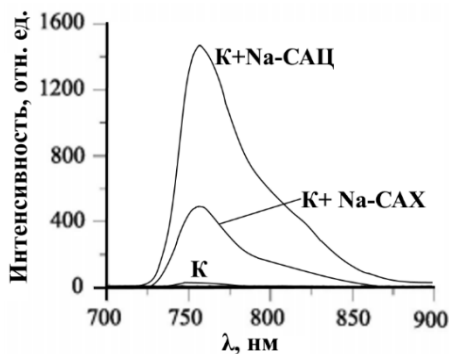
Способность антибиотиков и других лекарственных препаратов, например, диклофенака, образовывать продукты, совместимые с Na-САЦ на молекулярном уровне, была использована нами для приготовления модельных мазей с использованием водно-



глицириновых растворов Na-САЦ. Отличительной особенностью мазевых композиций оказалась их высокая осмотическая активность. Сопоставление коэффициентов осмотической активности  $\alpha$ , определенных методом равновесного диализа через полупроницаемую целлофановую мембрану, показало, что мазевые основы, содержащие Na-САЦ, являются высокогидрофильными и превосходят традиционные основы по этому показателю в 10–15 раз. Например, для геля метилцеллюлозы  $\alpha = 14 \%$ , а для геля Na-САЦ  $\alpha = 220 \%$ . Гелевая мазевая форма диклофенака, приготовленная на основе Na-САЦ, в отличие от промышленно выпускаемых аналогов, характеризовалась более высокой скоростью и полнотой релиза (Рисунок 11), которые

оценивали методами диффузии через мембрану в тестере растворимости и методом диффузии в гель [10].

В опытах *in vivo* нами был смоделирован трансдермальный перенос лекарственных веществ из гидрофильных мазей на основе Na-САЦ и Na-САХ. В качестве модели использовали зелёный краситель полиметинового ряда (К), регистрация которого в коже возможна посредством записи спектра флуоресценции при действии электромагнитного излучения с длиной волны  $\lambda = 632,8$  нм. В результате оказалось, что сам краситель не проникает через кожу, а его комплексы с Na-САЦ и Na-САХ, превращаясь в гидрофобные частицы, преодолевают липофильный барьер эпидермиса (роговой слой кожи), а затем при контакте с биологической жидкостью (кровью или лимфой) разлагаются на составляющие: полимер, не проникающий в кровь из-за своих размеров, и краситель, растворимый в крови. Измерение интенсивности флуоресценции красителя производили спустя час после нанесения на кожу и её обработки щелочью, разрушающей краситель. Из Рисунка 12 следует, что только комплексообразование с полимерами обеспечивает трансдермальный перенос красителя.



**Рисунок 12.** – Спектры флуоресценции красителя в коже при возбуждении излучением мощностью 5 мВт

Мазевые основы с Na-САЦ и Na-САХ были предложены нами для создания новых составов мазей, в которые можно вводить не только лекарственные субстанции, но и высокодисперсный сорбент – АУ для более эффективной обработки гнойно-некротических ран при лечении трофических язв и т.п.

Нами установлено, что антибиотики цефалоспоринового ряда ЦЕФТР и ЦЕФОТ взаимодействуют с литиевой, натриевой и калиевой формами САЦ с образованием водорастворимых комплексов нестехиометрического состава. Степень связывания антибиотиков зависит от степени экранирования заряда сульфатной группы противоионом в соответствии с лиотропным рядом ионов щелочных металлов. Соответственно изменяются и составы комплексов: Li-САЦ : ЦЕФТР = 2,5:1; Na-САЦ : ЦЕФТР = 2,0:1; K-САЦ : ЦЕФТР = 1,5 : 1 моль-звено/моль. Как следует из рисунка 13, по данным лазерной дифракции размер частиц для полимерных комплексов ЦЕФТР возрастает от 100 нм в случае Na-САЦ+АБ до 250 нм в случае Li-САЦ+АБ, что подтверждено методом анализа траекторий движения наночастиц (nanoparticles tracking analysis). Помимо противоиона на размер частиц комплексов влияет и концентрация раствора полиэлектролита. Увеличение концентрации выше концентрации кроссовера, которая соответствует началу перекрывания полимерных клубков в объеме раствора, приводит к росту размера частиц комплексов. На это указывает рост размеров надмолекулярных образований, зафиксированных в твердой фазе, т.е. в плёнках, полученных из растворов с такими концентрациями [13, 15].

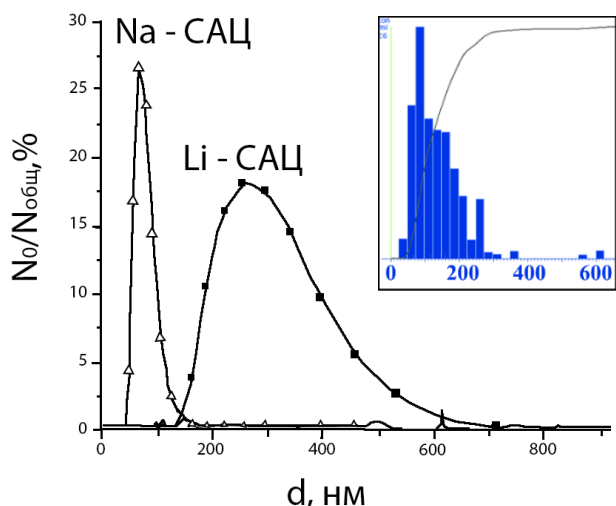
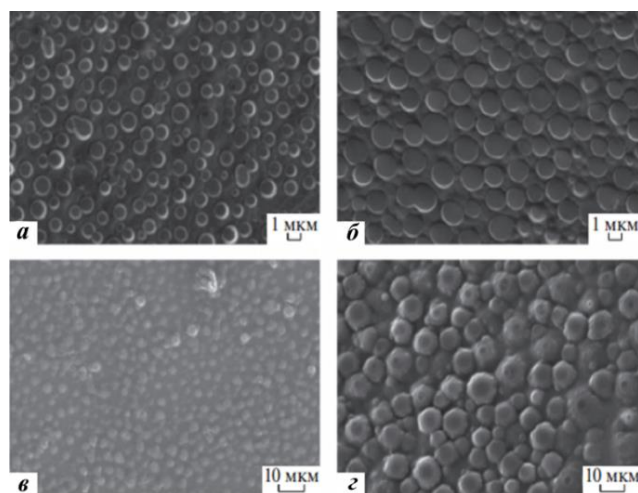


Рисунок 13. – Распределение частиц

по размерам в водных растворах комплексов солевых форм САЦ с ЦЕФТР (метод лазерной дифракции) и Na-САЦ с ЦЕФТР (метод анализа траекторий наночастиц)

Иммобилизация комплекса Na-САЦ : ЦЕФТР на АУ позволила получить его таблетированную форму. Последующий процесс релиза ЦЕФТР из таблетированной формы в организме человека был смоделирован нами в лабораторных условиях, где методом ВЭЖХ была определена концентрация ЦЕФТР после пребывания таблетки в кислой среде (0,1 М HCl) с последующим ее перемещением в буфер с pH 7,5. Установлено, что в кислой среде, моделирующей среду желудка, выделяется всего 22,3 масс. % антибиотика, а основное его количество (77,7 масс. %) высвобождается при pH 7,5, т.е. в среде тонкого кишечника. При этом лекарственная субстанция выделяется в эти среды в химически не модифицированном виде. Поэтому антибактериальная активность антибиотика после его выделения из комплекса сохраняется. Таблетированная лекарственная форма (1 таблетка) массой 0,22 г, в которой содержалось 0,075 г ЦЕФТР, оказалась даже более активной, чем инъекционная. Она действовала эквивалентно инъекционной форме, в которой содержалось на 0,025 г больше антибиотика (0,1 г) [15, 20].

Для аминогликозидного антибиотика канамицина (КНМЦ), который с Na-САЦ образует нерастворимый в воде комплекс, комплексообразование привело к росту активности антибиотика в 2 раза. Это было установлено *in vitro* как для самого комплекса, так и для комплекса после его иммобилизации на АУ путем определения лекарственной чувствительности микобактерий туберкулеза *Mycobacterium tuberculosis* к действию предлагаемых лекарственных форм. Оказалось, что минимальная ингибирующая концентрация КНМЦ в форме стандартной инъекции составляет 30 мкг/см<sup>3</sup>, а в форме таблетированного комплекса, иммобилизованного на АУ – всего 15 мкг/см<sup>3</sup>. Испытания *in vivo* подтвердили этот результат.



а, б – Na-САЦ; в, г – Li-САЦ

Рисунок 14. – СЭМ-снимки пленок, полученных из водных растворов комплексов солевых форм САЦ с ЦЕФТР при концентрации САЦ ниже (а, в) и выше (б, г) концентрации кроссовера

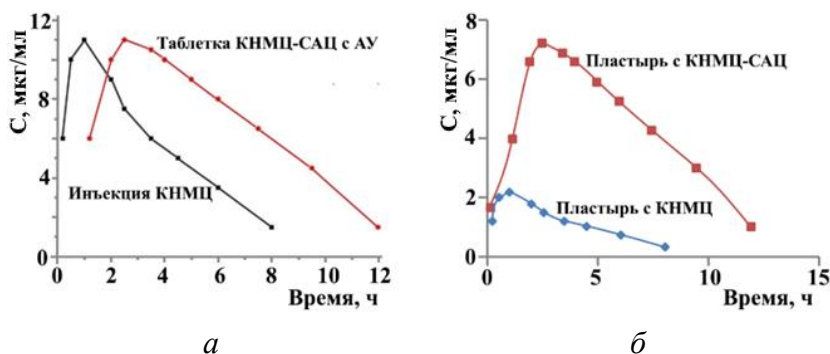


Рисунок 15. – Кинетика выделения КНМЦ в кровь из

инъекционной, таблетированной (а) и трансдермальной (б) форм КНМЦ, введенный в организм в виде инъекционного раствора, т.е. появилась пролонгация действия [78].

Нами было высказано предположение о том, что комплексообразование Na-SAЦ происходит с мономерной формой КНМЦ, а не с димерной [21]. С помощью квантово-химических расчетов, которые были проведены методами теории функционала плотности (DFT), где в качестве среды была использована вода как растворитель, моделируемый методом поляризованного континуума (PCM) с использованием функционала SAM-B3LYP/6-311+G(d,p) для оптимизации геометрии, расчёта энергии и термодинамических параметров, было подтверждено, что существование КНМЦ в воде в димерной форме энергетически более выгодно, чем в виде мономеров. Энергия его димеризации составляет  $-199$  кДж/моль. Но значительно энергетически более выгодной структурой, чем димер антибиотика, является комплекс КНМЦ с Na-SAЦ, в котором антибиотик находится в мономерной форме (Рисунок 16). Расчетная энергия комплексообразования составила в

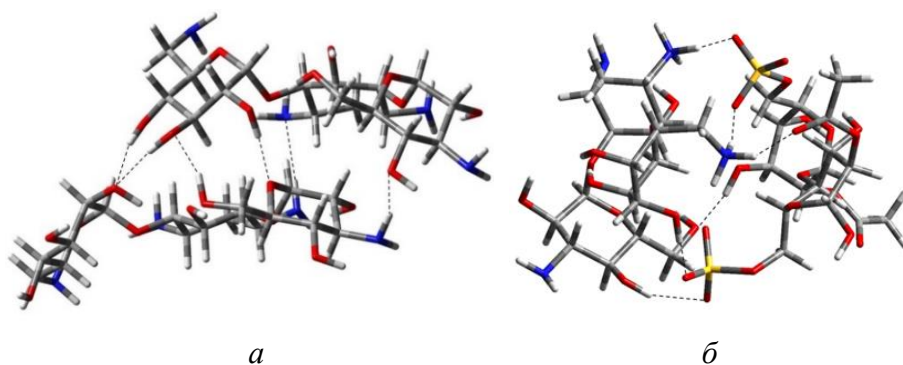


Рисунок 16. – Структуры димера КНМЦ (а) и комплекса мономер КНМЦ-Na-SAЦ (б) с наименьшей энергией, полученные в результате конформационного поиска с последовательной оптимизацией геометрии методом wB97XD/6-31G(d)

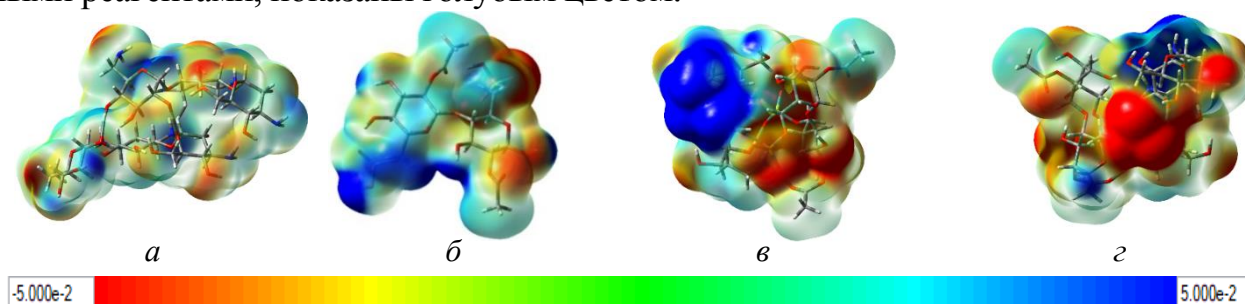
двух сульфатных групп САЦ к двум молекулам КНМЦ, создавая заряд около  $+2$  на молекуле КНМЦ и  $-2$  на целлобиозном звене САЦ. Значительно большую устойчивость такого комплекса по сравнению с антибиотика в димерной форме можно объяснить тем, что в комплексе реализуется значительно большее количество межмолекулярных водородных связей, которые явились дополнительными к ионным взаимодействиям.

Из рисунка 15 следует, что в кровь из инъекционной формы и таблетированного с АУ комплекса поступает одинаковое количество антибиотика, хотя и за разное время. Но при этом КНМЦ, использованный в составе комплекса, находился в крови в 1,5 раза дольше, чем КНМЦ, введенный в организм в виде инъекционного раствора, т.е. появилась пролонгация действия [78].

Из рисунка 16 следует, что в крови из инъекционной формы и трансдермальной формы с АУ комплекса поступает одинаковое количество антибиотика, хотя и за разное время. Но при этом КНМЦ, использованный в составе комплекса, находился в крови в 1,5 раза дольше, чем КНМЦ, введенный в организм в виде инъекционного раствора, т.е. появилась пролонгация действия [78].

в этом случае –  $299$  кДж/моль, что превышает энергию образования димера антибиотика на  $100$  кДж/моль. В дальнейшем в ходе оптимизации геометрии нейтральные структуры обоих компонентов комплекса ионизировали путем передачи протонов от

На рисунке 17 показана с помощью различных цветов карта распределения величин электростатического потенциала по поверхности молекул (МЭСП) мономера и димера КНМЦ, целлобиозного фрагмента Na-САЦ и комплекса мономер КНМЦ–Na-САЦ. МЭСП были рассчитаны с использованием базисного набора V3LYP/6–31G(d,p). На представленных рисунках значение МЭСП увеличивается в цветовом ряду красный < оранжевый < желтый < зелёный < голубой. Области отрицательных значений МЭСП, которые характеризуют способность к взаимодействию с электрофильными реагентами, показаны красным и желтым цветами, области положительных значений, характеризующие способность к взаимодействию с нуклеофильными реагентами, показаны голубым цветом.



*a* – димер КНМЦ; *b* – целлобиозное звено Na-САЦ;

*v, z* – комплекс мономера КНМЦ с Na-САЦ НОМО (слева) и LUMO (справа)

**Рисунок 17. – Карта распределения молекулярного электростатического потенциала на поверхности комплекса и составляющих его компонентов**

В результате взаимодействия Na-САЦ и КНМЦ на поверхности их комплекса, как видно из рисунка 17, образуется две четкие области в виде доменов интенсивного красного и синего цветов, которые указывают на разницу в электроотрицательности и на присутствие в комплексе наряду с водородными связями связей ионного характера. Ионизированные аминогруппы АБ взаимодействуют с ионизированными сульфатными группами полимера в результате чего поверхность комплекса становится менее полярной по сравнению с поверхностью димера КНМЦ, что и определяет способность АБ к транспорту через мембраны эпителиального слоя ЖКТ. Наличие четких и протяженных областей локализации положительного и отрицательного зарядов на поверхности комплекса должно способствовать транспорту лекарственного вещества через мембраны стенок ЖКТ. Можно предположить, что в результате контакта полимерного аниона с мембраной происходит диссоциация комплекса и высвобождение мономера КНМЦ, взаимодействие которого с транспортными белками приводит к его переносу в кровь. Поступив в системный кровоток, КНМЦ будет необратимо связываться с 30S субъединицей рибосомы РНК бактериальной клетки и ингибировать синтез белка в ней. Таким образом, комплекс КНМЦ с Na-САЦ обеспечивает доставку к бактериальной клетке мономера КНМЦ, а не димера, как в случае его инъекционной формы, что существенно повышает эффективность действия АБ, поскольку известно, что с рибосомами связывается именно мономер КНМЦ. Полимер из-за своих размеров в кровь не

поступает. Доказательством повышения активности комплекса в отношении микобактерий туберкулеза по сравнению с инъекционной формой КНМЦ, явилось определенное методом абсолютных концентраций на плотной питательной среде Левенштейна-Йенсена, снижение в 2 раза концентрации действующего вещества, ингибирующего рост бактерий.

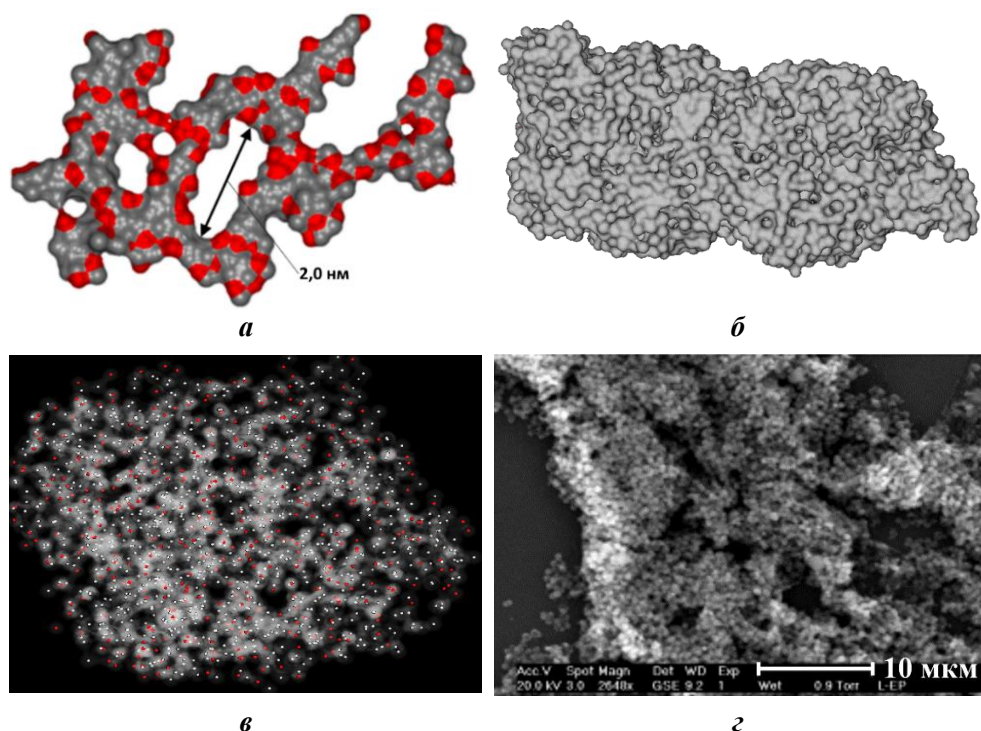
**В третьей главе** дан анализ предложенных к настоящему времени вариантов решения глобальной проблемы накопления в окружающей среде бионеразлагаемого пластикового мусора и указано на их низкую результативность. Например, использование композиционных материалов на основе смесей полиолефинов с биоразлагаемым крахмалом привело не к улучшению ситуации, а к новой глобальной проблеме – появлению микропластика, попадающего в организмы рыб, птиц и далее по пищевой цепочке к животным и человеку. Предлагаемая нами съедобная упаковка – это биodeградируемый полимерный материал, который демонстрирует альтернативный микробиальному механизму (разложению в окружающей среде под действием бактерий или грибов) механизм биоразложения под действием внутриклеточных и неклеточных ферментов (эндо- и экзоэнзимов), содержащихся в желудке и кишечнике человека и животных, заключающийся в протекании реакций окисления и гидролиза.

Приведены полученные нами результаты исследования условий совмещения в общем растворителе – воде крахмала с полисахаридами: АН и АА в зависимости от их соотношения, вида крахмала, наличия в растворе антимикробных растительных добавок, описаны реологические свойства полученных растворов и их взаимосвязь с физико-механическими характеристиками и антимикробными свойствами пленок, сформированных из этих растворов [1]. Определены оптимальные условия приготовления формовочных растворов состава крахмал : АН = 99,5–50 : 0,5–50. Получены кинетически устойчивые растворы. Показано, что введение АН в формовочные растворы крахмала позволяет снизить температуру формования и получить из бикомпонентных растворов композиционные плёнки с улучшенными механическими характеристиками. Например, в случае смесей крахмала с АН прочность плёнок, содержащих всего 2 % АН, по сравнению плёнками из чистого крахмала увеличивается на 36 % при одновременном увеличении относительного удлинения в два раза. Эти показатели коррелируют с реологическими: увеличением эффективной вязкости и уменьшением кажущейся энергии активации вязкого течения вследствие происходящих в системе структурных изменений. Установлено, что исследованные растворы характеризуются реологическим профилем псевдопластичных жидкостей, у которых вязкость уменьшается с ростом скорости сдвига. Рассчитанные коэффициенты реологических уравнений и корреляций свидетельствуют о том, что данные растворы не проявляют пластичность и для их описания можно использовать степенные модели. Показано, что введение антибактериальных добавок растительного происхождения не изменяет характер течения растворов смесей КК с АН. При этом имеет место тенденция к увеличению индекса

течения  $n$  в уравнении Оствальда-де-Вила, что свидетельствует о приближении реологического поведения данных растворов к ньютоновским жидкостям и может быть объяснено уменьшением взаимодействий между макромолекулами в растворах полимеров при введении добавок [1, 23]. Это подтверждается уменьшением значений кажущейся энергии активации вязкого течения от  $14,3 \pm 0,07$  кДж/моль для раствора без добавок до  $9,4$  кДж/моль в случае, например, добавки *Aspalathus linearis* (чай ройбос) и  $8,2 \pm 0,05$  кДж/моль в случае добавки *Cinnamomum inem* (корицы). Изучение антимикробной активности полученных плёнок диско-диффузионным методом в отношении бактерий *Haemophilus influenza* и *Streptococcus pneumoniae* показало, что образцы, содержащие такие растительные добавки как *Curcuma longa* (куркума), *Zingiber officinale* (имбирь), *Camellia sinensis* (зелёный чай,) *Caryophilly aromatici* (гвоздика), *Cinnamomum inem* (корица) проявляют антимикробные свойства. Наибольшая активность по отношению к исследованным штаммам бактерий проявлена плёнками, содержащими 30 % экстрактов *Caryophilly aromatici* и *Cinnamomum inem*. Полученные плёнки на основе смесей КК с АН, содержащие растительные добавки, по комплексу физико-химических и антимикробных свойств могут быть рекомендованы для упаковки продуктов питания, в частности, в качестве внутренней упаковки конфет, меда, специй, пленок для жарки мяса, выпечки кексов, капкейков и др. Получение съедобных пленок и покрытий – новое направление исследований в Республике Беларусь. Оно полностью соответствует мировым тенденциям развития «зелёной» химии, призванной создавать продукты и технологии, безопасные не только для человека, но и для окружающей среды.

**Четвертая глава** посвящена изучению поровой структуры ГЛ, реологических свойств его дисперсий в нефти и нефтепродуктах, созданию твердых видов композитов ГЛ с нефтепродуктами и растворами минеральных солей. С помощью квантово-химических расчетов подтверждена высказанная нами гипотеза о наличии в гидролизном лигнине внутренних пор. Моделируя формирование подуровней структурной организации лигнина, исходный фрагмент  $C_{546}H_{600}O_{196}$ , построенный из молекул кониферилового, синапового и п-кумарового спиртов, повторяли путем сшивки по СН–связям в следующей последовательности: 1 кластер + 1 кластер  $\rightarrow$  2 кластера + 2 кластера  $\rightarrow$  4 кластера + 4 кластера  $\rightarrow$  8 кластеров. Это позволило получить фрагмент надмолекулярной структуры, для которого была проведена геометрическая оптимизация методом сопряженных градиентов Полака-Рибьера с использованием программного обеспечения NuserChem 8.0. В соответствии с изображенной на рисунке 18 «ажурной» конфигурацией отдельного кластера можно заключить, что при объединении нескольких таких кластеров во внутреннем объеме формируются пустоты (полости). Визуализация внутренних пор поверхностью Конноли с коэффициентом прозрачности  $\alpha = 0,1$  позволила определить их минимальные размеры (2,0–2,2 нм), рассчитать энергетические характеристики заполнения поровой структуры ГЛ молекулами различных органических

веществ, моделирующих состав нефти и нефтепродуктов, и экспериментально подтвердить данными по адсорбционной ёмкости ГЛ по отношению к нефтепродуктам [18].



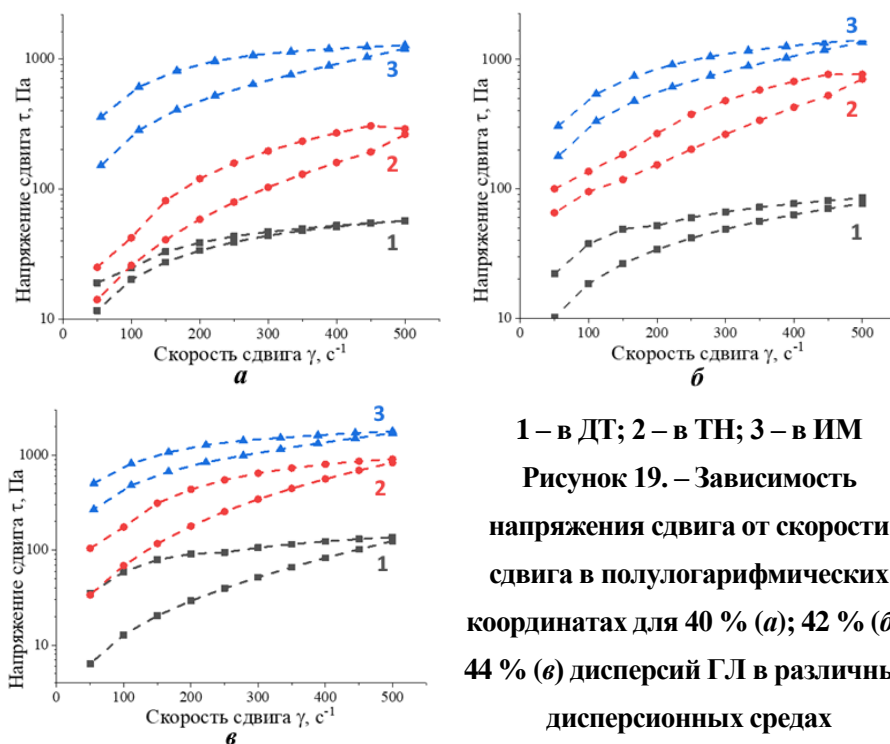
**Рисунок 18. – Графическое изображение распределения атомов углерода и кислорода в оптимизированном фрагменте структуры ГЛ, состоящем из 1 кластера  $C_{546}H_{600}O_{196}$  (а); молекулярная поверхность 8 кластеров, визуализированная обычной (б) и молекулярная поверхность 4 кластеров, визуализированная полупрозрачной (в) поверхностью Конноли; ССЭМ-снимок структуры лигнина, формирующейся в результате полимеризации кониферилового спирта (г) [Micic, M. Visualization of artificial lignin supramolecular structure / M. Micic [et al.] // Scanning – 2000. – Vol.22. – P. 288–294]**

(*environmental scanning electronic microscope*), позволяющего снимать образцы во влажной среде, видно, что в условиях, воспроизводящих ферментативный биосинтез лигнина *in vitro*, единицами микроструктуры оказываются глобулы, которые объединяются в кластеры, из которых образуются структуры более высокого уровня. При этом кластеры имеют различную геометрическую форму и при их укладке возникают закрытые поры.

Установлено, что реологический профиль кривых течения дисперсий ГЛ в товарной нефти (ТН), индустриальном масле (ИМ) и дизельном топливе (ДТ) соответствует системам с коагуляционно-тиксотропной структурой, проявляющим псевдопластическое поведение в режиме сдвигового деформирования. Показано, что наименьшую степень структурирования проявляют дисперсии ГЛ в ДТ, что подтверждено наименьшими значениями динамического предела текучести и прочности агрегатов частиц.

Из рисунка 18 также следует, что полученная нами расчетным путем модель надмолекулярной структуры лигнина с внутренними порами, визуально практически совпала со взятой из литературных данных микрофотографией лигнина, синтезированного путем ферментативской полимеризации кониферилового спирта – одного из мономерных предшественников природного лигнина (Рисунок 18 г). На снимке, сделанном с помощью ССЭМ





дения состояние, можно объяснить тем, что при определенном содержании ГЛ нефтенаполненные агрегаты его частиц, в порах которых за счет объёмных сил удерживаются молекулы органических веществ, входящих в состав нефтепродуктов, лишаются подвижности и начинают взаимодействовать друг с другом за счет капиллярных сил, которые возникают при формировании между ними прослоек жидкости с вогнутыми менисками [6, 19].

Показано, что композит, образующийся при смешении гидрофобизованного ГЛ с нефтью и нефтепродуктами, может быть путем прессования изготовлен в виде гранул, пеллет или брикетов, высшая теплота сгорания которых достигает 26–37 МДж/кг, что существенно выше, чем теплота сгорания ГЛ, торфа, древесины и даже высококалорийного угля (кокса), для которых это значение составляет всего 17–26 МДж/кг [12]. Наличие нефтепродуктов в ГЛ ускоряет начальную стадию его воспламенения и увеличивает продолжительность последующей стадии устойчивого горения, что в результате сокращает продолжительность стадии тления.

Из композита состава ГЛ–ТН нами было получено не только топливо, но и после его дополнительной обработки ортофосфорной кислотой, АУ. Как следует из таблицы, при проведении карбонизации АУ, полученный только из композита ГЛ с ТН, не обладает существенно более развитой пористостью и площадью удельной поверхности по сравнению АУ, полученным из ГЛ. Проведение дополнительной стадии активации композита ортофосфорной кислотой позволило в 3,5 раза увеличить площадь удельной поверхности АУ и создать при этом развитую систему мезопор (размер пор более 2 нм) [11].

Как следует из рисунка 19, только для этой системы в области содержания ГЛ 40–44 % процесс структурирования еще продолжается, что следует из роста площади петель гистерезиса, в то время как у остальных систем структура уже сформирована. Резкий переход высоконаполненных дисперсий в твердообразное с точки зрения реологического пове-

Таблица – Характеристики поровой структуры исходного сырья и полученных из него АУ

| Образец                               | $S_{\text{вет}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $V_{\text{meso}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $S_{\text{micro}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $S_{\text{ext}}, \text{ м}^2/\text{г}$ |
|---------------------------------------|--|---|--|-------------------------------------|--|--|
| ГЛ                                    | 7,98                                   | 0   | 0,033                                    | 0,033                               | 0  | 9,6                                    |
| ГЛ-ТН                                 | 4,96                                   | 0   | 0,18                                     | 0,018                               | 0  | 6,8                                    |
| АУ из ГЛ                              | 239                                    | 0,109                                     | 0,019                                    | 0,128                               | 213                                      | 26                                     |
| АУ из ГЛ-ТН                           | 293                                    | 0,115                                     | 0,074                                    | 0,189                               | 225                                      | 68                                     |
| АУ из ГЛ-ТН + $\text{H}_3\text{PO}_4$ | 1024                                   | 0,050                                     | 0,848                                    | 0,9028                              | 137                                      | 887                                    |

Наличие петли гистерезиса на зависимости низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (Рисунок 20) указывает на мезопористость полученного АУ. Общий вид установки, созданной для производства такого мезопористого угля на совместном Белорусско-британском предприятии ООО «Бумтара» (г. Минск), представлен на Рисунке 21.

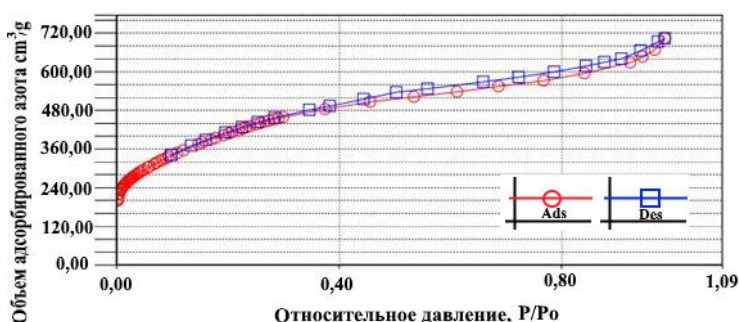


Рисунок 20. – Изотерма адсорбции-десорбции азота при 77 К на мезопористом АУ



Рисунок 21. – Фото установки по производству АУ мощностью 12 т/год

В пятой главе рассмотрены области возможного практического применения разработанных композиционных полимерных материалов и низкомолекулярных продуктов, образующихся в процессах их получения. На основании результатов тестирования, проведенных в РУП «Институт почвоведения и агрохимии» НАН Беларуси и УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия», показано, что накапливающаяся в процессе формирования структурно-смешанных целлюлозно-хитозановых волокон осадительная ванна, представляющая собой 40 % водный раствор гидро- и дигидрофосфата калия при соотношении компонентов  $\text{K}_2\text{HPO}_4 : \text{KH}_2\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 30 : 10 : 60$ , может быть использована в качестве жидкого минерального удобрения, а при смешении с гидрофобизованным ГЛ – твердого легкосыпучего или гранулированного органоминерального удобрения. Тестирование нового удобрения, проведенное путем агрохимического культивирования на дерново-подзолистых почвах озимых (пшеница и тритикале), яровых (пшеница и ячмень) зерновых культур и кукурузы на зелёную массу, а также выращивания овощей (томатов) в закрытом грунте показало улучшение основных качественных показателей. Например, повысилось содержания в зерне сырого протеина, растительного желатина, индекса Зелёни и т.п., а также количественного фактора урожайности по сравнению со стандартным удобрением – монофосфатом калия [14].

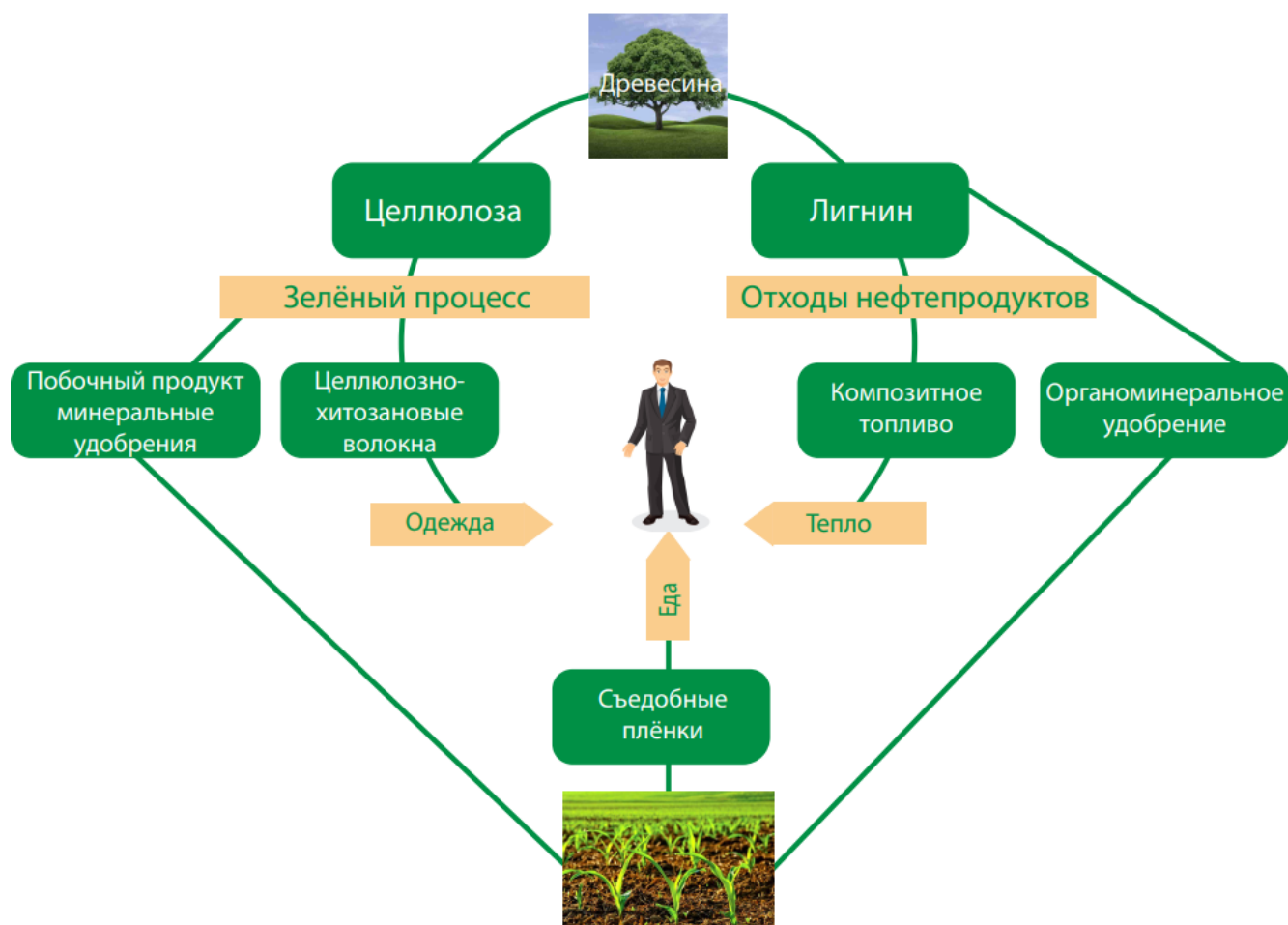
Исследования, проведенные в РУП «Институт экспериментальной ветеринарии имени С.Н. Вышелесского» показали, что введение кормовой добавки, состоящей из АУ, ИПЭК Na-САЦ с ХТЗ, карбонатов кальция и магния и витамина D<sub>3</sub>, в количестве всего 0,1 % от массы используемого корма в рацион цыплят-бройлеров и кур-несушек за счет снижения алиментарной нагрузки токсинов, содержащихся в кормах, и активизации белкового, углеводного и минерального обмена в организме птиц приводит к приросту живой массы на 11–12 %, оказывает положительное влияние на морфологический статус крови. Увеличивается содержание эритроцитов на 7 % при сохранении физиологически нормального кальциево-фосфорного отношения у цыплят-бройлеров, а у кур-несушек увеличивается количество яиц на 6 %. Установлено, что сорбционная активность нового препарата обеспечивает снижение содержания в кормах молодняка крупного рогатого скота (телят) и свиней (поросят) афлотксина на 98 %, охратоксина, дезоксиниваленола, Т2-токсина и зеараленона на 42–71 %. При этом зафиксировано увеличение привеса поросят на 5–7 %, телят на 1–4 % и улучшение основных показателей качества мяса, что подтверждено биохимическими, гематологическими и серологическими исследованиями, проведенными в РУП «НПЦ НАН Беларуси по животноводству» [27, 29, 39].

Результаты, полученные в химической лаборатории «Топливо» испытательного центра ОАО «Головное специализированное конструкторское бюро по комплексу оборудования для микроклимата», позволяют охарактеризовать композиты ГЛ с отходами нефтепродуктов: мазутом, отработанными ДТ и ИМ как эффективные твердые топлива, имеющие высшую теплоту сгорания 24–30 МДж/моль и пригодные для сжигания в печах любой мощности. В соответствии с заключением Республиканского центра топочно-горелочных устройств и защиты атмосферы «Научно-исследовательское и проектное республиканское унитарное предприятие «БЕЛТЭИ» при сжигании композиционного топлива выбросы в атмосферу загрязняющих веществ: оксидов азота, углерода, серы и твердых частиц не превышают норм, установленных ГОСТ 20548-93 п.4.12 и СТБ 1626.1-2006.

Процесс получения твердого композиционного топлива в виде пеллет из гидрофобизованного ГЛ и отходов нефтепродуктов был масштабирован в заводских условиях на ОАО «Бобруйский завод биотехнологий» (ТУ ВУ 10050710.200-2016).

Дан анализ соответствия разработанных в ходе выполнения диссертационного исследования продуктов и процессов их получения принципам «зелёной» химии. Предложенный нами выбор в качестве объектов исследования возобновляемых природных полимеров соответствует принципам «зелёной» химии. В технологии получения целлюлозно-хитозановых волокон реализованы такие принципы «зелёной» химии, как отсутствие пожаро- и взрывоопасных летучих веществ (сероуглерод и сероводород) и токсичных солей (сульфат цинка и сульфат натрия) и их замена на практически безопасную ортофосфорную кислоту и гидрофосфаты калия,

трехкратное сокращение числа промежуточных стадий, отсутствие отходов и полная биоразлагаемость целевых продуктов. Показано, что, в совокупности полученных результатов прослеживается стратегия «от колыбели до колыбели» («from cradle to cradle»), которая составляет основу концепции циркулярной экономики («circular или closed-loop economy»), являющейся сегодня альтернативой традиционной линейной экономике. В схему (Рисунок 22) включены процессы практически безотходной переработки основных компонентов биомассы: целлюлозы в волокно и лигнина в сорбент, из побочного продукта производства волокна – осадительной ванны и лигнина получено комплексное органоминеральное удобрение, повышающее урожайность сельскохозяйственных культур, из которых получается крахмал. Из крахмала можно производить новый продукт – съедобные плёнки. Совмещение ГЛ, который является отходом гидролизного производства, с отходами нефти и нефтепродуктов позволяет не только уменьшить степень загрязнения окружающей среды, но и получить высококалорийное твердое топливо.



**Рисунок 22. – Схематическое изображение концепции комплексного подхода к переработке основных компонентов древесины с помощью зелёных безотходных технологий в экологически безопасные продукты**

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

В результате выполнения комплекса научно-исследовательских работ по совмещению природных полимеров в растворах, дисперсиях и твердой фазе с компонентами различной химической природы и молекулярной массы синтезированы новые виды композитов: смеси целлюлозы с ХТЗ, крахмала с АН и АА, интерполиэлектrolитные комплексы САЦ с ХТЗ, комплексы САЦ с лекарственными субстанциями и биологически активными добавками, твердые топлива из суспензий ГЛ в нефтепродуктах, органоминеральные удобрения из суспензий ГЛ в водных растворах минеральных солей. Определены их физико-химические свойства. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Предложен новый способ совмещения целлюлозы с ХТЗ путем их растворения в ортофосфорной кислоте, позволивший получить совместимые на молекулярном уровне смеси целлюлозы с ХТЗ состава 80–70 : 20–30, для которых характерно формирование жидкокристаллической мезофазы, появляющейся в растворах в условиях сдвигового деформирования, на что указывает обнаруженный реологическим методом на кривых течения квазиньютоновский участок и двулучепреломление. В результате разработан и апробирован в опытно-промышленных условиях процесс получения структурно-смешанных целлюлозно-хитозановых волокон с прочностью 18–25 сН/текс, удлинением 10–20 % и модулем упругости 800–1400 сН/текс, обладающих способностью к самозатуханию (КИ 30–57 %) и бактериостатической активностью в отношении тест-культуры *Staphylococcus epidermidis*. Дано объяснение появлению у целлюлозно-хитозановых композиций нового комплекса свойств, обусловленного гомогенным распределением в растворе макромолекул целлюлозы и ХТЗ с последующим формированием их совместных надмолекулярных агрегатов, в которых реализована флуктуационная сетка зацеплений взаимопроникающих сегментов обоих полимеров, сохраняющаяся в твердой фазе (в волокнах и плёнках), в которой присутствует дигидрофосфат хитозония, содержащий в своем составе азот и фосфор [5, 7–9, 14, 16, 17, 22, 41–43, 50, 51, 53, 56–59, 67, 69, 71, 74–76].

2. Впервые осуществлен синтез интерполиэлектrolитных комплексов Na-САЦ с ХТЗ в водных растворах уксусной, моно-, ди- и трихлоруксусной кислот в виде полых микрокапсул, зольей, микрогетерогенных дисперсий частиц различной формы и фибриллярной массы. По изменениям в ИК-Фурье спектрах установлено, что взаимодействие полиэлектролитов происходит в результате реакции солеобразования между протонированными аминогруппами ХТЗ и ионизированными сульфатными группами Na-САЦ, которая сопровождается образованием водородных связей с участием гидроксильных и ионообменных групп обоих полимеров. Нерастворимость образующегося комплекса обусловлена превращением двух одנותяжных макромолекулярных цепей индивидуальных полимеров в одну общую двухтяжную. Показано, что свойства композитов зависят не только от соотношения ХТЗ : Na-САЦ, но и от вида

и ионной силы растворителя. Установлено, что термостабильность комплекса значительно выше, чем термостабильность механической смеси полимеров, а температура максимальной скорости разложения на ДТГ-кривой ИПЭК лежит между соответствующими температурами для индивидуальных полимеров, что однозначно свидетельствует о высокой степени взаимопроникновения полимеров друг в друга на молекулярном уровне, которая достигается в растворе и далее сохраняется в твердой фазе [2–4, 25, 27, 28, 39–41].

3. Показано, что антибиотики цефалоспоринового ряда (ЦЕФТР и ЦЕФОТ), взаимодействуя с солевыми формами САЦ, образуют водорастворимые комплексы нестехиометрического состава. Установлено, что степень связывания антибиотика целлюлозным полиэлектролитом коррелирует со степенью экранирования заряда сульфатной группы противоионом в соответствии с его степенью гидратации в лиотропном ряду ионов щелочных металлов. Имобилизация этих комплексов на АУ позволила предложить новую пероральную таблетированную форму водорастворимых цефалоспориновых антибиотиков для медицинского применения. Эта форма по фармакологической активности не только не уступает, но и превосходит инъекционную форму при одинаковом содержании в них антибиотика. Повышенная активность, проверенная *in vitro*, подтвердилась и у нерастворимых комплексов с другими антибиотиками: КНМЦ, АМКЦ и КПРМЦ. Факт повышения фармакологической активности лекарственных субстанций в присутствии САЦ объяснен процессом их перехода при комплексообразовании из димерной формы в мономерную. Возможность этого процесса подтверждена квантово-химическими расчетами. Расчеты показали, что комплексообразование САЦ с мономерами энергетически предпочтительнее, чем их димеризация. Причиной повышения активности комплекса фармакологической субстанции с САЦ является возможность её доставки к бактериальной клетке (в орган-мишень) с помощью САЦ в виде мономера, а не димера. Роль САЦ заключается в деполимеризации субстанции и целевой доставке мономера до транспортных мембранных белков за счет образования гидрофобного комплекса. При этом из-за высокой молекулярной массы САЦ не попадает в кровоток [10, 13, 15, 20, 21, 25, 34, 36, 37, 44–45, 55, 65, 78].

4. Показано, что улучшение физико-механических характеристик съедобных пленок на основе крахмала обусловлено реологическими свойствами формовочных композиций, содержащих второй полимер. Наилучший эффект оказывает 2 % добавка АН, введение которой в водные растворы крахмала приводит к экстремальному снижению энергии активации вязкого течения, что можно объяснить гомогенным распределением макромолекул АН между макромолекулами амилозы и амилопектина. Это приводит к нарушению исходной структуры пространственной сетки межмолекулярных взаимодействий между амилозой и амилопектином, существующей в крахмальном растворе, и увеличивает степень ориентации макромолекул крахмала в

процессе формования пленок, в результате чего увеличивается прочность композиционных пленок на 36%, а удлинение – на 50 % по сравнению с чисто крахмальными плёнками. Установлено, что введение растительных пищевых добавок в виде порошков или жидких экстрактов не изменяет характер течения растворов смесей КК с АН. Растворы (суспензии) остаются псевдопластичными жидкостями. Отличие только в том, что при этом у них увеличивается степенной коэффициент  $n$ , указывающий на меньшую степень отклонения от течения ньютоновских жидкостей. Полученные из таких формовочных композиций плёнки проявляют бактериостатические свойства к штаммам бактерий *Haemophilus influenza* и *Streptococcus pneumoniae*. При этом наибольшей активностью характеризуются плёнки, содержащие до 30 % экстрактов *Caryophilly aromatici* и *Cinnamomum inem* [1, 23, 26, 29–32, 35, 38, 68, 70,72].

5. С помощью квантово-химических расчетов подтверждена высказанная гипотеза о наличии в ГЛ внутренних пор. В рассчитанном фрагменте надмолекулярной структуры лигнина определен минимальный размер этих пор (2,01–2,22 нм). Построена модель отдельной поры, для которой определены энергетические характеристики ее заполнения молекулами органических веществ различной химической природы, входящих в состав нефти и нефтепродуктов. Реологический профиль кривых течения дисперсий ГЛ в ТН, ИМ и ДТ позволил охарактеризовать их как системы с коагуляционно-тиксотропной структурой, проявляющие псевдопластическое поведение в режиме сдвигового деформирования. На основании наибольших значений концентрации агрегирования частиц дисперсной фазы и наименьших значений динамического предела текучести и прочности агрегатов показано, что наименее структурированными являются дисперсии ГЛ в ДТ. Предложено объяснение зафиксированного эффекта перехода высоконаполненных текучих нефтяных дисперсий ГЛ в твердое состояние, находясь в котором агрегаты частиц ГЛ и нефтепродуктов лишены подвижности. Они взаимодействуют друг с другом за счет объемных и капиллярных сил. Содержание ГЛ, при котором происходит этот переход, составляет 43–46 % масс. [6, 11, 12, 18, 19, 33, 46–48, 52, 54, 60–63, 66].

6. Предложен новый способ получения твердого композиционного топлива на основе гидрофобизованного ГЛ, имеющего повышенное водосодержание. Способ предполагает одновременное смешение компонентов в количествах ГЛ: 80–100 (в пересчете на абсолютно сухой); нефтепродукты 10–50 и вода 20–40 % (масс.). Образующаяся при этом легкосыпучая масса является термопластичной и способна к переработке под давлением 10 МПа без выделения жидкой фазы в гранулы, пеллеты, брикеты, высшая теплота сгорания которых 26–30 МДж/кг, что существенно выше, чем теплота сгорания исходного ГЛ, торфа, древесины и др., для которых эти значения составляют 17–21 МДж/кг. Установлено, что при сжигании нового вида топлива выбросы в атмосферу загрязняющих веществ оксидов азота, углерода, серы и твердых частиц не превышают норм, соответствующих ГОСТ 20548-93 п.4.12 и СТБ 1626.1-2006. Показана возможность получения из композита ГЛ–нефть путем активации и

термохимического превращения АУ, содержащего до 90–95% мезопор при площади удельной поверхности 1000–1500 м<sup>2</sup>/г [33, 49, 51, 64, 66, 73, 77].

Смешением гидрофобизованного ГЛ с водной осадительной ванной, образующейся при формовании структурно-смешанных целлюлозно-хитозановых волокон, и представляющей собой 40 % раствор смеси гидро- и дигидрофосфата калия состава  $K_2HPO_4 : KH_2PO_4 : H_2O = 30 : 10 : 60$ , в соотношении 4–5 : 1 получено твердое органо-минеральное удобрение, обеспечивающее повышение урожайности сельскохозяйственных культур за счет способности лигнина структурировать почву и удерживать минеральные компоненты в прикорневых слоях [14, 19, 51].

7. Сформулирована концепция комплексного подхода к использованию компонентов растительной биомассы с помощью разработанных экологически безопасных процессов переработки природных полимеров, основанных на принципах «зелёной» химии. Предложенные к реализации процессы и продукты можно представить в виде схемы: от биомассы (древесины) к гидратцеллюлозным волокнам, к лигниновому сорбенту и органо-минеральному удобрению с последующим воспроизводством биомассы в виде сельскохозяйственных растений, содержащих крахмал, из которого получают путем смешения с другими пищевыми полимерами полностью биоразлагаемую в организме человека и животных съедобную упаковку для пищевых продуктов. При таком подходе реализуются и другие принципы «зелёной» химии: использование нетоксичных растворителей, уменьшение числа технологических стадий, количеств вспомогательных веществ, например, воды и технологических отходов. При этом отсутствуют выбросы вредных веществ в атмосферу и в сточные воды [14, 24].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

В рамках научно-технической программы *Союзного государства* «Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012–2016 годы» при выполнении темы «Разработка новой технологии получения самозатухающего волокна из растворов природных полимеров на опытно-промышленной установке мощностью 3000 кг в год», шифр «Компomat», контракт № ЮВК-2012-19 от 21 декабря 2012 (№ гос. рег. 20130079) разработан опытно-промышленный процесс получения структурно-смешанных целлюлозно-хитозановых волокон (патенты ЕА № 026035 «Способ получения формованного целлюлозного материала», № 029929 «Способ получения формованных изделий из растворов целлюлозы и ее смесей с хитозаном», № 028893 «Самозатухающий материал на основе целлюлозы и способ его получения» [74–76]). Являясь экологически безвредным и практически безотходным, новый «зелёный» процесс может быть рекомендован не только для получения волокон, но и пленок, мембран, губок и др.

Сочетание самозатухаемости, бактериостатичности и высокой гидрофильности композиционных волокон открывает широкие возможности их применения для изготовления новых текстильных материалов различного назначения: для производства



нижнего и постельного белья, спецодежды, обмундирования и снаряжения, в том числе специализированного (для МЧС, МО и т.п.), форменной и рабочей одежды, спортивных и технических изделий и т.п.

Разработанная в рамках *научно-технической программы Союзного государства «Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012–2016 годы»*, шифр «Компомат», контракт № ЮВК-2012-19 от 21 декабря 2012 г. «Разработка технологии и оборудования для опытно-промышленного производства композиционного твердого топлива из отходов нефтепродуктов и гидролизного лигнина» (№ гос. рег. 20130080) технология производства композиционного твердого топлива из отходов нефтепродуктов и гидрофобизованного ГЛ («Лигносорба») реализована на ОАО «Бобруйский завод биотехнологий». В 2018–2019 гг. на ОАО было произведено более 5000 тонн композиционного топлива в соответствии с патентом ЕА № 030791 «Твердое композиционное топливо на основе гидролизного лигнина и способ его получения» [77]. Объем реализации произведенной продукции составил 456571 бел. руб., из них на экспорт – 325519 бел. руб.

«Лигносорб» можно эффективно использовать при ликвидации разливов нефти, при утилизации отходов отработанных топлив и масел. Его можно рекомендовать для сухой чистки цистерн и танкеров с последующим сжиганием нефтенасыщенного сорбента в печах для твердого топлива без превышения норм загрязнения окружающей среды газообразными продуктами горения.

Химически активированный ортофосфорной кислотой композит ГЛ–товарная нефть предложено использовать в качестве прекурсора для получения мезопористых АУ.

На ОАО «Борисовский завод полимерной тары ПОЛИМИЗ» результаты диссертационного исследования использованы при создании опытно-промышленной установки по получению съедобных пленок. Съедобные плёнки предложены для использования в качестве первичной упаковки липких конфет, меда, специй, сахара, чая, кофе, какао, спортивного питания, специй, съедобных тарталеток для выпечки кексов, капкейков, плёнок со специями для жарки рыбы, мяса и т.п. Плёнки с функциональными добавками в виде растительных антимикробных и антиоксидантных препаратов, витаминов, минералов, лекарств, освежителей полости рта и т.п. могут быть рекомендованы для изготовления быстрорастворимых во рту пленок-полосок (Патент CN 105295113. «Съедобные плёнки с биологической активностью и метод их получения» («Edible membrane with biological activity and preparation method thereof» [72]).

Результаты диссертации использованы при наработке нового многокомпонентного энтеросорбентного препарата «Белветсорб», лигноминерального удобрения «ЛИКАФОС», что подтверждено соответствующими актами опытных и производственных испытаний.

Осадительная ванна, содержащая гидро- и дигидрофосфаты калия при составе К/Р = 1,2 прошла успешные испытания в РУП «Институт почвоведения и агрохимии» НАН Беларуси и УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия» и может быть рекомендована в качестве как жидкого удобрения, так и в смеси с ГЛ в качестве твердого органоминерального удобрения для агрохимического культивирования на дерново-подзолистых почвах озимых (пшеница и тритикале), яровых (пшеница и ячмень), зерновых культур и кукурузы на зелёную массу, а также при выращивании овощей (томатов) в закрытом грунте. Вследствие нейтральности, способности структурировать почву и обеспечивать пролонгированность действия минеральных составляющих такое удобрение можно применять на любых видах почв.

Комплексы САЦ с антибиотиками, иммобилизованными на АУ, рекомендованы для изготовления твердых таблетированных форм и трансдермальных пленок для замены инъекций противотуберкулезных и других антибиотиков (Патент ВУ № 23189 «Полимерный композит, содержащий антибиотик, и способ его получения» [78]).

Интерполимерные комплексы САЦ с ХТЗ можно рекомендовать для использования в процессах адсорбционно-флокуляционной очистки воды [73]. Они удаляют ионы кальция на 98 %, ионы железа – на 100 %, нитрит и нитрат ионы – на 83 и 50 % соответственно. Разработанный энтеросорбентный препарат, содержащий интерполиэлектролитный комплекс САЦ с ХТЗ, карбонаты кальция и магния, АУ и витамин D<sub>3</sub>, рекомендован к производству и потреблению в качестве кормовой добавки, содержание которой в основном корме составляет всего 0,1 %, но обеспечивает прирост живой массы цыплят-бройлеров и кур-несушек до 12 %. Биохимическими, гематологическими и серологическими исследованиями показана его эффективность при выращивании цыплят-бройлеров, кур-несушек, молодняка крупного рогатого скота (телят) и свиней (поросят). Он удаляет содержащиеся в кормах микотоксины, а также выводит остаточные антибиотики из мяса птицы (в течение 7 дней) перед убоем до их остаточного содержания в количестве ниже допустимого предела, т.е. < 0,1 мг/кг.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

*Монографии*

1. **Савицкая, Т. А.** Биоразлагаемые композиты на основе природных полисахаридов / **Т. А. Савицкая** ; Белорус. гос. ун-т. – Минск : БГУ, 2018. – 207 с.

*Статьи в научных изданиях, соответствующих п.18 Положения  
о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий  
в Республике Беларусь*

2. Фазовые равновесия в системе натриевая соль сульфата-ацетата целлюлозы – вода и критерий формирования жидкокристаллического состояния / Д. Д. Гриншпан, С. М. Третьякова, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич, **Т. А. Савицкая** // Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79, № 11. – С.1948–1954.

Phase equilibria in sodium salt of cellulose acetate sulfate -water-alcohol systems and a criterion of the formation of the liquid crystalline state / D. D. Grinshpan, S. M. Tretyakova, N. G. Tsygankova, S. E. Makarevich, **T. A. Savitskaya** // Russ. J. of Phys. Chem. A. – 2005. – Vol. 79, iss. 11. – P. 1728–1733.

3. Комплексообразование хитозана с сульфатом ацетатом целлюлозы в уксуснокислых растворах / Т. Н. Шибайло, **Т. А. Савицкая**, Т. А. Кислякова, А. И. Албулов, Д. Д. Гриншпан // Коллоид. журн. – 2008. – Т. 70, № 5. – P. 709–714.

Chitosan-cellulose sulfate acetate complexation in acetic acid solutions / T. N. Shybaïla, **T. A. Savitskaya**, T. A. Kislyakova, A. I. Albulov, D. D. Grinshpan // Colloid J. – 2008. – Vol. 70, iss. 5. – P. 661–665.

4. Термические свойства интерполиэлектролитных комплексов хитозана и сульфата ацетата целлюлозы / **Т. А. Савицкая**, Т. Н. Шибайло, К. А. Селевич, С. Е. Макаревич // Вестник БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География. – 2008. – № 3. – С. 38–41.

5. Rheological properties of concentrated solutions of cellulose and its mixtures with other polymers in orthophosphoric acid / D. D. Grinshpan, A. N. Gonchar, N. G. Tsygankova, S. E. Makarevich, **T. A. Savitskaya**, E. V. Sheimo // J. of Eng. Phys. Thermophys. – 2011. – Vol. 84, iss. 3. – P. 594–598.

6. Rheological properties on disperse systems based on hydrolised lignin and oil / **T. A. Savitskaya**, I. V. Reznikov, V. A. Shcheglov, N. G. Tsygankova, G. M. Telysheva, D. D. Grinshpan // J. of Eng. Phys. Thermophys. – 2012. – Vol. 85, iss. 3. – P. 662–667.

7. Реологические свойства систем целлюлоза-хитозан- ортофосфорная кислота в различных фазовых состояниях / Д. Д. Гриншпан, А. Н. Гончар, **Т. А. Савицкая**, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич / Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2014. – Т. 56, № 2. – С. 142–151.

Rheological properties of cellulose-chitosan-phosphoric acid systems in different phase states / D. D. Grinshpan, A. N. Gonchar, **T. A. Savitskaya**, N. G. Tsygankova, S. E. Makarevich // Polymer Sci. Ser. A. – 2014. – Vol. 56, iss. 2. – P. 137–145.

8. Формирование ориентационно-упорядоченных структур в растворах и плёнках смесей целлюлозы с хитозаном / Д. Д. Гриншпан, А. Н. Гончар, **Т. А. Савицкая**, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 1. – С. 96–100.

9. Получение гидратцеллюлозных волокон из растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте / Д. Д. Гриншпан, А. Н. Гончар, **Т. А. Савицкая**, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 2. – С. 115–118.

10. Роль и функции натриевой соли сульфата ацетата целлюлозы в высокогидрофильных мазевых композициях лекарственных веществ / Д. Д. Гриншпан, **Т. А. Савицкая**, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич // Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т. [и др. ; редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.), Т. Н. Воробьева (отв. ред.) и др.]. – Минск, 2014. – Вып. 10. – С. 206–219.

11. Сорбенты на основе активированного угля и гидролизного лигнина: структура, свойства, применение / **Т. А. Савицкая**, Т. Н. Нева, Н. Г. Цыганкова, М. Г. Кривова, И. В. Резников, Е. А. Шахно, А. И. Везенцев, Д. Д. Гриншпан // Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т. [и др. ; редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.), Т. Н. Воробьева (отв. ред.) и др.]. – Минск, 2015. – Вып. 11. – С. 132–143.

12. **Savitskaya, T.A.** Rheological behavior of lignin based dispersions intended for composite fuel production / **T. Savitskaya**, I. Reznikov, D. Grinshpan // Appl. Rheol. – 2016. – Vol. 26, iss. 6. – P. 1–7.

13. Полимерные комплексы цефалоспориновых антибиотиков с сульфатом ацетатом целлюлозы / **Т. А. Савицкая**, Е. А. Шахно, Е. С. Фираго, Д. Д. Гриншпан, О. А. Ивашкевич // Докл. Нац. акад. наук Беларусі. – 2017. – Т. 61, № 3. – С. 58–63.

14. Good real word examples of wood-based sustainable chemistry / D. Grinshpan, **T. Savitskaya**, N. Tsygankova, S. Makarevich, I. Kimlenka, O. Ivashkevich // Sustainable Chem. and Pharm. – 2017. – Vol. 5, June. – P. 1–13.

15. Растворимые полимерные комплексы цефтриаксона и цефотаксима с солевыми формами сульфата ацетата целлюлозы и их адсорбция на угольных сорбентах / **Т. А. Савицкая**, Е. А. Шахно, Д. Д. Гриншпан, О. А. Ивашкевич // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2019. – Том 61, № 3. – С. 209–221.

Soluble polymer complexes of ceftriaxone and cefotaxime with cellulose sulfate acetate salt forms and their adsorption on carbon sorbents / T. A. Savitskaya, E. A. Shachno, D. D. Grinshpan, O. A. Ivashkevich // *Polymer Sci. Ser. A.* – 2019. – Vol. 61, iss. 3. – P. 274–286.

16. Новые газоразделительные мембраны на основе целлюлозы и «зелёный» метод их получения / В. Б. Филистович, **Т. А. Савицкая**, И. М. Кимленко, Д. Д. Гриншпан, С. Е. Макаревич, В. В. Тепляков, Д. А. Сырцова // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия.* – 2019. – № 1. – С. 66–77.

17. Композиционные газоразделительные мембраны на основе целлюлозы / Д. А. Сырцова, В. В. Тепляков, В. Б. Филистович, **Т. А. Савицкая**, И. М. Кимленко, Д. Д. Гриншпан, С. Е. Макаревич // *Мембраны и мембранные технологии.* – 2019. – Т. 9, № 6. – С. 413–421.

Cellulose-based composite gas separation membranes / D. A. Syrtsova, V. V. Terlyakov, V. B. Filistovich, **T.A. Savitskaya**, I. M. Kimlenka, D. D. Grinshpan, S. E. Makarevich // *Membranes and Membrane Technol.* – 2019. – Vol. 1. – P. 353–360.

18. **Савицкая, Т. А.** Компьютерное моделирование поровой структуры гидролизного лигнина и его твердых композитов с компонентами нефтяных топлив и водой / **Т. А. Савицкая**, И. В. Резников, Д. Д. Гриншпан // *Химия раст. сырья.* – 2019. – № 1. – С. 73–84.

19. Резников, И. В. Структурообразование в бинарных системах гидролизный лигнин – нефтепродукт и термохимические превращения композитов на их основе / И. В. Резников, **Т. А. Савицкая**, Д. Д. Гриншпан // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия.* – 2020 – № 1. – С. 3–18.

20. Адсорбция цефотаксима натрия на активированных углях различного происхождения / А. В. Лишай, **Т. А. Савицкая**, Н. Г. Цыганкова, Д. Д. Гриншпан, О. А. Ивашкевич // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия.* – 2020. – № 1. – С. 95–107.

21. Комплексы противотуберкулезных антибиотиков с сульфатом-ацетатом целлюлозы / **Т. А. Савицкая**, Е. А. Шахно, Д. Д. Гриншпан, О. А. Ивашкевич // *Вест. НАН Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 15–23.

22. Термические свойства композиционных волокон состава целлюлоза–хитозан / **Т. А. Савицкая**, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич, Д. Д. Гриншпан, О. А. Ивашкевич // *Вест. НАН Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 473–481.

23. Крахмалы различного происхождения как основа съедобной упаковки / **Т. А. Савицкая**, Д. Д. Гриншпан, И. М. Кимленко, С. Е. Макаревич, Лам Тран Дай, Лан Фам Тхи // *Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т [и др. ; редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.), Т. Н. Воробьева (отв. ред) и др.].* – Минск, 2020. – Вып. 16. – С. 123–136.

*Главы в коллективных монографиях, обзорные статьи*

24. **Савицкая, Т. А.** «Зелёная» химия как необходимый компонент образования для устойчивого развития / **Т. А. Савицкая**, И. М. Кимленко, Д. Д. Гриншпан // Образование в интересах устойчивого развития в Беларуси: теория и практика / [В. Л. Абушенко и др. ; под науч. ред. А. И. Жука, Н. Н. Кошель, С. Б. Савеловой] ; Белорус. гос. пед. ун-т, Ассоц. «Образование для устойчивого развития». – Минск, 2015. – С. 469–477.

25. **Савицкая, Т. А.** Комплексы сульфата ацетата целлюлозы с полимерными и низкомолекулярными лекарственными субстанциями / **Т. А. Савицкая**, Ф. Н. Капуцкий // Химия новых материалов и биологически активных веществ / [О. А. Ивашкевич и др. ; под общ. ред. Д. В. Свиридова] ; Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2016. – С. 251–268.

26. **Савицкая, Т. А.** Съедобные полимерные плёнки и покрытия : история вопроса и современное состояние: история вопроса и современное состояние : (обзор) / **Т. А. Савицкая** // Полимер. материалы и технологии. – 2016. – Т. 2, № 2. – С. 6–36.

*Статьи в других научных изданиях*

27. Влияние углеродных сорбентов на морфобиохимические показатели крови, поствакцинальный иммунитет, рост и развитие цыплят бройлеров / С. А. Морозова, И. В. Насонов, Б. Я. Бирман, **Т. А. Савицкая**, Т. Н. Шибайло, Д. Д. Гриншпан // Эпизоотология, иммунобиология, фармакология и санитария. – 2008. – № 3. – С. 20–25.

28. Влияние препарата модифицированного угля на показатели метаболизма, продуктивности и качества продукции кур-несушек / С. А. Морозова, И. В. Насонов, Б. Я. Бирман, **Т. А. Савицкая**, Т. Н. Шибайло, Д. Д. Гриншпан // Экология и живот. мир. – 2009. – № 2. – С. 58–61.

29. Cellulose acetate sulfate as a lyotropic liquid crystalline polyelectrolyte: synthesis, properties and application [Electronic resource] / D. D. Grinshpan, **Т. А. Savitskaya**, N. G. Tsygankova, S. E. Makarevich, S. M. Tresiakova, T. N. Nevar // Intern. J. of Polymer Sci. – 2010. – Vol. 2010, № 831658. – Mode of access: <https://www.hindawi.com/journals/ijps/2010/831658/>. – Date of access: 27.11.2020.

30. Съедобные плёнки – будущее упаковки пищевых продуктов / П. Хуо, **Т. А. Савицкая**, Л. А. Готина, С. Е. Макаревич, Д. Д. Гриншпан // Пищ. пром-сть: наука и технологии. – 2015. – Т. 29, №3. – С. 87–94.

31. Rheological properties of casting solutions for starch edible films production / Po Huo, **Т. А. Savitskaya**, L. A. Gotina, I. V. Reznikov, D. D. Grinshpan // Open J. of Fluid Dynamics. – 2015. – Vol. 5, iss. 1. – С. 58–67.

32. Bicomponent solutions of food polysaccharide and edible films on their basis / Po Huo, **T. A. Savitskaya**, L. A. Gotina, S. E. Makarevich, I. V. Reznikov, D. D. Grinshpan // Food and Nutrition Sciences. – 2015. – Vol. 6. – P. 1571–1581.

33. Hydrolysis lignin as a sorbent and basis for solid composite biofuel / Po Huo, **T. Savitskaya**, I. Reznikov, D. Grinshpan, N. Tsygankova, G. Telysheva, A. Arshanitsa // Advances in Bioscience and Biotechnol. – 2016. – Vol. 7, iss. 11. – P. 501–530.

34. Use of L-arginine immobilised on activated carbon for pharmacological correction of endothelial dysfunction / E. A. Shakhno, **T. A. Savitskaya**, T. G. Pokrovskaya, V. I. Yakushev, M. V. Pokrovskii, D. D. Grinshpan // Research Results in Pharmacol. – 2016. – Vol. 2, iss. 1. – P. 30–35.

35. Preparation of polyglutamic acid/pea starch composite film. Process optimization and performance / H. Qi, X. Wang, Z. Yu, Po Huo, **T. Savitskaya**, D. Hrynshpan // J. of Zhejiang Agr. Sci. – 2017. – Vol. 58, iss. 11. – P. 2022–2025.

36. New dosage form of L-arginine based on its complex with cellulose acetate sulfate and activated carbon / E. A. Shakhno, **T. A. Savitskaya**, T. G. Pokrovskaya, V. I. Yakushev, D. D. Grinshpan // Research Result: Pharmacol. and Clinical Pharmacol. – 2017. – Vol. 3, iss. 2. – P. 101–111.

37. Комплексы L-аргинина с сульфатом ацетатом целлюлозы и их эндотелеопротективная активность / Е. А. Шахно, **Т. А. Савицкая**, Д. Д. Гриншпан, Т. Г. Покровская, В. И. Якушев, М. В. Покровский // Хим.-фарм. журн. – 2017. – Т. 51, № 11. – С. 57–61.

L-Arginine–Cellulose–Acetate–Sulfate Complex and its Influence on Endothelial Dysfunction in Rats / E. A. Shakhno, **T. A. Savitskaya**, D. D. Grinshpan, T. G. Pokrovskaya, V. I. Yakushev, M. V. Pokrovskii // Pharmac. Chem. J. – 2018. – Vol. 51, iss. 11. – P. 970–974.

38. Preparation and properties of pea starch e-poly-Lysine composite films / Z. Yu, G. Rao, X. Yan, C. Wang, **T. Savitskaya**, D. Hrynshpan // Sci. and Technol. of Food Industr. J. – 2018. – Vol. 39, iss. 13. – P. 89–94.

*Статьи в сборниках статей и материалов конференций*

39. Ветеринарные препараты на основе активированного угля – перспективные продукты малотоннажной химии / **Т. А. Савицкая**, Д. Д. Гриншпан, Т. Н. Шибайло, Е. А. Воронеж, А. И. Соболева, С. А. Морозова, И. В. Насонов, Б. Я. Бирман. // Тр. Белорус. гос. ун-та. Сер.: Физиол., биохим. и молекуляр. основы функционирования биосистем. – 2008. – Т. 3, ч. 2 : Проблемы и перспективы развития малотоннажной химии Республики Беларусь. – С. 79–90.

40. Синтез, свойства и применение лиотропного жидкокристаллического полиэлектролита – сульфата ацетата целлюлозы / Д. Д. Гриншпан, **Т. А. Савицкая**, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич, С. М. Третьякова, Т. Н. Невар // Химические

проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т ; Науч.-исслед. ин-т физ.-хим. пробл. – Минск, 2008. – Вып. 3 / [редкол.: О. А. Ивашкевич (отв. ред.) и др. – С. 337–367.

41. **Савицкая, Т. А.** Интерполиэлектролитные комплексы хитозана и сульфата ацетата целлюлозы / **Т. А. Савицкая**, Т. Н. Шибайло, Д. Д. Гриншпан // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т. ; редкол. : О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. – Минск, 2008. – Вып. 3. – С. 368–382.

42. Cellulose polymer blends fibers: production processes and properties / **T. Savitskaya**, A. Hanchar, N. Tsygankova, S. Makarevich, D. Grinshpan // XI International conference IMTEX'2011 : conf. proc., Lodz, 7-8 Nov. 2011 / red. R. Korycki. – Lodz, 2011. – P. 77–82.

43. New solution of the old problem: phosphoric acid for the cellulose fiber production / A. Hanchar, N. Tsygankova, S. Makarevich, E. Sheima, **T. Savitskaya**, D. Grinshpan // XI International conference IMTEX'2011 : conf. proceedings, Lodz, 7–8 Nov. 2011 / red. R. Korycki. – Lodz, 2011. – P. 47–52.

44. Will the cellulose fiber production become greener? / D. Grinshpan, **T. Savitskaya**, N. Tsygankova, S. Makarevich, A. Hanchar // XI International conference IMTEX'2011 : conf. proc., Lodz, 7-8 Nov. 2011 / red. R. Korycki. – Lodz, 2011. – P. 59–64.

45. **Savitskaya, T.** New chemical materials and education products developed according to “green” chemistry principles in the Belarusian state university / **T. Savitskaya**, D. Hrynshpan // Наука. Инновации. Производство = Science. Innovation. Production : сб. материалов Белорусско-Корейского форума, Минск, 27 июня 2011 г. / Min. of Education of the Republic of Belarus, Belarus. Nat. Techn. Univ., Scientific and Technol. Park of BNTU «Polytechnic». – Minsk, 2011. – P. 51–52.

46. Влияние мазевой основы на коллоидно-химические и реологические свойства препаратов диклофенака / Д. Д. Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, **Т. А. Савицкая**, В. И. Фадеев // Белорусские лекарства : материалы междунар. науч.-практ. конф., Минск, 22-23 нояб. 2012 г. / НАН Беларуси [и др.] ; редкол. : С. А. Усанов, П. Т. Петров. – Минск, 2012. – С. 64–69.

47. Влияние водорастворимых полимеров на степень дисперсности трудно-растворимых лекарственных препаратов / Н. К. Бахир, Д. Д. Гриншпан, **Т. А. Савицкая** // Белорусские лекарства : материалы междунар. науч.-практ. конф., Минск, 22-23 нояб. 2012 г. / НАН Беларуси [и др.] ; редкол. : С. А. Усанов, П. Т. Петров. – Минск, 2012. – С. 17–19.

48. Сорбционные технологии очистки поверхностных вод от разливов нефти и нефтепродуктов / Н. Г. Цыганкова, В. А. Щеглов, И. В. Резников, **Т. А. Савицкая**, Д. Д. Гриншпан // Материалы II Международного водно-химического форума,



Минск, 15-17 мая 2012 г. / Ин-т физ.-орг. химии НАН Беларуси, Белэнергоремналадка ; редкол.: А. В. Бильдюкевич (гл. ред.), Ю. Г. Егиазаров, С. А. Праценко. – Минск, 2012. – С. 135–139.

49. Очистка сточных вод от нефтепродуктов / И. В. Резников, **Т. А. Савицкая**, Т. А. Невар, Н. Г. Цыганкова, Д. Д. Гриншпан // Актуальные проблемы экологии : материалы IX междунар. науч.-практ. конф., Гродно, 23-25 окт. 2013 г. : в 2 ч. / Гродн. гос. ун-т ; редкол.: И. Б. Заводник (гл. ред.) [и др.]. – Гродно, 2013. – С. 114–115.

50. «Лигносорб» – новый эффективный сорбент для нефти и нефтепродуктов / Д. Д. Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, Т. Н. Невар, С. Е. Макаревич, **Т. А. Савицкая**, Г. М. Тельшева, С. А. Аршаница, Т. Н. Дижбите // Наука, инновации, инвестиции : сб. материалов 2-го Белорусско-Латвийского форума, 11-12 дек. 2014 г. / М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. нац. техн. ун-т, Науч.-технол. парк БНТУ «Политехник». – Минск, 2014. – С. 70–72.

51. Получение композиционных топлив на основе гидролизного лигнина и нефте- и маслосодержащих отходов / **Т. А. Савицкая**, Н. Г. Цыганкова, Д. Д. Гриншпан, С. Н. Бакун // Нефтехим. комплекс. – 2017. – № 1 (16). – С. 34–36.

52. Самозатухающие волокна и их композиционные материалы на основе целлюлозы и хитозана / Д. Д. Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич, **Т. А. Савицкая**, Г. Ф. Серебряков, В. И. Вовк, Т. Н. Кудрявцева, А. П. Белоглазов // Нефтехим. комплекс. – 2017. – № 1 (16). – С. 10–12.

53. «Зелёная» химия в новых технологиях переработки целлюлозы и лигнина / **Т. А. Савицкая**, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич, Д. Д. Гриншпан // Химия и химическая технология переработки растительного сырья : материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 100-лет. со дня рожд. проф. В. М. Резникова, 10-12 окт. 2018 г. : материалы конф. / М-во образования Респ. Беларусь, УО «Белорус. гос. технол. ун-т» ; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2018. – С. 15–19.

54. Новые виды сорбентов, полученных из гидролизного лигнина / Н. Г. Цыганкова, **Т. А. Савицкая**, Н. А. Мелеховец, С. Н. Бакун, Д. Д. Гриншпан // Материалы научно-практической конференции «Природопользование и экологические риски», Минск, 5 июня 2019 г. / М-во природ. ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь ; [гл. ред. И. В. Войтов] – Минск, 2019. – С. 69–72.

55. Самозатухающие волокна и текстильные материалы на основе целлюлозы и хитозана / Д. Д. Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич, **Т. А. Савицкая**, Т. Н. Кудрявцева, А. П. Белоглазов // Сборник тезисов докладов IX Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести», [г. Минск, 20-24 мая 2019 г.] : ПМПГ-2019 / Рос. акад. наук, Нац. акад. наук Респ. Беларусь [и др.]. – Минск, 2019. – С. 38–40.

*Тезисы докладов научных конференций*

56. Новое решение проблемы очистки поверхностных вод от нефтепродуктов / Д. Д. Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, Т. Н. Невар, С. Е. Макаревич, **Т. А. Савицкая**, Г. М. Тельшева, Т. Н. Дижбите, А. Ю. Андерсоне // Беларусь-Латвия : Наука. Инновации. Инвестиции : материалы Белорусско-Латвийского науч.-инновац. форума, 18-19 дек. 2007 г. / Гос. ком. по науке и технологиям Респ. Беларусь [и др.] : [редкол.: Ю. М. Плескачевский, О. П. Реут, И. В. Войтов]. – Минск, 2007. С. 67–68.

57. Реологические свойства мазевых композиций на основе водорастворимых полимеров и гентамицина сульфата / Д. Д. Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, **Т. А. Савицкая** // 24 Симпозиум по реологии, Карачарово, 3-7 июня 2008 г. : тез. докл. / Реол. о-во им. Г. В. Виноградова, Рос. акад. наук [и др.] ; отв. ред. В. Г. Куличихин – Карачарово, 2008. – С. 44.

58. Жидкокристаллические растворы целлюлозы в ортофосфорной кислоте / А. Н. Гончар, Д. Д. Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич, **Т. А. Савицкая**, Е. В. Шеймо // 25 Симпозиум по реологии, Осташков, 10-15 сент. 2012 г. : прогр. и материалы конф. / Ин-т нефтехим. синтеза им. А. В. Топчиева Рос. акад. наук, Реол. о-во им. Г. В. Виноградова ; отв. ред. В. Г. Куличихин – Осташков, 2010. – С. 87–89.

59. Особенности реологического поведения совместных растворов целлюлозы и хитозана в ортофосфорной кислоте / А. Н. Гончар, Д. Д. Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич, **Т. А. Савицкая**, Е. В. Шеймо // 25 Симпозиум по реологии, Осташков, 5-10 сент. 2010 г. : прогр. и материалы конф. / Ин-т нефтехим. синтеза им. А. В. Топчиева Рос. акад. наук, Реол. о-во им. Г. В. Виноградова ; отв. ред. В. Г. Куличихин – Осташков, 2010. – С. 56–57.

60. **Savitskaya, T.** Green chemistry in education and technology: Belarusian experience / T. Savitskaya, I. Kimlenka // 2nd Workshop on Green chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry, Riga, 5-6 May 2011 : program and theses / Latv. State Inst. of Wood Chem. – Riga, 2011. – С. 25.

61. Green approach to hydrocellulose fiber production: Belarusian experience / D. Grinshpan, **T. Savitskaya**, N. Tsygankova, S. Makarevich // 2nd Workshop on Green chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry, Riga, 5-6 May 2011 : program and theses / Latv. State Inst. of Wood Chem. – Riga, 2011. – С. 24.

62. Composite fuel on the basis of hydrolytic lignin and oil products/ **T. Savitskaya**, D. Hrynshpan, N. Tsygankova, T. Nevar, I. Reznikov// Belarusian-German Seminar «Energy efficiency and resource saving», Minsk, 3-5 June 2013 : seminar materials / Belarus. Nat. Techn. Univ. – Minsk, 2013. – P. 9–11.

63. Экологически чистая технология сбора и утилизации нефте- и маслосодержащих отходов [Электронный ресурс] / **Т. А. Савицкая**, И. В. Резников, Д. Д.

Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, Т. Н. Невар // Специализированная выставка и республиканский семинар «Перспективные направления использования новых материалов» : рабочий материал / Белорус. ин-т систем. анализа и информ. обеспечения науч.-техн. сферы. – Минск, 2014. – Режим доступа: [http://belisa.org.by/pdf/2014/Exhibition\\_catalog.pdf](http://belisa.org.by/pdf/2014/Exhibition_catalog.pdf). – Дата доступа: 02.10.2019

64. Разработка технологии получения самозатухающего композитного целлюлозно-хитозанового волокна / Д. Д. Гриншпан, А. Н. Гончар, Н. Г. Цыганкова, **Т. А. Савицкая**, С. Е. Макаревич // Полимерные композиты и трибология = Polymer composites and tribology : (Поликомтриб – 2015) : междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 23-26 июня 2015 г. : тез. докл. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] ; редкол.: В. Н. Адериха [и др.] – Гомель, 2015. – С. 113.

65. Коллоидно-химические основы получения твердого композиционного топлива из гидролизного лигнина и нефтепродуктов / Д. Д. Гриншпан, Т. Н. Невар, Н. Г. Цыганкова, И. В. Резников, **Т. А. Савицкая** // Полимерные композиты и трибология = Polymer composites and tribology : (Поликомтриб – 2015) : междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 23-26 июня 2015 г. : тез. докл. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] ; редкол.: В. Н. Адериха [и др.] – Гомель, 2015. – С. 114.

66. Применение L-аргинина в форме комплекса с сульфатом ацетатом целлюлозы, иммобилизованного на активированном угле, для фармакологической коррекции эндотелиальной дисфункции / Е. А. Шахно, **Т. А. Савицкая**, Д. Д. Гриншпан, Т. Г. Покровская [и др.] // Белорусские лекарства : материалы Международ. науч.-практ. конф., Минск, 17-18 нояб. 2016 г. / Нац. акад. наук Беларуси, Отделение химии и наук о Земле, Ин-т биоорг. химии Нац. акад. наук Беларуси. – Минск, 2016. – С. 32.

67. Композитное биотопливо и удобрения на основе гидролизного лигнина [Электронный ресурс] / **Т. А. Савицкая**, Д. Д. Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, Т. Н. Невар, А. Н. Гончар, И. В. Резников, Г. М. Тельшева, А. С. Аржаница, Т. Н. Дижбите // Белорусский национальный технический университет. – Режим доступа: <http://www.bntu.by/images/stories/News/Forum/Latvia2013/21.pdf>. – Дата доступа: 02.10.2020.

68. Газоразделительные мембраны на основе природных полисахаридов / В. В. Тепляков, В. Б. Филистович, **Т. А. Савицкая**, И. М. Кимленко, Д. Д. Гриншпан, С. Е. Макаревич, Д. А. Сырцова // Научная конференция ИНХС РАН, Москва, 1-7 марта 2019 г. : программа, сб. тез. / М-во науки и высш. образования России, Федер. гос. бюджет. образоват. учрежд. науки Ин-т нефтехим. синтеза им. А. В. Топчиева Рос. акад. наук. – М., 2019. – С. 126.

69. **Савицкая, Т. А.** Настоящее и будущее полимерной упаковки для пищевых продуктов или мир против пластиковых пакетов / Т. А. Савицкая // Междуна-

родный молодежный междисциплинарный форум, посвященный 150-летию Периодической системы химических элементов, Минск, 23–24 апр. 2019 г. – Минск, 2019. – С. 30–32.

70. Концентрирование спиртов как энергоносителей с использованием композиционных мембран на основе целлюлозы / А. А. Козлова, М. Г. Шалыгин, Т. А. Савицкая, В. В. Тепляков // Мембраны-2019 : XVI Всерос. науч. конф. (с междунар. участием), Сочи, 21-25 окт. 2019 г. : сб. тез. докл. / Федер. гос. бюджет. учрежд. науки Ин-т нефтехим. синтеза им. А. В. Топчиева Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. образоват. учрежд. высш. образования Кубан. Гос. ун-т. – [Б. м.], 2019. – С. 280–282.

71. Крахмалы различного происхождения как основа биоразлагаемой упаковки для пищевых продуктов / Т. Савицкая, И. Кимленко, С. Макаревич, Н. Цыганкова, Д. Гриншпан, Т. Д. Лам, И. К. Рубицка // Женщины-ученые Беларуси и Польши : материалы междунар. науч.-практ. конф., Минск, 26 марта 2020 г. / Белорус. гос. ун-т ; [редкол.: И. В. Казакова, И. В. Олюнина (отв. ред.)]. – Минск, 2020. – С. 229–234.

### *Патенты*

72. Edible membrane with biological activity and preparation method thereof : pat. CN 105295113 / P. Huo, Z. Yu, X. Xu, **T. Savitskaya**, S. Makarevich, D. Hrynshpan. – Publ. date 25.11.2015.

73. Method for applying bamboo charcoal granules to printing and dyeing industry wastewater treatment : pat. CN 107055928A / Z. Yu, P. Huo, X. Xu, **T. Savitskaya**, D. Hrynshpan. – Publ. date 04.12.2016.

74. Способ получения формованного целлюлозного материала : пат. ЕА 026035 / Д. Д. Гриншпан, **Т. А. Савицкая**, А. Н. Гончар, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич. – Оpubл. 2017.02.28.

75. Способ получения формованных изделий из растворов целлюлозы и ее смесей с хитозаном : пат. ЕА 029929 / Д. Д. Гриншпан, **Т. А. Савицкая**, Н. Г. Цыганкова, С. В. Макаревич, Г. Ф. Серебряков, В. В. Костюкевич. – Оpubл. 28.02.2017.

76. Самозатухающий материал на основе целлюлозы и способ его получения : пат. ЕА 028893 / Д. Д. Гриншпан, **Т. А. Савицкая**, А. Н. Гончар, Н. Г. Цыганкова, С. В. Макаревич, В. И. Вовк. – Оpubл. 31.01.2018.

77. Твердое композиционное топливо на основе гидролизного лигнина и способ его получения : пат. ЕА 030791 / Д. Д. Гриншпан, **Т. А. Савицкая**, Н. Г. Цыганкова, С. Н. Бакун. – Оpubл. 28.09.2018.

78. Полимерный композит, содержащий антибиотик, и способ его получения : пат. ВУ 23189 / **Т. А. Савицкая**, Е. А. Шахно, Д. Д. Гриншпан. – Оpubл. 30.10.2020.

## РЕЗЮМЕ

Савицкая Татьяна Александровна

### **Новые композиционные материалы на основе природных полимеров: целлюлозы, хитина, крахмала и лигнина**

**Ключевые слова:** целлюлоза, сульфат-ацетат целлюлозы, хитин, хитозан, лигнин, крахмал, композиты, полимер-полимерные смеси, интерполиэлектролитные комплексы, полимерные комплексы антибиотиков, дисперсии гидролизного лигнина в нефтепродуктах, активированный уголь, «зелёная» химия.

**Цель работы:** разработать физико-химические основы процессов получения композиционных материалов из природных полимеров: целлюлозы, лигнина, крахмала, хитина и их производных путем совмещения в растворах, дисперсиях и твердой фазе с функционализированными реагентами различной химической природы и молекулярной массы.

**Методы исследования:** реологический, УФ-, видимая и ИК-Фурье спектроскопия, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, динамическая лазерная дифракция, метод анализа траекторий наночастиц, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, высокоэффективная жидкостная хроматография, физико-химические методы испытаний волокон и пленок

**Полученные результаты и их новизна:** Развито новое научное направление в физикохимии высокомолекулярных соединений, позволяющее получать композиты на основе биоразлагаемых природных полимеров путем их совмещения с функциональными реагентами различной химической природы и молекулярной массы и предложена концепция комплексного использования основных компонентов растительной биомассы в безотходных экологически безопасных процессах переработки, основанных на принципах «зелёной» химии.

**Рекомендации по использованию:** разработанные композиты могут быть использованы как самозатухающие волокна с бактериостатической активностью и ткани на их основе, эффективные органоминеральные удобрения, высококалорийное твердое композиционное топливо, кормовые добавки, пероральные лекарственные формы антибиотиков вместо инъекционных, съедобная плёночная упаковка для пищевых продуктов, мезопористый активированный уголь.

**Область применения:** химическая, текстильная, фармацевтическая промышленности, сельское хозяйство, водоочистка, учебный процесс.

## РЭЗІЮМЭ

Савіцкая Таццяна Аляксандраўна

### **Новыя кампазіцыйныя матэрыялы на аснове прыродных палімераў: цэлюлозы, хітыну, крухмалу і лігніну**

**Ключавыя словы:** цэлюлоза, сульфат-ацэтат цэлюлозы, хітын, хітазан, лігнін, крухмал, кампазіты, палімер-палімерныя сумесі, інтэрполіэлектралітныя комплексы, палімерныя комплексы антыбіётыкаў, дысперсіі гідролізнага лігніну ў нафтапрадуктах, актываваны вугаль, «зялёная» хімія.

**Мэта працы:** стварыць фізіка-хімічныя асновы працэсаў атрымання кампазіцыйных матэрыялаў з прыродных палімераў: цэлюлозы, лігніну, крухмалу, хіціна і іх вытворных шляхам сумяшчэння ў растворах, дысперсіях і цвёрдай фазе з функцыяналізаванымі рэагентамі рознай хімічнай прыроды і малекулярнай масы.

**Метады даследавання:** рэалагічны, УФ-, бачная ІЧ-Фур'е спектраскапія, аптычная мікраскапія, сканавальная электронная мікраскапія, дынамічная лазерная дыфракцыя, аналіз траекторый наначасціц, термогравіметрыя, дыфферэнцыяльная сканавальная каларыметрыя, рэнтгенаструктурны аналіз, рэнтгенфлюарэсцэнтны аналіз, высокаэфектыўная вадкасная храматаграфія, фізіка-хімічныя метады выпрабаванняў валокнаў і плёнак.

**Вынікі работы і іх навізна:** Развіты новыя навуковы напрамак у фізікахіміі высокамалекулярных злучэнняў, які дазваляе атрымліваць кампазіты на аснове біяраскладальных прыродных палімераў шляхам іх сумяшчэння з функцыянальнымі рэагентамі рознай хімічнай прыроды і малекулярнай масы і прапанавана канцэпцыя комплекснага выкарыстання асноўных кампанентаў расліннай біямасы ў безадходных экалагічна бяспечных працэсах перапрацоўкі, заснаваных на прынцыпах «зялёнай» хіміі.

**Галіна выкарыстання:** распрацаваныя кампазіты могуць быць выкарыстаны як самазатухаючыя валокны з бактэрыостатычнай актыўнасцю і тканіны на іх аснове, эфектыўныя арганамінеральныя ўгнаенні, высокакаларыйнае кампазіцыйнае цвёрдае паліва, кармавыя дабаўкі, пероральныя лекарственныя формы антыбіётыкаў замест ін'екцыйных, ядомая плёнкавая ўпакоўка для харчовых прадуктаў, мезапорысты актываваны вугаль.

**Вобласць ужывання:** хімічная, тэкстыльная, фармацэўтычная прамысловасць, сельская гаспадарка і адукацыйны працэс.

## SUMMARY

Savitskaya Tatsiana Alexandrovna

### **New composite materials based on natural polymers: cellulose, chitin, starch, lignin**

**Key words:** cellulose, cellulose acetate sulfate, chitin, chitosan, hydrolysis lignin, starch, composites, polymer-polymer blends, interpolyelectrolyte complexes, polymer complexes of antibiotics, dispersions of hydrolysis lignin in oil products, activated carbon, "green" chemistry.

**Objective:** to develop the physicochemical foundations of the processes of obtaining composite materials from natural polymers: cellulose, lignin, starch, chitin and their derivatives by combining in solutions, dispersions and solid phase with functionalized reagents of various chemical nature and molecular weight.

**Research methods:** Rheological, UV-, visible and IR-Fourier spectroscopy, optical microscopy, scanning electron microscopy, dynamic laser diffraction, analysis of nanoparticle trajectories, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction analysis, X-ray fluorescence analysis, high-performance liquid chromatography chemical methods for testing fibers and films.

**The results and their novelty:** New scientific direction in the physical chemistry of high-molecular compounds has been developed, which makes it possible to obtain composites based on biodegradable natural polymers by combining them with functional reagents of various chemical nature and molecular weight, and a concept for the integrated use of the main components of plant biomass in waste-free environmentally safe processing processes has been proposed based on the principles of "green" chemistry.

**Practical application:** The developed composites can be used as self-extinguishing fibers with bacteriostatic activity and fabrics on their basis, effective organomineral fertilizers, high-calorie solid composite fuel, feed additives, oral dosage forms of antibiotics instead of injection, edible film packaging for food products, mesoporous activated carbon.

**Scope:** chemical, textile, pharmaceutical industry, agriculture and educational process.