

ЛИТЕРАТУРА

1. Плеханов Г.Ф., Опалинская А.Н. Влияние экранирования от геомагнитного поля и искусственного МП на флуктуацию реакции Пиккарди // Влияние естественных и искусственных МП на биообъекты. - Белгород, 1973. - С. 21-23.
2. Аристархов В.А., Пирузян Л.А. О возможном молекулярном механизме биологического действия МП // Физико-математические и биологические проблемы действия электромагнитных полей и ионизации воздуха. - М.: Наука, 1975, т.1. - С. 179.
3. Сибирев А.Л., Кокшаров С.А. Адсорбционное поведение катионов щелочных металлов на платиновом электроде при воздействии слабых магнитных полей // Тез. докл. VI Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». - Иваново, 1995. - С. 58-59.
4. Рухлядева А.П., Горячева М.Г. Метод определения амилолитических ферментов // Ферментная и спиртовая промышленность. - М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1966, вып. 1. - С. 9-11.
5. Сирил Смит. Электромагнитная биоинформация и вода. - Вестник биофизической медицины, 1994, N 1. - С. 3-13.

*Институт химии неводных растворов РАН,
Ивановская государственная медицинская академия*

Получено 20.11.96 г.

ELECTROMAGNETIC ACTION EFFICIENCY IN DEVELOPMENT OF COMPOSITIONS FOR BIOCHEMICAL PREPARATIONS OF TEXTILE MATERIALS

A.L.Sibirev, K.K.Smirnov, S.A.Koksharov

A new direction is developed to prepare biologically active textile auxiliaries directly in textile shops. With alpha-amylase production as an example, regulation of vital activity processes of a *Bacillus subtilis* producer strain by electromagnetic effects is demonstrated. By analysis of growth characteristics of the strain, predominant influence of external effects on the habitat as a genotype component of the system is discovered. A method of electromagnetic potentiation of solutions to increase productivity and period of a microbiological systems application is proposed.

УДК 678.7:677.021.125.54

ГЕТЕРОГЕННАЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ЦИНК- И КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Г.А.Смирнов, Е.А.Индейкин, Н.В.Рыбин, Е.В.Кострюкова

С целью разработки процесса получения водорастворимого сополимера винилового спирта и винилацетата путем гидролиза поливинилацетата в водной дисперсии с катализом *o*-фосфорной кислотой изучена гетерогенная нейтрализация продуктов гидролиза поливинилацетата цинк- и кальцийсодержащими соединениями. Установлены составы продуктов нейтрализации - водных и твердых фаз. Показано, что с использованием в качестве нейтрализующих агентов оксида цинка, цинксодержащего отхода, карбоната и гидроксида кальция продукты гидролиза поливинилацетата могут быть очищены от фосфат-ионов.

Ранее нами было показано [1, 2], что водорастворимые сополимеры винилового спирта (ВС) и винилацетата (ВА), полученные гидролизом поливинил-

ацетата (ПВА) в водной дисперсии при катализе фосфорной кислотой с очисткой диализом через полупроницаемую мембрану, могут быть использованы

для шлихтования льняной и хлопчатобумажной пряжи.

Другой технический способ очистки продуктов гидролиза ПВА от фосфат-ионов может быть основан на гетерогенной нейтрализации продуктов гидролиза с выделением нерастворимых фосфатов. Этот способ интересен сравнительной простотой выделения твердых продуктов нейтрализации и их возможной утилизацией.

В данной работе изучали процесс гетерогенной нейтрализации продуктов кислотного гидролиза ПВА, полученных при катализе фосфорной кислотой, с применением в качестве нейтрализующих агентов цинк- и кальцийсодержащих соединений.

В работе применяли оксид цинка, цинксодержащий продукт - отход производства ронгалита (содержание цинка в пересчете на оксид цинка 88,75 %), карбонат кальция, гидроксид кальция.

Объектом исследования служил гидролизат ПВА, полученный в условиях, описанных в работе [1]. Состав гидролизата (% масс.): сополимер ВС и ВА - 13,2; *o*-фосфорная кислота - 5,6; алкилбензосульфонат натрия (сульфонол) - 1,0; уксусная кислота - 11,1; вода - 69,1. Степень гидролиза ПВА - 75 %, pH гидролизата - 1,3-1,5.

Нейтрализацию осуществляли при интенсивном перемешивании постепенным дозированием порошкообразных нейтрализующих агентов в предварительно вдвое разбавленный дистиллированной водой гидролизат ПВА или модельную систему. Ход нейтрализации контролировали по изменению pH системы. Образовавшиеся в результате нейтрализации суспензии разделяли центрифугированием, жидкую фазу декантировали, а осадки промывали дистиллированной водой (контроль по pH промывных вод), высушивали при 105-110 °С и затем прокаливали при 600 °С в течение 0,5 часа.

Жидкие фазы и осадки анализировали на содержание соединений фосфора колориметрированием молибдатно-ванадатно-аммонийного комплекса на приборе КФК-2МП (микропроцессорный колориметр фотоэлектрический концентрационный). Содержание цинка и кальция в жидких фазах и осадках определяли комплексометрическим титрованием трилоном Б с применением в качестве индикатора хромогена черного [3].

На рис. 1 и 2 представлены кривые нейтрализации продуктов гидролиза ПВА и модельных систем цинксодержащими соединениями, оксидом цинка, карбонатом и гидроксидом кальция. Из рис. 1 и 2 видно, что кривые нейтрализации гидролизата ПВА и модельной системы ($H_3PO_4 + CH_3COOH +$ сульфонол + H_2O) при нейтрализации как цинксодержащими, так и кальцийсодержащими соединениями практически совпадают. Это свидетельствует о том, что содержащийся в гидролизате сополимер ВС и ВА не влияет на процесс нейтрализации.

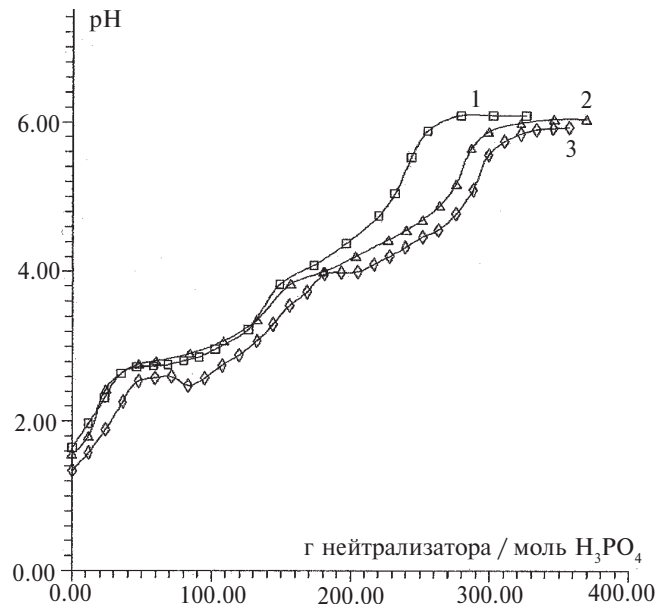


Рис. 1. Кривые нейтрализации гидролизата ПВА и модельной системы цинксодержащими соединениями:
 1 - нейтрализация гидролизата оксидом цинка;
 2 - нейтрализация гидролизата цинксодержащим отходом;
 3 - нейтрализация модельной системы ($H_3PO_4 +$ сульфонол + $CH_3COOH + H_2O$) цинксодержащим отходом

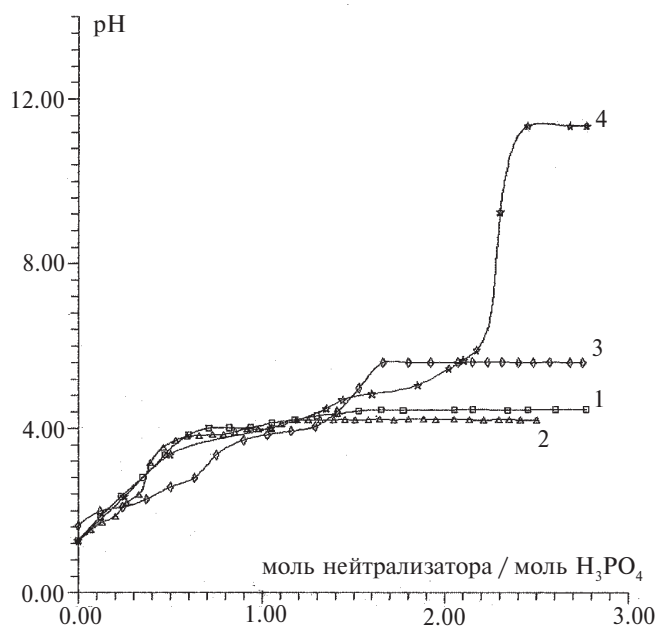
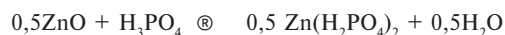
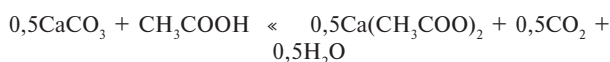
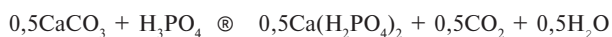


Рис. 2. Кривые нейтрализации гидролизата ПВА и модельных систем кальцийсодержащими соединениями:
 1 - нейтрализация гидролизата карбонатом кальция;
 2 - нейтрализация модельной системы ($H_3PO_4 +$ сульфонол + $CH_3COOH + H_2O$) карбонатом кальция;
 3 - нейтрализация модельной системы ($H_3PO_4 +$ сульфонол + H_2O) карбонатом кальция;
 4 - нейтрализация гидролизата ПВА гидроксидом кальция

Следует отметить, что при нейтрализации гидролизата цинксодержащим отходом и оксидом цинка pH достигает значения 6,0-6,1, что обуславливает возможность их применения для нейтрализации гидролизата ПВА. При нейтрализации гидролизата карбонатом кальция pH не превышает значения 4,4 (рис. 2, кривая 1). По-видимому, это связано с гидролизом ацетата кальция, образующегося при нейтрализации, что подтверждается данными, полученными при нейтрализации карбонатом кальция модельной системы, не содержащей уксусной кислоты. pH при нейтрализации такой модельной системы достигает величины 5,6 (рис. 2, кривая 3).

В соответствии со схемами нейтрализации:



были изучены составы продуктов нейтрализации, полученных при мольных соотношениях нейтрализатор / $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,5/1$; $1/1$; $1/1,5$ и при избытке нейтрализатора сверх стехиометрического количества по отношению к фосфорной кислоте.

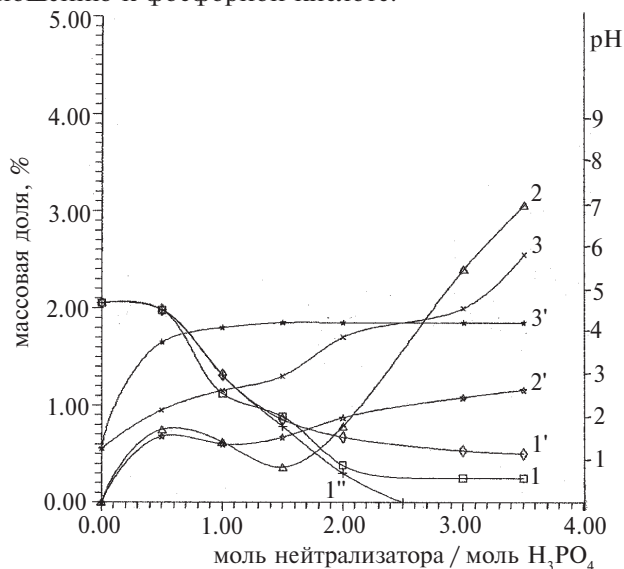


Рис. 3. Зависимость содержания фосфат-ионов (1, 1', 1''), ионов цинка (2), ионов кальция (2') и pH (3, 3') жидких фаз от количества введенных в гидролизат ПВА различных нейтрализаторов:

- 1, 2, 3 - нейтрализация цинксодержащим отходом;
1', 2', 3' - нейтрализация карбонатом кальция;
1'' - нейтрализация гидроксидом кальция

На рис. 3 представлены кривые зависимости содержания ионов PO_4^{3-} , Zn^{2+} и Ca^{2+} в жидких фазах, полученных при нейтрализации гидролизата ПВА цинксодержащими и кальцийсодержащими соедине-

ниями. Из рис. 3 видно, что при мольном соотношении нейтрализатор / $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,5/1$ содержание ионов PO_4^{3-} в жидких фазах мало отличается от содержания их в исходном гидролизате, что объясняется растворимостью монофосфата цинка (или кальция) в воде. При увеличении мольного соотношения нейтрализатор / H_3PO_4 до $1/1$ наблюдается заметное уменьшение содержания ионов PO_4^{3-} в жидких фазах, которое обусловлено образованием нерастворимых в воде дифосфатов цинка или кальция. При дальнейшем увеличении мольного соотношения нейтрализатор / H_3PO_4 содержание ионов PO_4^{3-} в жидких фазах продолжает уменьшаться, причем конечное значение содержания ионов PO_4^{3-} зависит от типа нейтрализующего агента. При нейтрализации гидроксидом кальция ион PO_4^{3-} связывается полностью при мольном соотношении $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 2,5 : 1$. При нейтрализации цинксодержащими соединениями и карбонатом кальция полного связывания ионов PO_4^{3-} не происходит, при этом содержание ионов PO_4^{3-} уменьшается в 8,2 раза для цинксодержащих продуктов и в 4,1 раза - для карбоната кальция. Из полученных данных следует, что при применении в качестве нейтрализующих агентов кальцийсодержащих соединений целесообразно использовать метод последовательной (двухступенчатой) нейтрализации: на первой ступени нейтрализовать карбонатом кальция до $\text{pH} = 4$, на второй - гидроксидом кальция до $\text{pH} = 7$.

Следует отметить, что при мольном соотношении нейтрализатор / $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1/1$ содержание ионов PO_4^{3-} в жидких фазах уменьшается в 1,7-1,5 раза, хотя в соответствии со схемой реакции содержание ионов PO_4^{3-} в жидких фазах при мольном соотношении нейтрализатор / $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1/1$ должно быть минимальным. Очевидно, это связано с тем, что в системе наряду с фосфорной присутствует также уксусная кислота, которая по своей силе превосходит вторую ступень диссоциации фосфорной кислоты (pK_a уксусной кислоты 4,76; pK_a второй ступени диссоциации фосфорной кислоты 7,21), в результате чего уксусная кислота нейтрализуется раньше, чем $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$. Это подтверждается данными по содержанию ионов PO_4^{3-} в жидких фазах, полученных при нейтрализации модельной системы, не содержащей уксусной кислоты (рис. 4,5, кривые 1). При нейтрализации такой модельной системы в жидких фазах, полученных при мольном соотношении нейтрализатор / $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1/1$, содержание ионов PO_4^{3-} является минимальным.

Как следует из данных рис. 3, содержание ионов Zn^{2+} и Ca^{2+} в жидких фазах, полученных при мольном соотношении нейтрализатор / $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1/1$, практически не уменьшилось по сравнению с содержанием их в жидких фазах, полученных при мольном соотношении нейтрализатор / $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,5/1,0$. Очевидно, это объясняется образованием водорастворимых ацетатов цинка или кальция, что подтверждается данными по содержанию ионов Zn^{2+} и Ca^{2+} в жидких фазах, полученных при нейтрализации модельной системы, не содержащей уксусной кислоты (рис. 4, кривая 2).

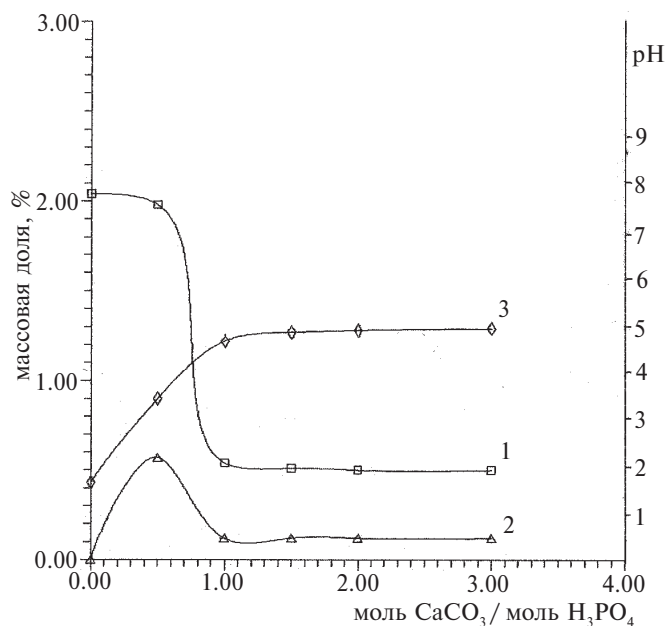


Рис. 4. Зависимость содержания фосфат-ионов (1) и ионов Ca^{2+} (2) в жидких фазах и pH жидких фаз (3) от количества введенного в модельную систему (H_3PO_4 + сульфонол + H_2O) карбоната кальция

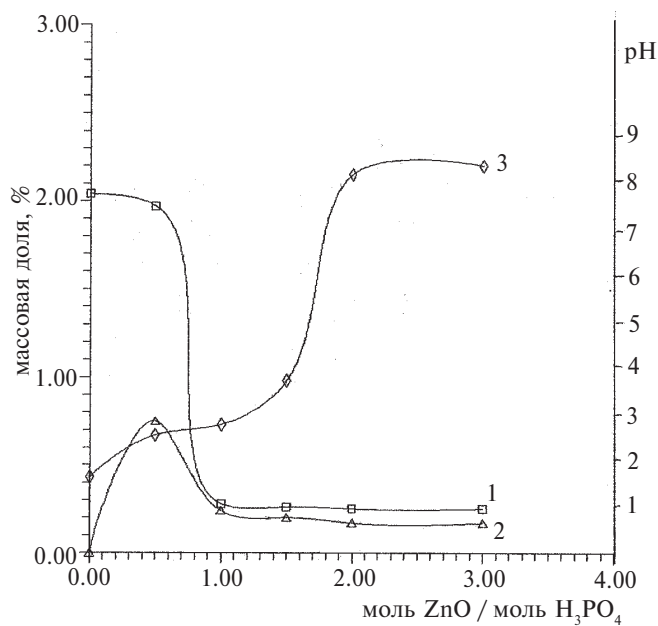


Рис. 5. Зависимость содержания фосфат-ионов (1) и ионов Zn^{2+} (2) в жидких фазах и pH жидких фаз (3) от количества введенного в модельную систему (H_3PO_4 + сульфонол + H_2O) цинксодержащего отхода

Таблица

Содержание соединений фосфора и цинка в твердых фазах

Нейтрали- затор	Мольное соотношение нейтрализатор H_3PO_4	Содержание соединений фосфора (PO_4^{3-}), %	Содержание соединений фосфора в пересчете на дифосфат цинка, %	Содержание цинка, %
Цинк- содержащий отход	0,5/1,0	42,0	71,2	54,9
	1,0/1,0	41,4	70,2	54,4
	1,5/1,0	43,2	73,3	54,1
	2,0/1,0	42,7	72,3	54,6
	3,0/1,0	41,8	70,9	54,8
	3,5/1,0	42,1	71,4	55,3
Оксид цинка	0,5/1,0	42,8	72,7	56,8
	1,0/1,0	42,3	71,8	55,1
	1,5/1,0	42,3	71,8	56,8
	2,5/1,0	43,6	72,4	56,3
	3,0/1,0	42,2	71,7	56,3
	3,5/1,0	42,3	71,9	53,6

Как видно из этих рисунков, содержание ионов Ca^{2+} и Zn^{2+} в жидких фазах, полученных при нейтрализации такой модельной системы при мольном соотношении нейтрализатор / $H_3PO_4 = 1/1$, является почти минимальным.

Изучение состава твердых фаз, полученных при нейтрализации продуктов гидролиза ПВА изучаемыми соединениями, показало, что во всех случаях состав твердых фаз не зависит от мольного соотношения нейтрализатор / фосфорная кислота. Типичные результаты по составу твердых фаз, полученных при применении в качестве

нейтрализующих агентов цинксодержащих продуктов, приведены в таблице. Расчет показывает, что указанным в таблице данным по содержанию соединений фосфора и цинка твердые фазы приблизительно соответствуют соединениям формулы $ZnHPO_4 \cdot 0,8ZnO$.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что продукт гидролиза поливинилацетата в водной дисперсии при катализе *o*-фосфорной кислотой может быть очищен от фосфат-ионов путем гетерогенной нейтрализации оксидом цинка, а также цинксодержащим отходом и кальцийсодержащими

соединениями. Показано, что при применении для нейтрализации гидролизата ПВА кальцийсодержащих соединений целесообразно использовать метод

последовательной (двухступенчатой) нейтрализации: на первой ступени - карбонатом кальция до $\text{pH} = 4$, на второй - гидроксидом кальция до $\text{pH} = 7$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Г.А., Липатова И.М., Рыбин Н.В., Индейкин Е.А., Могилевич М.М., Ермолаева Н.А. Синтетический полимер для шлихтования / Текстильная химия. - 1994, 1(5), с. 33-38.
2. Смирнов Г.А., Курилова В.А., Индейкин Е.А., Рыбин Н.В., Могилевич М.М., Молчанова Е.В. Сополимеры винилового спирта и винилацетата для шлихтования хлопчатобумажной пряжи / Текстильная химия. - 1995, 2(7), с. 66-69.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. - М.: Химия, 1965, т. 2. - 376 с.

*Институт химии неводных
растворов РАН, г. Иваново*

*Ярославский государственный
технический университет, г. Ярославль*

Получено 15.07.96 г.

HETEROGENEOUS NEUTRALIZATION OF THE PRODUCTS OF ACID HYDROLYSIS OF POLYVINYL ACETATE BY COMPOUNDS OF ZINC AND CALCIUM

G.A.Smirnov, E.A.Indejkin, N.B.Rybin, E.B.Kostruykova

To develop a process of preparation of polyvinyl alcohol-polyvinyl acetate co-polymer by hydrolysis of polyvinyl acetate in aqueous dispersion by catalysis with *o*-phosphorous acid, heterogeneous neutralization of hydrolysis products of polyvinyl acetate by compounds of Zn and Ca is investigated. Composition of the neutralization products (both aqueous and solid phases) is determined. The products of polyvinyl acetate hydrolysis are shown to be purified of phosphate ions using zinc oxide, zinc-containing waste product, calcium carbonate and calcium hydroxide.

УДК 675.015.2:675.024

ИССЛЕДОВАНИЕ ДУБЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.И. Чурсин

Рассмотрены характер и механизм дубящего действия новых органических дубителей и традиционных хромовых солей с точки зрения непространственной структуры дермы. Показана зависимость степени усадки дермы при высушивании от температуры сваривания. Даны рекомендации по критериям подбора новых дубящих материалов.

Эффективность того или иного дубящего соединения в практическом смысле означает получение полуфабриката и кожи с определенными физико-механи-

ческими характеристиками. Кроме того, обработка белковых материалов реакционноспособными органическими соединениями приводит к повышению