

**ФГБОУ ВО «КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



**Кирпичниковские чтения –
XV Международная конференция молодых ученых,
студентов и аспирантов
«Синтез и исследование свойств, модификация и
переработка высокомолекулярных соединений»**

50-ЛЕТИЮ ИНСТИТУТА ПОЛИМЕРОВ ПОСВЯЩАЕТСЯ

Сборник тезисов докладов



**Казань,
29 марта – 02 апреля 2021**

Организационный комитет

Ю. М. Казаков - Ректор ФГБОУ ВО «КНИТУ»;

И.А. Новаков - Президент Волгоградского Государственного технологического университета;

А. А. Берлин - Научный руководитель института химической физики им. Н.Н.Семенова академик РАН, д.х.н., проф.

Д. Ш. Султанова - проректор по учебной работе ФГБОУ ВО «КНИТУ», зав. кафедры «Инноватики в химической технологии»;

А. Ю. Копылов - проректор по научной работе ФГБОУ ВО «КНИТУ»;

Р. С. Яруллин - Генеральный директор ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг»;

О. В. Стоянов - директор института полимеров ФГБОУ ВО «КНИТУ», декан факультета «Технологии и переработки пластмасс и композитов» ФГБОУ ВО «КНИТУ», зав. кафедры «Технологии пластических масс»;

Т. Р. Сафиуллина – декана факультета «Технологии полифункциональных материалов» ФГБОУ ВО «КНИТУ»;

Л.А. Зенитова – зав. кафедры «Технология синтетического каучука»

И. Н. Мусин - зав. кафедры «Медицинская инженерия» ФГБОУ ВО «КНИТУ»;

А. А. Кайбияйнен - Главный редактор газеты "Технологичный университет".

Пленарные доклады

«П.А. Кирпичников – история успеха» - Зав. каф. «Технология синтетического каучука» ФГБОУ ВО «КНИТУ» д.т.н., проф. **Зенитова Любовь Андреевна**

«Циркулярная экономика» - Генеральный директор ОАО "Татнефтехиминвест-холдинг", г. Казань, академик АНТ, д.х.н., проф. **Яруллин Рафинат Саматович**

«Синтез гибридных термочувствительных сферических и цилиндрических щеток на основе поликсазолинов» - руководитель лаборатории анизотропных и структурированных полимерных систем Института высокомолекулярных соединений РАН, д.х.н., доц. **Теньковцев Андрей Витальевич**

Круглый стол: «Современные вызовы в химико-технологическом образовании»

«Индикаторы качества организации смешанного обучения в технологическом вузе» - к.э.н., доц каф. АХСМК ФГБОУ ВО «КНИТУ», **Денисова Яна Владимировна**

«О прорывном потенциале цифровых технологий применительно к химико-технологическим исследованиям и необходимости всемерного внедрения их в практику университетов» - Главный редактор журнала «Бутлеровские сообщения», к.х.н. **Курдюков Александр Иванович**

Секция 1 «Продукты нефтехимии и нефтепереработки – сырье для высокомолекулярных соединений»

- 1-1** Dft исследование каталитических трансформаций пропиленгликоля на модельных железо-оксидных кластерах икластерах, топологически приближенных к рентгеноструктурным данным гематита.
Ключевой секционный доклад *Курдюков Александр Иванович, Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф. М., Зарипов З. И., Габитова А.Р., Аетов А. У.*
- 1-2** Исследование водных растворов бис/этандиола-1,2/молибдата
Клиенков Алексей Владиславович, Петухов А.А.
- 1-3** Синтез 3,3',3''- нитрилотрипропионовой кислоты реакцией формамида с акриловой кислотой
Лисин Антон Викторович, Ахмадуллин Р. М., Спиридонова Р.Р., Ахмадуллина А. Г.
- 1-4** Кинетические закономерности окисления изопентана в присутствии стеарата марганца
Мухамедзянов Ринат Рустамович, Музипов З.М., Мухамедзянов Р.Р., Васильева Э.А., Ахмедьянова Р.А.
- 1-5** Перспективы применения 2-этилгексаноатов металлов подгруппы цинка как катализаторов в процессе окисления кумола
Новиков Николай Александрович, Терещенко К.А., Улитин Н.В., Нурмуродов Т.Ш., Шиян Д.А., Харлампиди Х.Э.
- 1-6** Интенсификация процесса окисления кумола за счет поиска компромисса между технико-экономическими показателями
Нурмуродов Талгат Шухрат угли, Новиков Н.А., Терещенко К.А., Улитин Н.В., Шиян Д.А., Харлампиди Х.Э.
- 1-7** Метатезис n-метилформамида с диметилкарбонатом
Алекбаев Дамир Равилевич, Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д.
- 1-8** Термодинамические закономерности взаимодействия мочевины с метанолом
Куршев Никита Игоревич, Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д.
- 1-9** Изучения компонентного состава высококипящих побочных продуктов, образующихся при разделении «тяжелой» фракции эпоксида производства стирола и оксида пропилена гидропероксидным методом.
Ситмуратов Тулкинбек Сабирбаевич, Чугунов Ю.В., Петухов А.А.

- 1-10 Изучение реакции сополимеризации олигоэфиракрилатов в присутствии фотоинициатора
Карсакова Олеся Алексеевна, Кузьмин М.В
- 1-11 Изучение закономерностей реакции кислотного разложения гидропероксида пара-трет-бутилкумола до фенола и ацетона
Набокова Екатерина Александровна, Федотова А.А., Коршунова А.И., Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г. Н.
- 1-12 Аэробное окисление пара-трет-бутилкумола до гидропероксида
Гадаева Кристина Михайловна, Коршунова А.И., Яркина Е.М., Курганова Е.А., Фролов А. С., Кошель Г.Н.
- 1-13 Седиментационный анализ нефтебитуминозной породы месторождения жылы-ой
Абдикаримов М.Н., Тургумбаева Р.Х., Мукаатаева Ж.С., Сандибекова А.А.
- С 1-1 Бисциановые эфиры бисфенолов – перспективные мономеры для синтеза политриазинов
Иванова Елизавета Сергеевна, Насакин О.Е., Васильева С.Ю., Еремкин А.В., Лялин Г.С.
- С 1-2 Каталитическая активность пирокатехалатов и олигопирокатехалатов металлов переменной валентности в реакции жидкофазного окисления меркаптидов кислородом в водно-щелочной среде
Курбанкулов Санжарбек Рустамбекович, Губайдуллин А.Т., Харлампиди Х.Э., Ахмадуллин Р.М., Хамидуллин Р.Ф., Ахмадуллина А.Г., Нигматуллин Т.Ф.
- С 1-3 О получении бутадиена-1,3 из изопропилового спирта и триоксана-1,3,5
Кутузова Татьяна Михайловна, Кузнецова О.М., Ахмедьянова Р.А.
- С 1-4 Технология очистки попутного нефтяного газа от H_2S «desulfox»
Леонтьев Дмитрий Анатольевич, Харлампиди Х.Э., Ахмадуллин Р.М.
- С 1-5 Получение биоразлагаемого пластификатора поливинилхлорида из метиловых эфиров жирных кислот растительных масел
Савельев Евгений Алексеевич, Черепанова А.Д., Сапунов В.Н.

Секция 2 «Химия и технологии полимеров»

- 2-1 Эффективность бис- и трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфитов в процессах ингибирования свободнорадикального окисления
Галиев Марат Фанавиевич, Ахмадуллин М.Р., Черезова Е.Н.
- 2-2 Мультиблок-сополимеры на основе макроинициатора, октаметилциклотетрасилоксана и 2,4-толуилендиизоцианата
Джаббаров Ильгиз Маратович, Файзулина З.З., Сазонов О.О., Гумеров А.М. Зарипов И.И. Давлетбаева И.М.
- 2-3 Экстрактивная дистилляция водных растворов спиртов с использованием термостабильных аминоэфиров борной кислоты
Дулмаев Сергей Эдуардович, Давлетбаева И.М., Хайруллина А.Р., Клинов А.В., Малыгин А.В.
- 2-4 Паропроницаемые плёночные материалы на основе фосфорорганических полиуретановых иономеров
Закиров Ильяс Наилевич, Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Коробкина А.А., Латул А.В.
- 2-5 Полиуретановый лакокрасочный материал
Ильина Наталия Александровна, Бакирова И.Н.
- 2-6 Изменение свойств полиамида-6 в процессе его твёрдофазного дополиамидирования
Колтышев Дамир Ренатович

- 2-7 Разработка фотополимерных ПБИ содержащих композиции для DLP 3D-печати
Матвеев Захар Андреевич, Холхоев Б.Ч., Коркунова О.С., Бардакова К.Н., Минаев Н.В., Бурдуковский В.Ф., Тимашев П.С.
- 2-8 Литийпроводящие гель-полимерные электролиты на основе полиуретановых иономеров
Низамов Айдар Азатович, Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Баймуратова Г.Р., Юдина А.В. Ярмоленко О.В.
- 2-9 Исследование термических свойств полиуретановых иономеров на основе аминоэфиров орто-фосфорной кислоты
Сазонов Олег Олегович, Коробкина А.А., Латул А.В., Сайфиева А.Р., Давлетбаева И.М.
- 2-10 Исследование термостабильности полифениленсульфидов
Такова Диана Хабаровна, Ламашвили Л.С., Хаширова С.Ю.
- 2-11 Модифицирующее воздействие амфифильных производных кремнезема на полимеризацию октаметилциклотетрасилоксана
Файзулина Зульфия Зуфаровна, Давлетбаева И.М., Низамов А.А., Измайлов С.Р., Мухаматгалиева А.И., Демин Д.А.
- 2-12 Синтез масла наполненного полиамида
Шекаева Алия Ринатовна, Спиридонова Р.Р.
- 2-13 Ик-спектроскопические исследования жылы-ойской нефтебитуминозной породы западного казахстана
Абдикаримов М.Н., Тургумбаева Р.Х., Узакова А.Б., Абдиганпарова Г.Г.
- 2-14 Влияние поли-п-винилпирролидона на прочностные свойства пленок сукцинамида хитозана
Мустахимов Р.А., Базунова М.В.
- С 2-1 Квантово-химическое моделирование реакции отрыва водорода от мономера п-изопропилакриламида
Ахметшина Айсылу Илфатовна, Гарифзянова Г.Г., Герасимов А.В.
- С 2-2 Полииминохиназолон – новые полимеры
Егоров Павел Андреевич, Еремкин А.В., Лялин Г.С., Насакин О.Е. Васильева С.Ю.
- С 2-3 Водород заместительное фторирование полиэфиров фтором. обзорное рассмотрение
Зайцева Алина Степановна, Дурбаева С.К., Белов Н.А., Пашкевич Д.С.
- С 2-4 Получение фотоотверждаемых смол на основе ароматических полиамидов для лазерной стереолитографии
Коркунова Ольга Сергеевна, Бурдуковский В. Ф., Холхоев Б.Ч.
- С 2-5 Исследование адсорбционных свойств новой ионообменной смолы на основе полиметакрилоилкротонилиденимина
Мамажонов Баходир Мадаминович, Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т.
- С 2-6 Полиуретановый клей
Минеева Татьяна Александровна, Бакирова И.Н.
- С 2-7 Математическое моделирование процессов радикальной полимеризации
Патрушева Марина Николаевна, Мухамедзянова Э.Р., Хузаханов Р.М.
- С 2-8 Пенополиуретаны на основе таллового масла
Филиппова Кристина Анатольевна, Васильева С.Ю., Насакин О.Е.,
- С 2-9 Синтез новых уретансодержащих бис-малеинимидов на основе аминокислот
Иванова Кристина Андреевна, Колямшин О.А.
- С 2-10 Влияние алкоксисиланов на гидрофобные свойства эпоксидных покрытий
Ильина Мария Александровна, Хомко Е.В.

- С 2-11** Радикальная сополимеризация метакриловой кислоты с диеном
Лешукова Наталья Сергеевна, А.В. Комин
- С 2-12** Влияние состава мономерной смеси на концентрации активных центров в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$
Терещенко Константин Алексеевич, Ганиев Г.М., Улитин Н.В., Шиян Д.А.
- С 2-13** Производство ПАН-прекурсора
Нурмухаметова Анна Наиловна, Зенитова Л. А.
- Секция 3 «Секция физико-химии полимеров»**
- С 3-1** Получение и свойства гелей с углеродными нанотрубками и поверхностно-активными веществами
Гатауллин Азат Рустэмович, Богданова С.А., Абрамов В.А., Галяметдинов Ю.Г.
- С 3-2** Флокуляционная очистка трансформаторных масел
Губочкина Дарья Владимировна, Шаброва Е.С., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.
- С 3-3** Магнитная флокуляция для селективного разделения дисперсных систем
Кашина Елена Сергеевна, Губочкина Д.В., Голдобина С.С., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.
- С 3-4** Использование модифицированного гидролизного лигнина в резинах на основе каучука скмс-30 аркм-15
Петрова Ольга Олеговна, До Тхи Къеу Лоан, Карасева Ю.С., Черезова Е.Н., Кувишинова Л.А., Удоратина Е.В.
- С 3-5** Моделирование карбосиланового дендримера различных генераций
Хуснутдинова Наира Рустемовна, Маркелов Д. А.
- С 3-6** Поверхностные энергетические характеристики поликетонов
Шаймухаметова Ильгиза Фарсовна, Богданова С.А., Голодков О.Н., Аллаяров С.Р.
- С 3-7** Каталитическая активность функционализированных ионами меди и железа пектиновых биополимеров
Холин Кирилл Владимирович, Хризанфоров М.Н, Минзанова С.Т., Нефедьев Е.С., Кадиро² М.К.
- С 3-8** Люминесцентные надмолекулярно-организованные материалы на основе комплекса β -дикетоната тербия с замещенным тиакаликс[4]ареном
Зимица Марина Викторовна, Селиванова Н.М., Падня П.Л., Стойков И.И., Галяметдинов Ю.Г.
- С 3-9** Одностадийный синтез и свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе бисфенола f
Тарасов Илья Витальевич, Полунин С.В., Соболева Л.А., Константинова А.Н., Жуков Р.О., Сиротин И.С.

Секция 4 «Композиционные материалы, переработка и применение»

- 4-1** Влияние наполнителей различной природы на свойства отверждаемых герметиков на основе модифицированного хлорбутилкаучука
Ахмедгораева Алина Раисовна, Вафина Э.Р., Имамутдинов И.В., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
- 4-2** Использование промышленных отходов силикагеля, цеолита и алюмогеля в полиуретанах холодного отверждения
Бахриддинов Сарафроз Фахриддинович, Сафиуллина Т.Р., Кожевникова И.В.
- 4-3** Модификация эпоксидных полимеров активированными пав силикатами на основе рисовой шелухи
Валеева Алина Равилевна, Готлиб Е.М., Нцуму Р.Ш., Галимов Э.Р.

- 4-4 Биохимическая модификация растительных наполнителей для композиционных материалов на основе полипропилена
Горбачев Александр Вячеславович, Файзуллин И. З., Вольфсон С. И., Канарский А. В., Захаров И. В.
- 4-5 Синтез полиуретановых покрытий, наполненных шунгитом
Данильченко Анна, Моряков М., Кияненко Е.А., Зенитова Л.А.
- 4-6 Физико-механические характеристики биоразлагаемых композитов на основе пга
Илалова Гузель Фандасовна, Сафиуллина А.Х., Галяветдинов Н.Р., Сафин Р.Р.
- 4-7 Хиноловые эфиры и вулканизация каучуков
Ключников Олег Романович, Ключников Я.О.
- 4-8 Влияние модифицированных алюмосиликатных микросфер на свойства огнетеплозащитных эластомерных материалов
Кочетков Владимир Григорьевич, Каблов Виктор Федорович, Новопольцева О.М., Кейбал Н. А., Залыбина А. И.
- 4-9 Огне- теплозащитные эластомерные материалы, наполненные минеральными микроволокнами, модифицированными фосфорсодержащими соединениями
Крюкова Дарья Алексеевна, Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кейбал Н.А., Кочетков В.Г.
- 4-10 Углерод-полимерная ткань для галантерейных изделий
Лапочкин Илья Андреевич, Бакирова И.Н.
- 4-11 Оценка возможности использования шинного регенерата в составе резин
Миннегалиев Ильназ Ильдарович, Потапов О.А., Панфилова О.А., Охотина Н.А., Вольфсон С.И.
- 4-12 Изучение влияния хлоридов лития, кальция, цинка на свойства композиции на основе биополиамида 1010
Никифоров Антон Андреевич, Сиразетдинов А.В., Вольфсон С.И.
- 4-13 Исследование влияния структуры полиэфира и диизоцианата на свойства полиуретановых дисперсий и клеев на их основе
Нурисламов Артур Дамирович, Голованова К.В., Табачков А.А., Зенитова Л.А.
- 4-14 Возможности пакета прикладных программ Nupet Works для численного моделирования изделий из композиционных материалов и процессов их производства
Сагбиев Ильгизар Раффакович, Шарафеев Р. Ф.
- 4-15 Получение нанокомпозиционных материалов на основе термодинамически несовместимых полимеров с применением сверхкритических флюидных технологий
Хабриев Ильнар Шамилевич, Хайрутдинов В.Ф., Яруллин Л.Ю., Гумеров Ф.М., Хузаханов Р.М, Гарипов Р.М.
- 4-16 Тип дисперсной структуры и оптимальный уровень гетерогенности для получения полимерных дисперсно-наполненных материалов с максимальной прочностью
Харламова Ксения Ивановна, Симонов-Емельянов И.Д.
- 4-17 Влияние фторсодержащего технического углерода на свойства маслобензостойких термопластичных вулканизатов
Хасанова Алсу Даниловна, Сайфуллин И.Н., Хусаинов А.Д., Вольфсон С.И., Казаков Ю.М.
- 4-18 Разработка многослойных водонабухающих резин для регулирования времени набухания
Хо Хак Нгок, Динь Тхи Чам, Рахматуллина А.П.
- 4-19 Исследование взаимодействия эпоксидной смолы с природным и синтетическим волластонитом методом ик-спектроскопии

Фьюнг Ти Ха, Готлиб Е.М, Цыганова М.Е., Черезова Е.Н.

- 4-20** Исследование грибостойкостипкм на основе полипропилена и натурального каучука
Юсупов Ришат Ринатович, Янов В.В., Зенитова Л.А.
- 4-21** Влияние температуры термической модификации наполнителя на механические свойства древесно-наполненного композита на основе рlа
Сабирова Гульназ Альбертовна, Сафин Р.Р.
- С 4-1** Исследование динамических свойств резин на основе бутадиен-стирольного каучука, модифицированного функционализированным полимерным наполнителем
Акмырадов Ахмет, Хуссейн Ф.Х., Ибрагимов М.А., Рахматуллина А.П.
- С 4-2** Многослойные полимерные пленки как разновидность композиционных материалов: структура и свойства
Андряшин Борис Александрович, Серова В.Н.
- С 4-3** Исследование влияния *транс*-полинорборнена на свойства резины на основе каучуков общего назначения
Егоров Евгений Николаевич,
- С 4-4** Исследование влияния терморасширенного графита на свойства силоксановых резин
Зими́на Анастасия Сергеевна, Хакимуллин Ю.Н.
- С4-5** Исследование влияния технологических добавок на свойства резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков
Иванова Анастасия Алексеевна, Кольцов Н.И.
- С 4-6** Очистка водных сред от разливов нефти сорбентом на основе пенополиуретана, растительных и полимерных отходов
Иванова Мария Александровна, Зенитов Л.А.
- С 4-7** Исследование влияния нефтеполимерных смол на свойства резиновой смеси
Ильина Наталья Ивановна, Капитонова М.А., Кольцов Н.И.
- С 4-8** Исследование влияния термоэластопласта на свойства резиновой смеси для рельсовых прокладок
Коннова Ксения Александровна, Егоров Е.Н., Кольцов Н.И.
- С 4-9** Возможности применения композитных материалов в теплообменных аппаратах (ТА)
Коришунов Максим Виталиевич, Хабибуллин И.И., Низамутдинов Р.М., Мубаракшин А.Д. Минкин В.С.
- С 4-10** Формирование и исследование композитных прозрачных электродов на основе системы поли (3,4 – этилендиокситиофен) полистиролсульфонат / ориентированные нанопровода платины
Низамеева Гулия Ривалевна, Низамеев И.Р., Нефедьев Е.С., Кадиров М.К.
- С 4-11** Исследование влияния Zeosil 1165MP на свойства резиновой смеси
Осипова София Ивановна, Кольцов Н.И.
- С 4-12** Влияние хлорбутилкаучука на свойства резины на основе каучуков общего назначения
Петрова Полина Евгеньевна, Кольцов Н.И.
- С 4-13** Усиление люминесценции композитов полиметилметакрилата с квантовыми точками вблизи наночастиц серебра
Сагдеев Дмитрий Олегович, Шамилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г.
- С 4-14** Вибропоглощающие слоистые композитные материалы с вязкоэластичными пленками из полибутилметакрилата
Скобля Елена Сергеевна, Сятковский А.И.
- С 4-15** Фасадные отделочные материалы на основе наполненных стирол-акриловых дисперсий

- Смольников Владислав Дмитриевич, Васильева С.Ю., Насакин О.Е., Васильева Т.В.*
- С 4-16** Высоконаполненные полимерные композиты, получаемые плунжерной экструзией
Федоров Юрий Иванович, Ермолаев А.А.
- С 4-17** Получение пенополиуретанов с добавками трепела и талаллового масла
Филиппова Кристина Анатольевна, Васильева С.Ю., Насакин О.Е., Осипова М.П.
- С 4-18** Гидро- и термостойкость адгезива типа металл-металл, резина-металл на основе этилцианакрилата
Храмов Никита Александрович, Ключников О. Р.
- С 4-19** Исследование влияния гидросорбционных добавок на свойства резиновой смеси
Царева Людмила Юрьевна, Ефимов К.В., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И.
- С 4-20** Свойства фурано-эпоксидных полимербетонов
Егоров Павел Андреевич, Максимова Ю.Р., Сазанова А.А., О.Е. Насакин
- С 4-21** Разработка и исследование термостойкого декоративно-защитного покрытия
Кириллов Александр Анатольевич, Михеев С.П., Кузьмин М.В., Кольцов Н.И.
- С 4-22** Моделирование функциональных материалов на основе жидкокристаллических полимеров и полупроводниковых квантовых точек
Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г

Секция 5 «Модификация полимеров и композитов»

- 5-1** Грибостойкость композиций на основе полиэтилена высокого давления и натурального каучука
Алексеев Евгений Игоревич, Зенитова Л.А, Янов В.В.
- 5-2** Исследование возможности ацилирования технических лигнинов системой «ацетилхлорид - пиридин»
Андреева Алена Сергеевна, Жогов О.В., Ефрюшин Д.Д.
- 5-3** Использование PLURONICF108 для получения электропроводящих композитов хитозана с графеном
Буинов Александр Станиславович, Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф.
- 5-4** Влияние модификации арамидных волокон на физико-механические характеристики композиционных материалов в условиях отрицательных температур
Бурдикова Татьяна Владимировна, Зенитова Л.А., Ившин С.С., Ившина А.А.
- 5-5** Влияние плазменной обработки поверхности арамидных волокон на характеристики и полиуретановых композиций на их основе
Бурдикова Татьяна Владимировна, Зенитова Л.А., Ившин С.С., Ившина А.А., Хубатхузин А.А.
- 5-6** Взаимосвязь электретных свойств пенополиэтилена от способа получения и введения в состав композиции мелкодисперсного наполнителя
Гильманов Искандер Ранасович, Гильманова А.Р., Галиханов М.Ф.
- 5-7** Исследование влияния карбамида на биостойкость пластика без связующего на основе сосновых опилок
Ершова Анна Сергеевна, Артёмов А.В., Савиновских А.В.
- 5-8** Исследование реакции ацилирования лигнина смесью «пиридин - ацетилхлорид»
Жогов Олег Вячеславович, Андреева А.С., Ефрюшин Д.Д.
- 5-9** Разработка композиций на основе модифицированного жидкостеклового связующего
Зиновьева Елена Геннадьевна

- 5-10 Влияние электрокинетического потенциала на адгезионные свойства резин
Кожевникова Ирина Николаевна, Закирова Л.Ю., Шишкина Н.Н., Ефимова А.Р.
- 5-11 Новый гибридный адсорбент на основе цеолита модифицированного гипер разветвленным полиэфиром
Максимов Алексей Федорович, Жукова А.А., Кудряшова Д.А., Пивнева Я.В., Горшкова Ю.С., Вагапова А.И., Кутырев Г.А.
- 5-12 Синтез пропионилхитина и его электроформование для получения волокон для биомедицинских применений
Осипова Екатерина Владимировна
- 5-13 Применение органических кислот для отверждения силилированных полиуретановых олигомеров
Хайруллина Инна Наильевна, Табачков А.А., Зенитова Л.А.
- 5-14 Полимерный композиционный материал на основе пенополиуретана и хитина
Чан И ДоанЧанг, Зенитова Л.А.
- 5-15 Влияние обработки ПЭТФ пленок на энергетические свойства поверхности
Муратов Искандер Ильдарович, Ефремова А.А., Зиганшин Р.Р., Гарипов Р.М.
- 5-16 Синтез тройных сополимеров на основе N-фенилмалеинимида
Садыкова Миляуша Линаровна, Яковлева Д.А., Пыльчикова Ю.Ю.
- С 5-1 Физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена различных типов и алюминия
Аллахвердиева Хаяла Вагиф кызы, Кахраманов Н.Т., Исмаилов И.А.
- С 5-2 Особенности модификации базальтового волокна с помощью низкотемпературной плазмы пониженного давления
Амерханова Гульнара Ильхамовна, Зенитова Л.А., Хауринов А. И.
- С 5-3 Экологически безопасные полиэтиленовые композиты армированные скрорлупой арахиса
Арзуманова Нушаба Баба кызы, Кахраманов Н.Т.
- С 5-4 Синтез и исследование электроизоляционных двухкомпонентных заливочных составов на основе полиуретанов
Андрюхова Ирина Николаевна, Кузьмин М.В.
- С 5-5 Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе сополимеров этилена с α -олефинами и клиноптилолита
Байрамова Илаха Вилаят кызы, Кахраманов Н.Т., Аллахвердиева Х.В., Намазлы У.В.
- С 5-6 Перспективы производства специальных марок полипропилена в атырауской области
Буканова Айгуль Сокеевна, Мамытов К.Ж., Карабасова Н.А., Тналиев Е.Р.
- С 5-7 Биоразлагаемые материалы на основе ПЭНП, крахмала и моноглицеридов
Васильев Илья Юрьевич, Ананьев В.В., Колпакова В.В., Сарджвеладзе А.С.
- С 5-8 Реологические особенности нанокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности и термозолы бытовых отходов
Гасанова Айнура Ахмед кызы, Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б.
- С 5-9 Наномодифицированные полимерные материалы на основе реакционноспособных олигомеров
Гатауллин Азат Рустэмович, Галяметдинов Ю.Г., Богданова С.А.
- С 5-10 Модификация поверхности высокоориентированных полимерных пленок обработкой в поле коронного разряда
Григорьев Андрей Юрьевич, Ефремова А.А., Гарипов Р.М.
- С 5-11 Реологические свойства смесей рандом полипропилена с бутадиен-нитрильным каучуком и вулканизаторов на их основе
Гулиев Агил Джамил оглу, Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б.

- С 5-12** Разработка составов широкого спектра назначения на основе модифицированного жидкостекольного связующего
Зиновьева Елена Геннадьевна
- С 5-13** Металлополимерные комплексы на основе полисилоксанов и FeCl₃
Игнатова Нина Александровна, Дерябин К.В., Исламова Р.М.
- С 5-14** Влияние модификатора на физико-механические свойства композитов на основе гидроксида алюминия и смесей полиэтилена высокой и низкой плотности
Мустафаева Фатима Алимурза кызы, Кахраманов Н.Т.
- С 5-15** Физико-механические и трибологические свойства нанокompозитов и их вулканизатов на основе дисульфида молибдена и блок-сополимера пропилена с этиленом
Намазлы Улвия Валех кызы, Касумова Г.Ш., Кахраманов Н.Т.
- С 5-16** Синтез олигоорганосилсесквиоксанов с аминотетрафосфорильными фрагментами
Нгуен Туан Ван, Бредов Н. С., Киреев В.В.
- С 5-17** К вопросу применения конопли в полимерных композитных материалах
Парсанов Александр Сергеевич, Красина И.В., Антонова М.В.
- С 5-18** Подбор компонентнов для полимерных композиций на основе кислотно-основного подхода
Перелыгина Регина Андреевна, Вертепа А.В., Старостина И.А, Стоянов О.В.
- С 5-19** Исследование влияния модифицированного мела на свойства вулканизатов на основе бутилкаучука
Раянова Диана Дариковна, Закирова Л.Ю.
- С 5-20** Получение модифицированных N-фенилмаленимидами фенолформальдегидных смол
Романов Владимир Витальевич, Данилов В.А.
- С 5-21** Синтез N-фенилмалеинимидов с алкилоксигруппами и их применение для модификации полимерных композиций
Романова Анна Васильевна, Данилов В.А.
- С 5-22** Синтез смешанных эфиров на основе нитратов целлюлозы, регенерированных из пироксилиновых порохов
Романова Светлана Марсельевна, Мадякина А.М.
- С 5-23** Модификация полиольного компонента жесткого пенополиуретана гидроксилсодержащей фракцией пиролизной жидкости.
Сабирзянова Альмира Иршатовна, Валеева А.Р., Бикбулатова Г.М., Хазиахмедова Р.М., Башкиров В.Н.
- С 5-24** Синтез и исследование свойств эпоксиангидридных композиций, модифицированных гидроксилалкил замещенными мочевидами
Сидоров Евгений Николаевич, Игнатьев В.А.
- С 5-25** Композиционные материалы на основе углеродного нановолокна для космической промышленности
Татрокова Полина Владиславовна, Исаева Э.Б., Ибатуллина А.Р.
- С 5-26** Карбоксиметилирование недревесного целлюлозосодержащего сырья в условиях микроволнового излучения
Накып Абдиракым, Черезова Е.Н.
- С 5-27** Особенности строения и физико-химических свойств модифицированного цитрусового пектина по данным квантово-химических расчетов
Романова Д.П., Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г.

Секция 6 «Полимеры медицинского назначения»

- 6-1 Применение полимерных мембран в медицине
Ажбакова Гузалия Васыловна, Ибрагимов Р.Г.
- 6-2 Наноструктурированные биополимерные матриксы как основа для регенерации костной ткани
Ахатова Фарида Сериковна, Науменко Е.А., Закирова Е.Ю., Гурьянов И.Д., Фахруллин Р.Ф.
- 6-3 Разветвленные полилактиды для лазерной микростереолитографии
Бардакова Ксения Николаевна, Костюк С.В., Тимашев П.С.
- 6-4 Термочувствительные звездообразные поли(2-оксазолин)ы на основе сульфохлорированных каликсаренов
Блохин Алексей Николаевич, Разина А.Б., Бурсиан А.Э., Теньковцев А.В.
- 6-5 Остеонейтральный полимерный композиционный материал
Вафина Алия Рамилевна, Фазылова Д.И., Зенитова Л.А.
- 6-6 Пленкообразовательна основе акрилового сополимера для создания гастросолюбильных оболочек таблеток
Пащенко Татьяна Евгеньевна, Коротнева И.С.
- 6-7 О влиянии надмолекулярной структуры на некоторые физико-химические свойства пленок сукцинамида хитозана
Галина Альфия Раисовна, Кулиш Е.И.
- 6-8 Изучение биостойкости ПВХ композиционных материалов, модифицированных поверхностно-активированным волластонитом
Готлиб Елена Михайловна, Садыкова Д.Ф., Перушкина Е.В., Ямалеева Е.С., Гаязова И.Р., Фахрутдинова Э.В.
- 6-9 Антибактериальная полипропиленовая нить
Зализняк Мирон Олегович, Газалеева Л.Р., Хусаинов Э.Р., Спиридонова Р.Р.
- 6-10 Изучение физико-механических свойств пленочных материалов на основе некоторых полисахаридов биомедицинского назначения
Лаздин Роман Юльевич
- 6-11 Влияние поликарбоната на радиационную стойкость полипропилена
Галимзянова Резеда Юсуповна, Лисаневич М.С., Рахматуллина Э.Р., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н., Мукменева Н.А., Васильев М.А.
- 6-12 Квантово-химическое моделирование конформационного состояния хитозана в присутствии уксусной и серной кислот
Мухамедьяров Тимур Наилевич
- 6-13 Получение наночастиц золота для лечения раковых клеток методом плазмонной фототермической терапии
Нурахметова Ж.А., Тулеева Р.Н., Гизатуллина Н.Н.
- 6-14 Полигликолидная медицинская нить с антибактериальным покрытием
Садырина Александра Андреевна, Городилова К.Д., Исхаков А.Ф., Спиридонова Р.Р.
- 6-15 Влияние технологических параметров на целостность ядра полипропиленовой нити
Хусаинов Эрик Рустамович, Спиридонова Р.Р.
- С 6-1 Реологические свойства водных растворов пектина
Афанасьева Мария Алексеевна, Кулиш Е.И.
- С 6-2 Лиотропные жидкие кристаллы на основе κ- каррагинана как системы доставки биосубстанций
Галеева Алия Ильгизовна, Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г.
- С 6-3 Однокомпонентные полиуретановые герметики с антисептическими свойствами

- Жукова Ирина Владимировна, Табачков А.А., Зенитова Л.А.*
- С 6-4** Композиционные материалы для производства комплектующих для аппарата Илизарова
- Иванова Светлана Николаевна, Жукова И.В.*
- С 6-5** Разработка составов лекарственных фитопленок с экстрактом чаги *Кузнецова Ольга Юрьевна,*
- С 6-6** Оценка степени высвобождения лекарственных компонентов из фитопленок *Кузнецова Ольга Юрьевна*
- С 6-7** Получение сферогелей альгината кальция, модифицированных хитозаном, для создания пролонгированной лекарственной формы антибиотика цефотаксима
Миргалеев Григорий Маратович, Волкова М.В., Шилова С.В., Третьякова А.Я., Барабанов В.П.
- С 6-8** Синтез полимерных биокompозитных материалов на основе ксеногенных тканей, содержащих фармацевтические субстанции локального действия
Серегина Татьяна Сергеевна, Кушнерев К.С, Чумакова А.С, Межуев Я.О., Власкина Е.Р., Зайцев В.В., Дятлов В.А., Штильман М.И., Лусс А.Л.
- С 6-9** Проблемы качества фармацевтических укупорочных пробок на основе галобутилкаучуков
Хасанова Алсу Даниловна, Симонова Н.Н., Гадельшина С.В., Хусаинов А.Д., Егорова С.Н.
- С 6-10** Изучение химического строения диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы, полученной периодатным окислением карбоксиметилцеллюлозы по реакции Малапрада
Филимонова Екатерина Андреевна, Серегина Т.С, Мендруль В.В, Цырульников С.А., Суслов А.П., Межуев Я.О., Лусс А.Л., Дятлов В.А.
- С 6-11** Полимерные лечебно-косметические гели с димефосфоном и амфифильными соединениями
Шигабиева Юлия Александровна, Богданова С.А., Залялютдинова Л.Н., Князев А.А.
- С 6-12** Особенности сорбции паров воды пленками пектина
Шуришина Анжела Саматовна, Сабурова А.Р.

Секция 7 «Полимеры животного и растительного происхождения»

- 7-1** Получение биоразлагаемых полимерных материалов на основе крахмала
Валеева Регина Борисовна, Агзамов Р.З., Сироткин А.С.
- 7-2** Влияние коронного разряда на поверхностные свойства бумажных обеззоленных фильтров
Гильфанова Светлана Владимировна, Галиханов М.Ф., Галеева Л.Р.
- 7-3** Получение яблочного пектина с комплексообразующими свойствами
Ильясова Ильвина Ильшатовна, Минзанова С.Т., Ахмадуллина Ф.Ю., Миронова Л.Г.
- 7-4** Катализаторы для водородной энергетики на основе биополимеров
Кадиров Данис Марсирович, Минзанова С.Т., Низамеев И.Р., Низамеева Г.Р., Нефедьев Е.С., Кадиров М.К.
- 7-5** Определение дезоксиниваленола в зерновом продукте с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии
Коришун Тимофей Александрович, Гумеров Т.Ю., Решетник О.А.
- 7-6** Оптимизация состава питательной среды для синтеза *xanthomonas campestris* экзополисахарида ксантана
Крыницкая Алла Юрьевна, Тогулев И.А.

- 7-7 Биотехнологические альтернативы утилизации сульфитных щелоков при получении молочной кислоты
Мингазова Лейсан Азатовна, Крякунова Е.В., Канарская З.А., Канарский А.В.
- 7-8 Рентгеноструктурный анализ целлюлоз травянистых растений
Момзякова Ксения Сергеевна, Шинкарёв А.А., Дебердеев Т.Р., Александров А.А., Дебердеев Р.Я.
- 7-9 Эффективность гидролиза коллагенсодержащего сырья протеолитическими ферментными препаратами
Морозова Светлана Александровна, Пономарев В.Я., Ежкова Г.О.
- 7-10 Пектиновые полисахариды из нетрадиционных источников сырья
Романова Евгения Владимировна, Романова Н.К.
- 7-11 Лигнин – уникальный полимер растительного происхождения
Шишкин Эдуард Владимирович, Князева А.В.
- 7-12 Использование продуктов переработки зернового сырья для получения ксантана
Ямашев Тимур Анварович, Белихина Д.Р., Биктагирова А.И., Никитина Е.В., Зиятдинова Г.И., Решетник О.А.
- 7-13 Исследование влияния содержания лигнина и целлюлозы в составе наполнителя на скорость биоразложения древесно-полимерных композитов
Захаров Павел Сергеевич, Шкуро А.Е., Глухих В.В.
- 7-14 Мульчированная биоразлагаемая пленка из крахмала
Назарова Виолетта Дмитриевна, Чернолуцкая М.В., Спиридонова Р.Р., Агзамов Р.З.
- 7-15 Оценка биодеструкции полимеров при культивировании микробных сообществ
Перушкина Елена Вячеславовна, Сироткин А.С., Понкратова С.А.
- 7-16 Биоразлагаемые пкм с использованием натурального каучука
Янов Владислав Владимирович, Алексеев Е.И., Юсупов Р.Р., Даутова А.Н.
- 7-17 Получение конопляной целлюлозы
Александров А.А., Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Валишина З.Т., Дебердеев Р.Я.
- С 7-1 Исследование химического состава жидких продуктов быстрого пиролиза отходов древесины методом гелепроникающей хроматографии
Бикбулатова Гузелия Мансуровна, Валеева А.Р., Башикиров В.Н., Грачев А.Н.
- С 7-2 Хитозан-меланиновый полимерный комплекс – перспективный ингредиент эмульсионных косметических композиций
Шигабиева Юлия Александровна, Богданова С.А., Князев А.А., Хайрова А.Ш., Лопатин С.А., Варламов В.П.
- С 7-3 Выделение компонентов пиролизной жидкости имеющие отрицательное влияние при использовании ее для замещения фенола в фенолоформальдегидных смолах
Валеева Айгуль Раисовна, Сабирзянова А.И. Бикбулатова Г.М. Забелкин С.А. Грачев А.Н., Хазиахмедова Р.М.
- С 7-4 О роли внеклеточных лектинов в образовании микробных биопленок
Клементьев Святослав Владимирович, Кобелев А.В., Сироткин А.С.
- С 7-5 Влияние композиций ПАВ на обезжиривание меховой овчины
Лутфуллина Гульназ Гусмановна, Фатхутдинова А.А.
- С 7-6 Синтез продуктов лигнина модифицированного лейцитином
Никитина Татьяна Владимировна, Шалимова А.И., Протопопов А.В.
- С 7-7 Переработка отходов растительного сырья
Нуретдинова Эндже Ильдусовна, Шурбина М.Ю., Валеева Р.Т., Понкратова С.А., Ямалиева М.Н.

- С 7-8** Получение ванилина из полимеров растительного происхождения
Сибгатуллина Рузиля Мариховна, Герке Л.Н., Князева А.В.
- С 7-9** Технология получения нанокристаллической целлюлозы
Сотволдиев Илхомжон Саидакбар угли, Князева А.В., Герке Л.Н.
- С 7-10** Торрефикация и термическая обработка древесных образцов в производстве композиционных материалов
Хазиахмедова Римма Маратовна, Грачев А.Н., Башикиров В.Н., Сабирзянова А.И., Валеева А.Р., Слобожанинова М.В.
- С 7-11** Модификация лигнина высшими карбоновыми кислотами
Штепенко Диана Евгеньевна, Протопопов А.В.
- С 7-12** Кинетические параметры ацилирования крахмала янтарной кислотой
Шумилова Елена Юрьевна, Нецадимова Е.А., Протопопов А.В.
- С 7-13** Синтез и антирадикальная активность целлюлозы, модифицированной 3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-N-(3-диметиламинопропил)пропан-амидом
Шуршева Диана Александровна, Бухаров С.В., Нугуманова Г.Н.

Секция 8 «Вторичная переработка и использование полимеров и полимерных композиционных материалов»

- 8-1** Модификация дорожных битумов добавками на основе деструктированной нефтеполимерной смолы
Батурова Ксения Александровна, Кондрина Д.А., Баранников М.В.
- 8-2** Изучение электретных характеристик композиционных материалов на основе полилактида и аэросила
Камалова Регина Идрисовна, Загидуллина И.А., Галиханов М.Ф.
- 8-3** Модификация дорожных битумов добавками на основе деструктированных полиэтиленов
Кукушкина Елизавета Сергеевна, Кривенко К.А., Баранников М.В.
- 8-4** Антиоксидантные свойства высокомолекулярных компонентов нефти при переработке полимеров
Минзагирова Алсу Мударрисовна, Галиханов М.Ф., Борисова Ю.Ю., Борисов Д.Н.
- 8-5** Изменение реологии вторичного полипропилена в присутствии неорганических наполнителей при разном количестве циклов пластикации
Псянчин Артур Альбертович
- 8-6** Композиты на основе полилактида, наполненного алюмосиликатной микросферой
Псянчин Артур Альбертович, Захарова Е.М., Садритдинов А.Р., Хуснуллин А.Г., Захаров В.П.
- 8-7** Динамический механический анализ вторичного полипропилена, наполненного рисовой шелухой
Садритдинов Айнур Радикович, Хуснуллин А.Г., Захарова Е.М., Захаров В.П.
- 8-8** Отходы полиэтилентерфталата для получения сорбентов
Семёнов Олег Владимирович, Юсубов М.С., Постников П.С.
- 8-9** Использование продуктов аминоллиза ПЭТФ для повышения термостабильности ПВХ-композитов
Удодова София Владимировна, Кияненко Е.А., Черезова Е.Н.
- 8-10** Разработка гибкой упаковки на основе продольно-ориентированного полиэтилена
Файзуллин Айнур Зиннурович, Вольфсон С.И., Файзуллин И.З.
- 8-11** Использование отходов производства полиакрилатов для модификации полимерных композиций

Григорьева Яна Николаевна, Данилов В.А.

8-12 Использование полимерных отходов нефтехимического производства в катализе гидросилилирования С=О связи
Семёнов Дмитрий Геннадьевич, де Векки Д.А.

С 8-1 Использование диамида терефталевой кислоты и его олигомера в резинах на основе бутадиен-стирольного каучука
Вохмянин Михаил Александрович, Веснин Р.Л., Пятина В.В.

Секция 9 «Технологическое оформление и оборудование производств высокомолекулярных соединений»

9-1 Производство полипропилена в Атырауской области
Карабасова Нагила Асылбековна, Мамытов К.Ж., Кинжеева К.Н., Бисенгазы А.К., Уралов Е. М.

С 9-1 Технологическая схема производства стекловолокнистых инженерных элементов привода экструдера.
Калимуллин Фанис Анфисович, Лашков В.А.

С 9-2 Проточный каталитический реактор на основе полиамфолитных криогелей для окисления алифатических спиртов
Смагулова Индира Аскаркызы, Акбаева Д.Н., Бакирова Б.С., Татыханова Г.С., Кудайбергенов С., Шахворостов А.В.

Пленарные доклады

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЩЕТОК НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСАЗОЛИНОВ

Теньковцев А.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
высокомолекулярных соединений Российской академии наук*

E-mail: avt@hq.macro.ru

Последние три десятилетия пристальное внимание исследователей привлекают так называемые “умные полимеры” (smart polymers), что обусловлено широкими возможностями их применения. Особое место среди них занимают термочувствительные полимеры сложной архитектуры - многолучевые звезды, сверхразветвленные полимеры и молекулярные щетки. Введение в архитектуру полимера фрагментов, готовых к эффективному связыванию низкомолекулярных соединений, является новой стратегией конструирования супрамолекулярных коллоидных структур, что позволяет моделировать процессы, протекающие в живой природе.

В докладе рассматриваются синтетические подходы к звездообразным поли-2-алкилоксазолинам с каликсареновым центральным ядром. Описаны синтетические подходы к получению гибридных полимеризационно-поликонденсационных щеток с использованием мультицентровых полиэфирных инициаторов для катионной полимеризации оксазолинов. Рассмотрено влияние строения лучей (гомо-, блок- и градиентные структуры) на термочувствительность полученных полимеров. полиоксазолинов.

Круглый стол
**«Современные вызовы в химико-
технологическом образовании»**

ИНДИКАТОРЫ КАЧЕСТВА ОРГАНИЗАЦИИ СМЕШАННОГО ОБУЧЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ВУЗЕ

Денисова Я.В.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: yana-denisova@inbox.ru*

Индикаторы качества образовательной деятельности вузов России традиционно взаимосвязаны с аккредитационными показателями, определяемыми в нормативных документах Минобрнауки и контрольно-надзорных органов. Однако опыт зарубежных стран демонстрирует целесообразность включения в комиссии по внутренней и внешней оценке вузов непосредственных участников образовательной деятельности, в частности преподавателей, а также студентов, как потребителей образовательных услуг [1].

В условиях периода постпандемии, когда вузы, традиционно реализующие аудиторную подготовку, осуществляют смешанное – аудиторно-дистанционное обучение, необходимым является обеспечение качества электронной составляющей обучения. Аккредитационные показатели электронного обучения связаны с наличием электронной образовательной среды (ЭОС) и средств идентификации, учета и хранения в ЭОС нормативных и учебно-методических материалов, портфолио преподавателей, данных о прогрессе студентов и т.д. [2]. Проблемными остаются вопросы качества организации электронного обучения, представления обучающих материалов в ЭОС, использования современных педагогических приемов при дистанционном обучении, прозрачности системы оценивания студентов.

В общем виде индикаторы качества представляют собой оценку степени соответствия товара/услуги запросам потребителя, однако, в образовательной сфере мнение студентов по вопросам организации, наполнения и представления электронных курсов не учитывается. Со стороны преподавателей мнения о необходимости и качестве удаленного обучения также остаются

противоречивыми [3], особенно в вузах технологической направленности, где значительный объем занятий приходится на лабораторные работы.

Методами экспертных оценок, где экспертами выступали преподаватели и студенты направления «Управление качеством» КНИТУ, а также опроса студентов с использованием шкалы Лайкерта по результатам педагогического эксперимента уточнены некоторые индикаторы качества образовательного процесса. Получены баллы важности и выраженности индикаторов и степень удовлетворенности студентов организацией электронной составляющей смешанного обучения. Отмечены различия в оценках, данных преподавателями и студентами. Исследования проведены в 2020 г. в период изоляции (дистанционного обучения) и в последующих условиях частичного снятия ограничений (смешанное обучение).

Так, индикатор наличия учебных планов и рабочих программ в ЭОС, которому преподавателями присвоена высокая важность, имеет значительно меньший вес для студентов. В то время как важным для студентов оказывается наличие в ЭОС календарно-тематических планов с указанием сроков и тем проведения всех видов занятий, заданий и контрольных точек. Опрос студентов на начальной стадии педагогического эксперимента по вопросам качества вынужденного дистанционного обучения показал наличие неопределенности в расписании, отсутствие единообразия цифровых внутривузовских и внешних площадок для проведения занятий, выкладывания лекций, заданий и т.д. Также ответы «согласен» студенты указывали на неизвестность предстоящих тем дисциплины, сроков и содержания семинаров, тестов и других видов контроля.

Разработан и внедрен календарно-тематический план в виде диаграммы Ганта по дисциплине «Системы менеджмента здоровья и безопасности в химическом комплексе», направления «Управление качеством» КНИТУ, включающий модули, темы, формы контроля самостоятельной работы, промежуточные и итоговые тесты и сроки их проведения на весь семестр. Полный маршрут освоения дисциплины на одной странице выдан студентам.

Проведенный повторный опрос студентов по итогам семестра удаленного обучения с использованием диаграммы Ганта закономерно показал, что преобладали ответы «совершенно согласен» на утверждения об известности расписания и содержания обучения на семестр, об удовлетворенности организацией обучения и о возможности самостоятельного планирования порядка освоения дисциплины. Кроме того, недооцененным со стороны преподавателей, но важными индикаторами качества смешанного обучения для студентов технологического вуза являются: наличие видео и анимированного порядка выполнения лабораторных работ; наличие обучающего тестирования с несколькими попытками и демонстрацией верных ответов; внедрение геймификации в электронное обучение.

Таким образом, рекомендуется масштабировать исследования выраженности и важности индикаторов качества смешанного обучения для участников образовательного процесса различных направлений подготовки КНИТУ для обеспечения необходимого и достаточного наполнения ЭОС. Целесообразно размещение в ЭОС диаграмм Ганта освоения дисциплин, как инструмента структурирования и визуализации хода обучения, необходимого также для сторонних потребителей образовательных услуг, в условиях перспектив развития сетевого обучения.

Литература

1. Петропавловский М.В., Нефедова О.Г., Вахранева Н.В. Участие студентов в гарантии качества высшего образования: опыт европейских стран // Запад – Восток. – 2019. – № 12. – С. 180 – 200.
2. Никуллина Т.В. Показатели эффективности образовательной деятельности с применением электронного обучения в рамках государственной аккредитации // Педагогическое образование в России. – 2015. – №7. – С. 106 - 111.
3. Михайлов О.В., Денисова Я.В. Дистанционное обучение в российских университетах: шаг вперед, два шага назад? // Высшее образование в России. – 2020. – Т. 29. – № 10. – С. 65-76.

О ПРОРЫВНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ ЦИФРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ И НЕОБХОДИМОСТИ ВСЕМЕРНОГО ВНЕДРЕНИЯ ИХ В ПРАКТИКУ УНИВЕРСИТЕТОВ

Курдюков Александр Иванович

*Кафедра теоретических основ теплотехники. Казанский национальный
исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань,
420015. Республика Татарстан. Россия. E-mail: butlerov@mail.ru
Научный фонд им. А.М. Бутлерова. ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066.
Республика Татарстан. Россия.*

В настоящее время первостепенными политическими требованиями руководящих органов нашей страны в адрес научного сообщества является всемерное использование цифровых технологий для получения принципиально новых знаний, формирования новых тематик поисковых исследований, больших масштабов задач, создания отечественного ПО и самообучающегося искусственного интеллекта (это тезисы президента РФ Путина В.В.). Однако в университетских практиках наукоёмкие IT решения, как правило, не являются используемыми в необходимом количестве.

Вниманию Круглого стола XV Международной конференции – “Кирпичниковские чтения” предлагаются практически готовые IT решения в области систематизации научных изысканий в части перевода их на интеллектуальную систему депонирования научных и научно-технических данных, использования в повседневной практике электронного журнала исследователя, цифровых решений по организации и проведении научных конференций и перевода научных периодических изданий на современный цифровой формат.

В частности, последнее, в совокупности с интеграцией с системой депонирования, фактически приводит к информатизационной революции в журнальной деятельности, превращающей научные СМИ в мультимедийные продукты с научным содержанием.

Перечисленные IT решения находятся практически в конечной стадии своей реализации и выполнены на уровне мировых передовых тенденций.

Предлагается обсудить имеющиеся научно-информационные заделы с целью перевода их в практику университетов, например, опосредованно через организацию в них Центров цифровых технологий и другие структурные решения.

Секция 1

**Продукты нефтехимии и нефтепереработки –
сырье для высокомолекулярных соединений**

DFT ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТРАНСФОРМАЦИЙ
ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ НА МОДЕЛЬНЫХ ЖЕЛЕЗО-ОКСИДНЫХ
КЛАСТЕРАХ И КЛАСТЕРАХ, ТОПОЛОГИЧЕСКИ ПРИБЛИЖЕННЫХ
К РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫМ ДАННЫМ ГЕМАТИТА

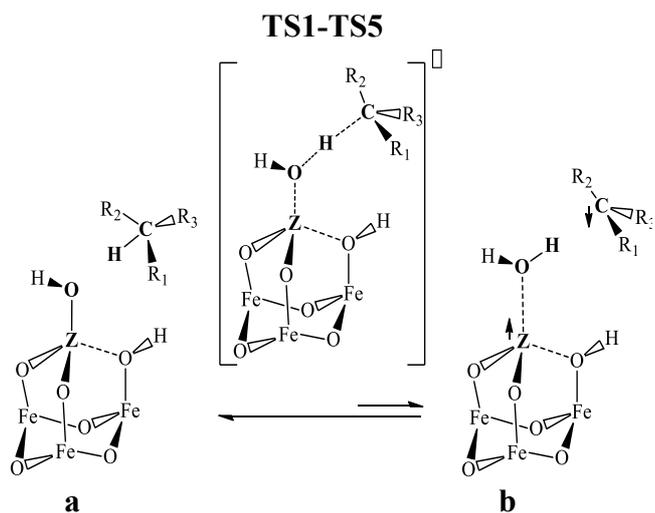
Курдюков^{*,**} А.И., Хайрутдинов^{*} В.Ф., Гумеров^{*} Ф.М., Зарипов^{*} З.И.,
Габитова^{*} А.Р., Аетов^{*} А.У.

^{*} ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия. E-mail: butlerov@mail.ru

^{**} Научный фонд им. А.М. Бутлерова. ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066.
Республика Татарстан. Россия.

Приводятся результаты квантово-химических DFT исследований элементарных актов, как гидратно обусловленных каталитических трансформаций алканов на гидрид-гидроксильных формах кластеров Fe_4O_7 , $NiFe_3O_7$, так и процессов трансформации углеводородов на железо- и никель-оксидных кластерах не имеющих изначально гидрид-гидроксильного наполнения.

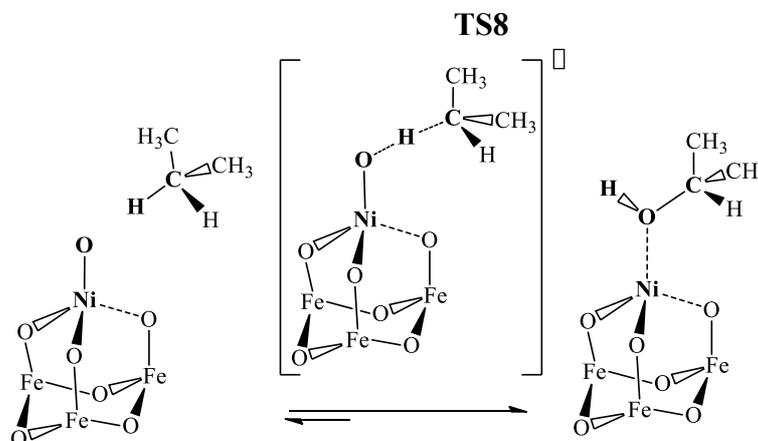
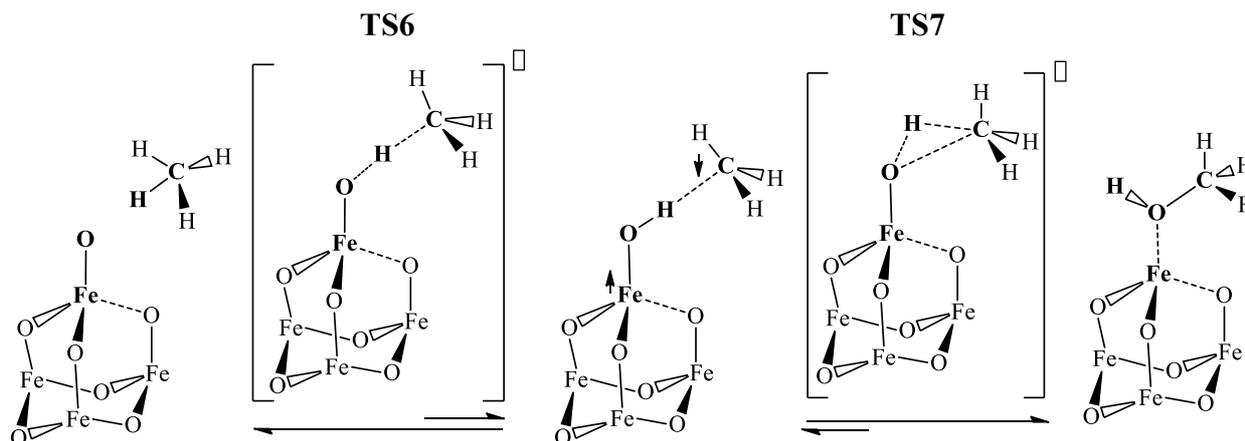
Гомолитический разрыв C–H связей алканов на гидрид-гидроксильной форме кластера Fe_4O_7 сопровождается образованием алкильных радикалов, способных бирадикально рекомбинации по синглетному типу. Также имеется дополнительное реакционное направление, которое представлено синглетной внутриаассоциатной перегруппировкой, генерирующей спирты, находящихся в хемосорбционной связи с атомом железа кластера Fe_4O_6 . Расчётные характеристики взаимодействия алканов с железо-позиционированной гидроксильной группой свидетельствуют о том, что энергии активации прямого направления элементарных актов в гомологическом ряду: первичная и вторичная C–H связи, лежат в пределах 30.91-32.74 ккал/моль, то есть данные реакции являются мало избирательными и сильно эндотермическими, так как энергии активации обратных направлений соответствующих элементарных актов лежат в пределах 1.40-3.27 ккал/моль.

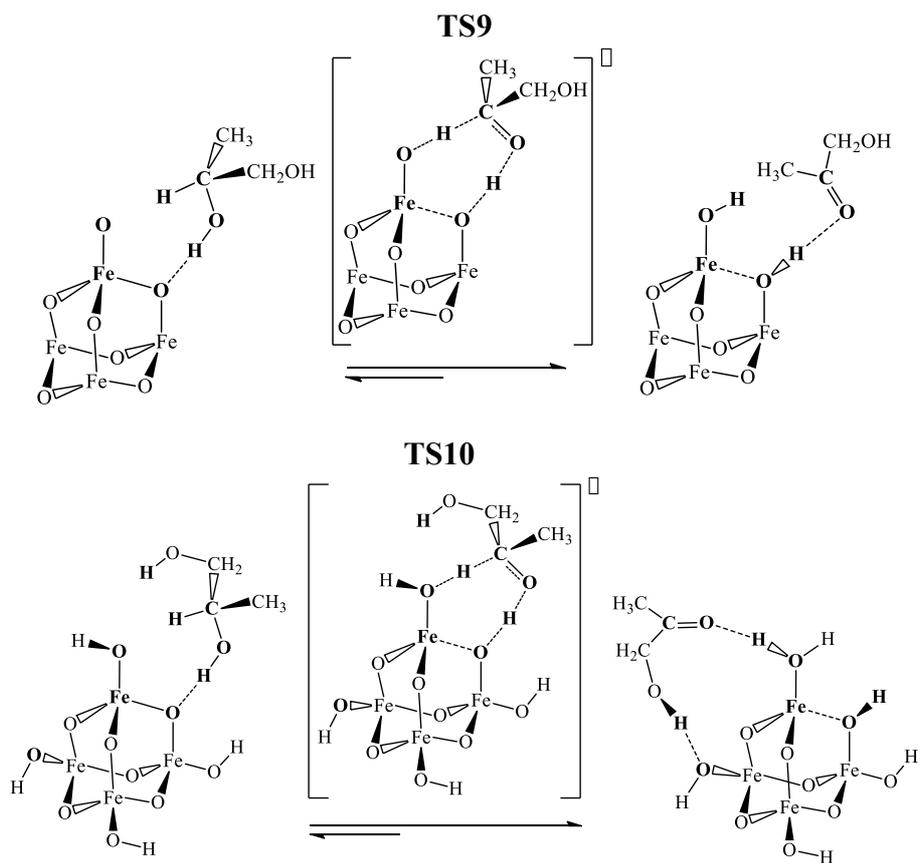


Z = Fe, R₁, R₂, R₃ = H (**1a,b, TS1**);
 Z = Fe, R₁, R₂ = H, R₃ = CH₂CH₃ (**2a,b, TS2**);
 Z = Fe, R₁ = H, R₂, R₃ = CH₃ (**3a,b, TS3**);
 Z = Fe, R₁, R₂, R₃ = CH₃ (**4a,b, TS4**);
 Z = Ni, R₁ = H, R₂, R₃ = CH₃ (**5a,b, TS5**).

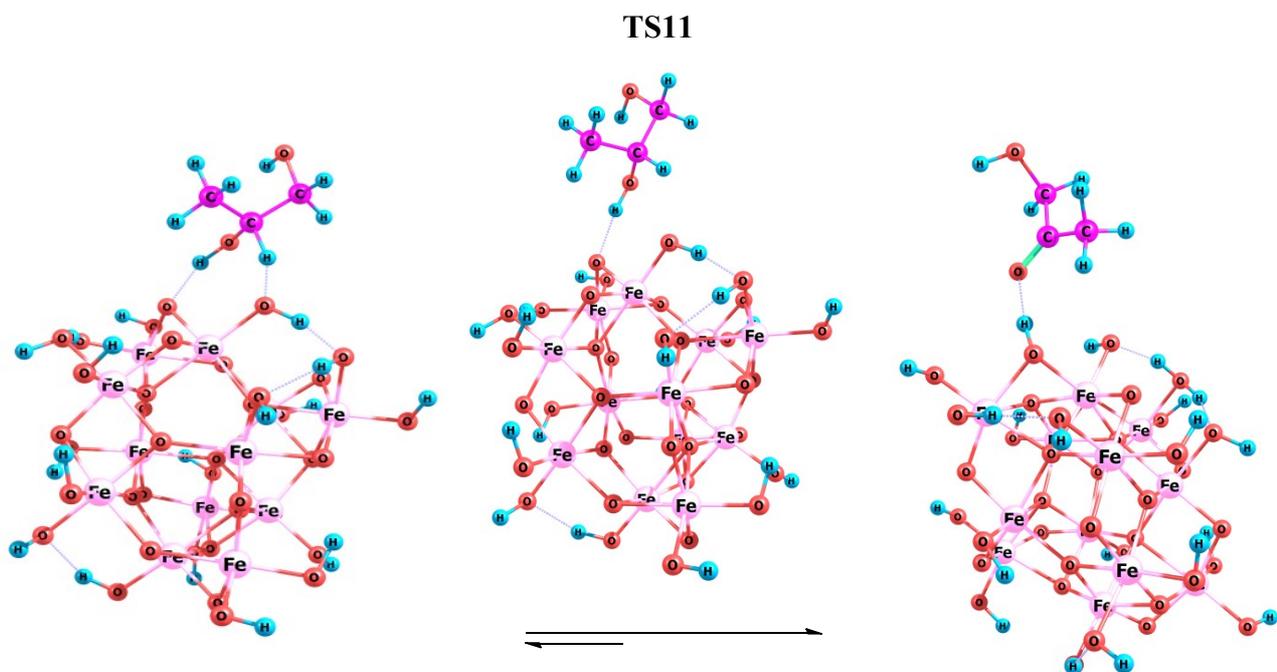
Таблица. Расчётные энергетические и термодинамические характеристики (в ккал/моль) реакционных систем в обычных условиях (P = 1 атм, T = 25 °C) в приближении метода DFT, с функционалом плотности PBE, базисным набором L11

Переходное состояние	Мультиплетность	Прямое направление реакции	Обратное направление реакции	Тепловой эффект Q
		E [*]	E ₋	
TS1	1	32.74	1.40	-31.34
TS2	1	32.23	3.27	-28.96
TS3	1	30.91	3.05	-27.87
TS4	1	23.26	8.53	-14.74
TS5	1	18.86	3.62	-15.24
TS6	1	25.32	0.36	-24.97
TS7	1	2.56	48.46	45.90
TS8	3	5.28	56.23	50.95
TS9	1	5.27	43.35	38.09
TS10	1	6.10	68.65	62.55
TS11	1	0.84	58.68	57.84





Промоделированы элементарные акты окислительного дегидрирования пропиленгликоля на кластерах, топологически приближенных к рентгеноструктурным данным гематита:



Показано, что реакционные системы с **TS10** и **TS11** являются энергетически сопоставимыми и обладают большим экзотермическим эффектом.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БИС/ЭТАНДИОЛ-1,2/МОЛИБДАТА

Клиенков А.В., Петухов А.А.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», Казань, Россия
E-mail: Klienkov.aleksey@gmail.com

Процессы эпоксидирования олефиновых углеводов органическими гидропероксидами, получения гликолей и их моно и ди-эфиров нашли широкое применение в технологии основного органического и нефтехимического синтеза [1]. Известны примеры использования в качестве катализаторов этих процессов соединения тяжелых металлов переменной валентности, например, таких как молибден (в пяти и шестивалентном состоянии) в виде растворов карбоксилатов, дикетонатов, алкоголятов и диолатов в соответствующем растворителе [2,3].

Нами проведено изучение состояния, растворенного в воде бис(1,2-этандиоки) молибдата, получаемого на основе ПМА и моноэтиленгликоля [2].

Диолат молибдена выделяли, введением в реакционную массу его синтеза, при комнатной температуре, таких растворителей как этилбензол, изопентан и этанол с последующим отделением и сушкой образовавшегося осадка в атмосфере азота. По данным элементного анализа выделенный порошок содержал ~ 55,8 % масс Мо в расчёте на металл.

ИК-спектр осадка имеет интенсивное поглощение в области 980 см^{-1} , $500\text{-}900\text{ см}^{-1}$, 1614 см^{-1} и $2500\text{-}3600\text{ см}^{-1}$. На основании этого сделан вывод, что осадок представляет собой смесь изополисоединений молибдена, характеризующихся наличием изолированных $\text{Mo}=\text{O}$ связей, повышенной кратности [4] в цепях $\rightarrow \text{Mo} = \text{O} \rightarrow \text{Mo} = \text{O} \rightarrow$, содержащих фрагменты Mo-O-Mo ; $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$.

Обследование водного раствора методом электронной спектроскопии позволило сделать вывод, раствор представляет собой смесь изополисоединений молибдена, характеризующихся различным соотношением

между валентными состояниями Mo^{5+} и Mo^{6+} .

На основании результатов проведенных исследований нами сделан вывод о том, что водные растворы бис(1,2-этандиоли) молибдата представляют собой набор фрагментов изополикислот в которых Мо находится в 5 и 6 валентных состояниях.

Литература

1. Лебедев Н.Н.// Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд., перераб. и доп., репр. - Москва : Альянс. С. 2013. – 588.2.

2. Шайхутдинов Р.З. Кинетика и механизм каталитической гидратации пропиленоксида / Р.З. Шайхутдинов, Л.А.Петухова, В.Н.Сапунов, Х.Э. Харлампиди, А.А. Петухов // Кинетика и катализ. - 2010. - №1. - С.56-61.

3. Петухова Л.А. Кинетика и механизм эпоксицирования 2-метилбутена- 2 гидпероксидом третичного пентила / Л.А.Петухова, В.Н.Сапунов, Х.Э. Харлампиди, А.А. Петухов //Нефтехимия. -2010. -№5. - С.391-397.

4. Шайхутдинов, Р.З. Кинетика и механизм каталитической гидратации окиси 2-метилбутена-2. /Р.З. Шайхутдинов, Л.А. Петухова, В.Н. Сапунов, Х.Э. Харлампиди, А.А. Петухов //Нефтехимия. -2010. -№6. - С.470-475.

СИНТЕЗ 3,3',3''- НИТРИЛОТРИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ РЕАКЦИЕЙ ФОРМАМИДА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Лисин* А.В., Ахмадуллин** Р.М., Спиридонова* Р.Р., Ахмадуллина** А.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Российская Федерация. E-mail:lisin94@live.com

**ООО «НТЦ «Ахмадуллины», Казань, Россия
E-mail:ahmadullinr@gmail.com.

3,3',3''- нитрилотрипропионовая кислота (3,3',3''-НТП) относится к классу полиаминокарбоновых кислот (комплексонов) – производных иминодиуксусной кислоты. 3,3',3''-НТП используется в синтезе нанокристаллических ионных проводников с перовскитовой структурой (MgAl_2O_4 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), в синтезе наноструктурного оксида ванадия V_2O_5 . Также 3,3',3''- НТП служит «мостиковым» лигандом для получения новых металлорганических координационных полимеров. Кроме того, 3,3',3''- нитрилотрипропионовая кислота и ее производные используются в качестве регуляторов роста цепей при полимеризации полиамидов.

Метод получения подобных соединений основан на реакции аммонолиза водным раствором аммиака моногалогенкарбоновых и непредельных кислот, в то же время взаимодействие формамида с непредельными карбоновыми кислотами с образованием полиаминокарбоновых кислот ранее описано не было.

Настоящая работа является продолжением исследования авторов, посвященное изучению реакций амидов кислот с акриловой кислотой [1].

Соединение 3,3',3''-НТП (3) получено взаимодействием 1 моля формамида (2) с 3 молями акриловой кислоты (1) в среде изопропилового спирта с выделением монооксида углерода (4) в соответствии со схемой 1. Можно достоверно предположить, что на первой стадии происходит декарбонирование формамида с образованием аммиака. Дальнейшее присоединение аммиака к акриловой кислоте проходит по классическому

механизму присоединения Михаэля с получением конечного продукта **3**.

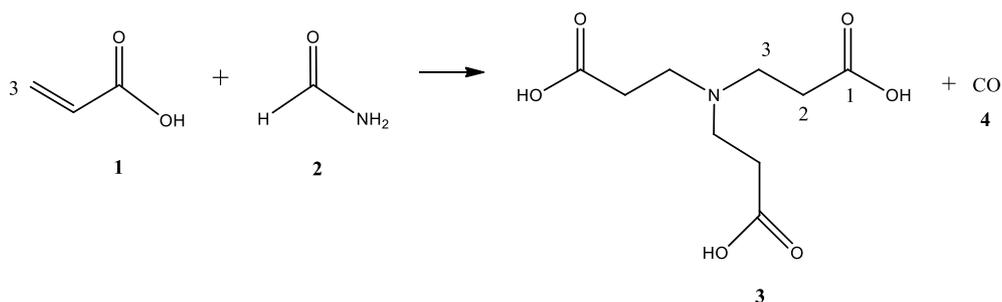


Схема 1.

Полученный продукт представляет собой бесцветный кристаллический порошок с температурой плавления 188÷189°C, растворимый в горячей воде. Кроме того продукт был идентифицирован с помощью ИК-спектроскопии – интенсивный пик при 3419 см⁻¹ соответствует колебаниям О-Н и N-Н групп, интенсивные пики около 1547 см⁻¹ и 1423 см⁻¹ соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям карбоксильной группы соответственно.

Образование 3,3',3''-НТП так же подтверждено ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³С спектроскопией.

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д. (D₂O, 100.6 МГц): 175.40 (C₁), 133.68 (C₂), 127.353 (C₃).

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (D₂O, 400 МГц): 6.037 (C₃), 5.594 (C₂).

Окончательное строение продукта доказано методом рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурный анализ проведен с использованием бесцветных кристаллов, выращенных из медленно испаряющейся воды. Анализ показал, что 3,3',3''- НТП находится в форме цвитерр-иона с протонированным атомом азота и одной депротонированной карбоксильной группой. Аналогичный результат был получен в работе [2].

Таким образом, в результате проведенного исследования показана возможность получения 3,3',3''-НТП **3** путем жидкофазной реакции акриловой кислоты **1** с формамидом **2** в среде изопропилового спирта. Ранее подобный способ получения полиаминокарбоновых кислот в литературе описан не был.

Литература

1. А.Г. Ахмадуллина, Р.М. Ахмадуллин, А.С. Газизов, А.Т. Губайдуллин, А.В. Лисин. *ЖОрХ.* **2019**, 55, 1870. doi 10.1134/S0514749219120085
2. Edwin H. Walker, Jr., Allen W. Apblett, Ron Walker, Adam Zachary. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5336 doi.org/10.1021/cm0489385

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ИЗОПЕНТАНА В ПРИСУТСТВИИ СТЕАРАТА МАРГАНЦА

Музипов З.М., Мухамедзянов Р.Р., Васильева Э.А., Ахмедьянова Р.А.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия. E-mail: mr.zuzu1011@mail.ru

Окисление алифатических углеводородов, в том числе углеводородов C_5 , имеет большое значение с точки зрения получения ценных кислородсодержащих органических соединений - спиртов, гидроперекисей, карбонилсодержащих соединений и т.д.

Исследование закономерностей окисления изопентана, являющегося одним из компонентов газового конденсата, проводили в присутствии стеарата марганца, достаточно хорошо растворимого в изопентане при нагревании.

Окисление изопентана проводили при повышенном давлении в металлическом реакторе для обеспечения протекания процесса в жидкой фазе. Окисление проводилось кислородом в составе кислородно-азотной смеси (КАС).

Скорость накопления гидропероксида изопентана (ГПИП) практически не зависит от скорости подачи КАС при ее значении 280 ч^{-1} и выше (рис.1).

Из практического опыта известно, что при проведении окисления на границе диффузионного и кинетического режима увеличивается выход кислородсодержащих соединений, поэтому для дальнейших экспериментов была выбрана скорость подачи КАС 220 ч^{-1} . Это разумно и с точки зрения безопасности процесса, поскольку при высоких скоростях подачи КАС возможен унос кислорода и ГПИП из реакционной массы.

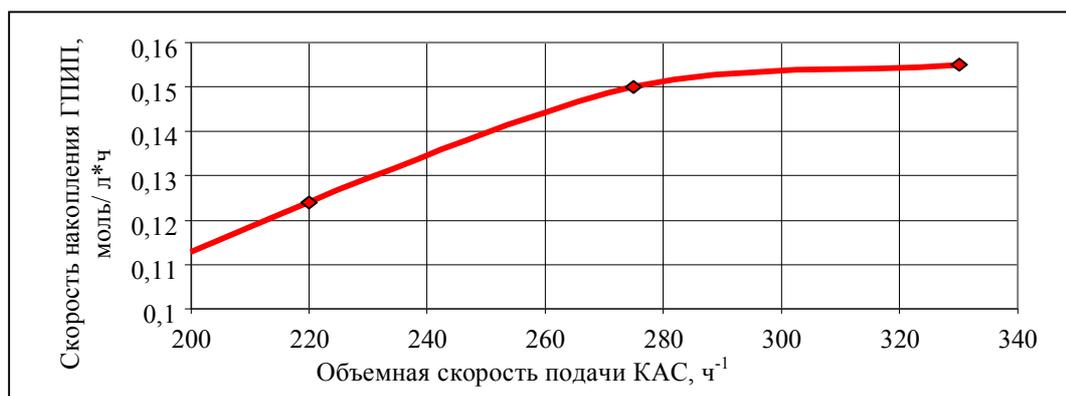


Рисунок 1. Зависимость скорости накопления ГПИП от объемной скорости подачи кислородно-азотной смеси (КАС) в процессе окисления изопентана в присутствии стеарата марганца. $[MnSt_2] = 0,0016$ моль/л,
 $T=120$ °С, $P=30$ атм., $[O_2] = 9\%$ об.

Исследование влияния концентрации стеарата марганца на накопление ГПИП в процессе окисления изопентана (рисунок 2) показало, что в области концентраций катализатора 0,0008 – 0,0016 моль/л наблюдается наименьший индукционный период по образованию ГПИП.

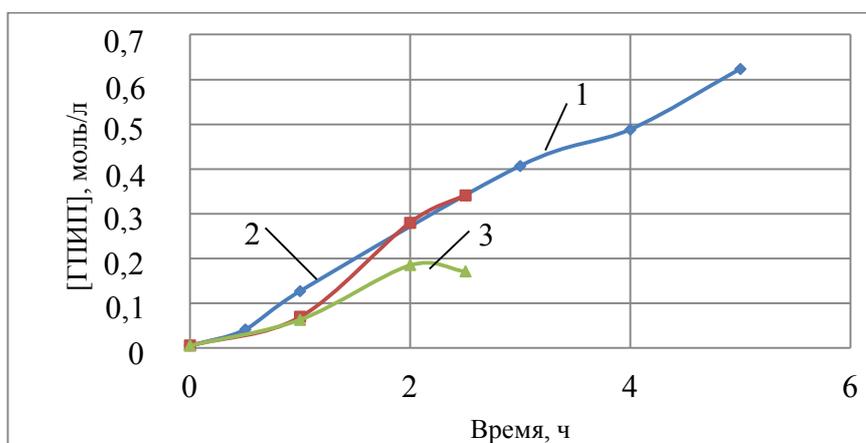


Рисунок 2. Кинетические кривые накопления ГПИП в процессе окисления ИП в присутствии стеарата марганца. $[MnSt_2]$, моль/л.: 0,0016 (1);
 0,0032 (2); 0,0047 (3).

$T=120$ °С, $P=30$ атм., расход кислород-азотной смеси 220 ч⁻¹. $[O_2] = 9\%$ об.

Увеличение концентрации кислорода в кислородно-азотной смеси приводит к росту начальной скорости накопления ГПИП (рисунок 3).

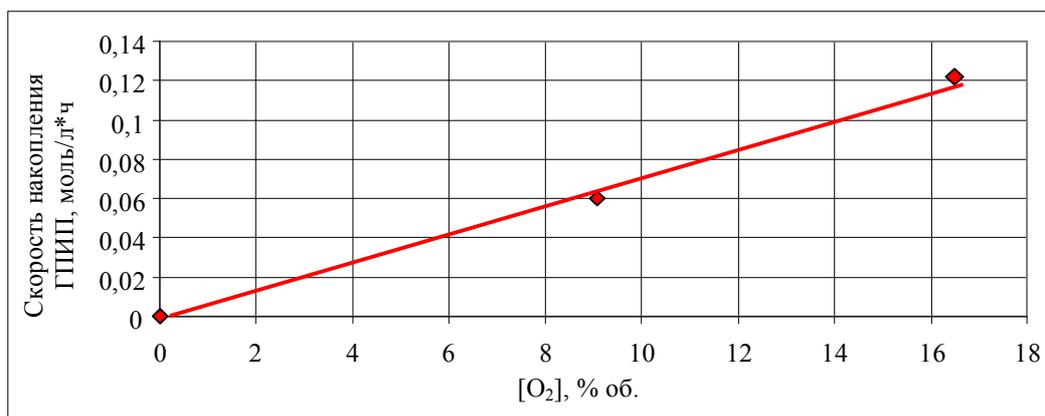


Рисунок 3. Влияние содержания кислорода в кислородно-азотной смеси на скорость накопления ГПИП в процессе окисления изопентана в присутствии стеарата марганца. $[MnSt_2] = 0,0016$ моль/л. $T=120$ °С.

Расход кислородно-азотной смеси 220 ч⁻¹.

Увеличение температуры проведения процесса окисления приводит к увеличению скорости окисления и количества образующегося гидропероксида изопентана (рисунок 4).

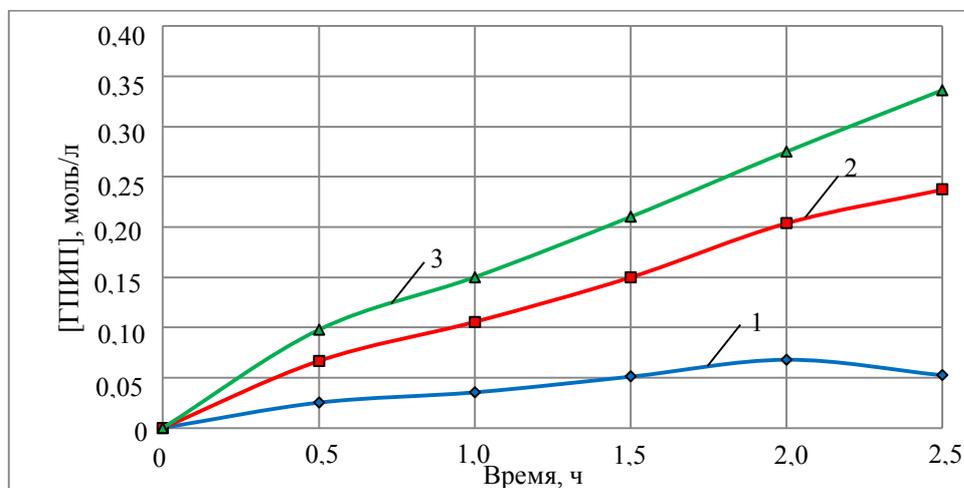


Рисунок 4. Кинетические кривые накопления ГПИП в процессе окисления ИП в присутствии стеарата марганца при различных температурах.

$[MnSt_2] = 0,0032$ моль/л. $T, ^\circ C = 120$ (1), 110 (2), 100 (3). $P=30$ атм., расход кислородно-азотной смеси 220 ч⁻¹, $[O_2] = 9\%$ об.

Обработка кинетических кривых методом начальных скоростей с последующим построением зависимости начальной скорости от температуры

реакции в координатах уравнения Аррениуса позволила рассчитать энергию активации реакции окисления изопентана E_a , которая оказалась равной 6,7 кДж/моль, что свидетельствует о низком энергетическом барьере реакции окисления изопентана.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ 2-ЭТИЛГЕКСАНОАТОВ
МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА КАК КАТАЛИЗАТОРОВ
В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

Новиков Н.А., Терещенко К.А., Улитин Н.В., Нурмуродов Т.Ш.,
Шиян Д.А., Харлампиди Х.Э.
*Казанский национальный исследовательский
технологический университет, Казань, Россия*
E-mail: n.v.ulitin@mail.ru

Полипропиленгликоль применяется в качестве сырья для получения полиуретанов, поверхностно-активных веществ и вспомогательных жидкостей (тормозных, гидравлических, закалочных и т.д.) [1]. Полипропиленгликоль получают полимеризацией оксида пропилена в присутствии воды и гликолей [1]. В настоящее время наиболее эффективным методом получения мономера полипропиленгликоля – оксида пропилена – признано эпоксидирование пропилена органическими гидропероксидами [2]. В промышленном процессе получения оксида пропилена наиболее целесообразно применение гидропероксида кумола в качестве носителя кислорода [2]. Достоинством процесса эпоксидирования пропилена именно гидропероксидом кумола является то, что побочный продукт эпоксидирования – диметилфенилкарбинол – может быть превращен обратно в кумол путем последовательных дегидратации и гидрирования. Все это создает предпосылки для создания кооперированного производства оксида пропилена и полимера на его основе – полипропиленгликоля.

Очевидно, что такое кооперированное производство во многом будет зависеть от мощностей процесса получения гидропероксида кумола. В свою очередь, для процесса получения гидропероксида кумола характерно накопление побочных продуктов в ходе процесса и, как следствие, понижение производительности по гидропероксиду кумола с увеличением конверсии кумола. В связи с этим у исследователей стоит задача увеличения производительности процесса окисления кумола путем применения

катализаторов на основе металлов переменной валентности [3, 4]. Однако эти катализаторы до сих пор не нашли применения в промышленных реакторах окисления кумола [2]. Этому есть множество причин, одна из которых заключается в высокой каталитической активности катализаторов на основе металлов переменной валентности, вследствие чего процесс окисления кумола идет с большим тепловыделением. Очевидно, что в промышленности возникает вопрос контролируемости этого экзотермического процесса [2].

Все вышесказанное показывает актуальность исследований, направленных на поиск новых катализаторов на основе металлов неперменной валентности, способных инициировать окисление кумола с меньшей активностью, но с сохранением селективности процесса в различных периодах радикально-цепного окисления кумола. Поэтому целью данной работы стало экспериментальное определение каталитических способностей соединений металлов подгруппы цинка (2-этилгексаноатов Zn, Cd, Hg) в процессе окисления кумола до гидропероксида кумола.

Было рассмотрено два критерия целесообразности применения 2-этилгексаноатов Zn, Cd и Hg в качестве катализаторов в процессе окисления кумола. Первый критерий – изменение селективности процесса окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноата Zn, Cd или Hg к целевому продукту (гидропероксиду кумола) по сравнению с процессом окисления кумола в отсутствие катализатора. Вторым критерий – изменение производительности процесса – скорости накопления гидропероксида кумола (изменение концентрации гидропероксида кумола в единицу времени).

Показано, что конверсионные зависимости селективности процесса окисления кумола в присутствии катализаторов при их относительно низкой концентрации ($[Zn(C_8H_{15}O_2)_2]_0 \leq 1$ ммоль/л, $[Cd(C_8H_{15}O_2)_2]_0 \leq 2.5$ ммоль/л, $[Hg(C_8H_{15}O_2)_2]_0 \leq 2.5$ ммоль/л) практически идентичны конверсионным зависимостям селективности процесса окисления кумола в отсутствие катализатора. При более высоких концентрациях катализаторов процесс окисления кумола идет с меньшей селективностью, чем в отсутствие

катализатора. Показано, что скорость накопления гидропероксида кумола максимальна, если окисление проводится в присутствии 2-этилгексаноата Cd, что делает данный катализатор более предпочтительным при окислении кумола по сравнению с 2-этилгексаноатами Zn и Hg.

Таким образом, экспериментально определены каталитические способности 2-этилгексаноатов Zn, Cd и Hg в процессе окисления кумола до гидропероксида кумола. Показано, что из рассмотренных катализаторов самым эффективным является 2-этилгексаноат Cd, так как в его присутствии скорость накопления гидропероксида кумола максимальна.

Исследование проведено в рамках государственного задания №075-00315-20-01 на 2020-2022 гг. (проект «Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии»).

Литература

1. Kirk-Othmer D.F. Encyclopedia of chemical technology: V. 28. / D.F. Kirk-Othmer. – 4th ed., – N.Y.: Wiley Interscience publication, 2001.

2. Kharlampidi Kh.E. Design of cumene oxidation process / Kh.E. Kharlampidi, T.Sh. Nurmurodov, N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, N.P. Miroshkin, D.A. Shiyan, N.A. Novikov, O.V. Stoyanov, N.N. Ziyatdinov, T.V. Lapteva, S.L. Khursan // Chem. Eng. Process. – 2021. – V. 161. – 108314.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108314>

3. Kuznetsova N.I. Low-temperature oxidation of isopropylbenzene mediated by the system of NHPI, Fe(acac)₃ and 1,10-phenanthroline / N.I. Kuznetsova, D.E. Babushkin, V.N. Zudin, O.S. Koscheeva, L.I. Kuznetsova // Cat. Com. – 2021. – V. 149. – 106218.

4. Zhang M. Cumene liquid oxidation to cumene hydroperoxide over CuO nanoparticle with molecular oxygen under mild condition / M. Zhang, L. Wang, H. Ji, B. Wu, X. Zeng // J. Nat. Gas Chem. – 2007. – V. 16, №4. – P. 393-398.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА
ЗА СЧЕТ ПОИСКА КОМПРОМИССА МЕЖДУ
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ

Нурмуродов Т.Ш., Улитин Н.В., Терещенко К.А., Новиков Н.А.,
Шиян Д.А., Харлампиди Х.Э.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия. E-mail: n.v.ulitin@mail.ru*

Оксид пропилена является мономером для многих важных процессов в промышленности полимерных материалов. Оксид пропилена применяют в производстве: 1) простых полиэфирполиолов (65%), которые в основном используются для получения полиуретанов; 2) полипропиленгликоля (30%); 3) простых эфиров пропиленгликоля (менее 5%) [1]. В промышленном процессе получения оксида пропилена целесообразно использовать гидропероксид кумола, так как в реакции пропилена с гидропероксидом кумола образуется побочный продукт – диметилфенилкарбинол, который путем последовательных дегидратации и гидрирования превращается в кумол. Кроме этого, следует отметить, что гидропероксид кумола является целевым продуктом окисления кумола кислородом воздуха, то есть продуктом первой стадии процесса получения поликарбонатов путем поликонденсации бисфенола А и дихлорангидрида угольной кислоты [1]. Процесс окисления кумола кислородом воздуха до гидропероксида кумола проводят до низких значений конверсии кумола (не более 30%), так как с ростом конверсии кумола снижается селективность процесса [2]. В настоящее время ведутся исследования, направленные на увеличение одного из показателей (конверсии кумола или селективности процесса) без уменьшения другого, за счет: 1) физических воздействий; 2) улучшения конструкции реактора окисления кумола; 3) применения различных катализаторов [2]. Однако результаты этих исследований пока не получили промышленного применения [2]. Таким образом, актуальной задачей является интенсификация промышленного процесса окисления кумола с точки зрения поиска компромисса между

значениями конверсии кумола и селективности процесса и, одновременно, с точки зрения минимума общегодовых затрат на единицу целевого продукта (от англ. Total Annual Cost, далее ТАС), что стало целью настоящей работы.

Для достижения цели был разработан концептуальный проект процесса окисления кумола с использованием математической модели, созданной в UniSim Design [3] на основе теоретической предпосылки о том, что реактор идеального вытеснения более предпочтителен для проведения процесса окисления кумола, чем реактор идеального смешения (отношение скорости целевой реакции к скоростям побочных реакций в случае реактора идеального вытеснения выше). В то же время, как показано в работе [2], при окислении кумола его концентрация в газожидкостном реакторе практически одинакова по высоте реактора (идеальное смешение). Это означает, что для создания условий, приближенных к идеальному вытеснению, окисление кумола следует вести в каскаде реакторов. Для подтверждения вышесказанного были проведены вычислительные эксперименты на математической модели процесса окисления кумола (см. рисунок). Моделирование проводилось при различном количестве реакторов в каскаде, но сумма объемов реакторов каскада была постоянной.

Из рисунка видно, что каскад из трех реакторов колонного типа является наиболее оптимальным с точки зрения минимума ТАС (0.1376 \$/кг при средней температуре реакционной смеси $T = 372$ К). Увеличение количества реакторов колонного типа в каскаде больше трех не имеет экономического смысла.

Разработанная математическая модель и выявленная тенденция имеют практическое применение для проектирования новых и реконструкции существующих производств, а также для решения задачи прогнозирования и оптимизации в процессе окисления кумола.

Результаты настоящей работы опубликованы в [4].

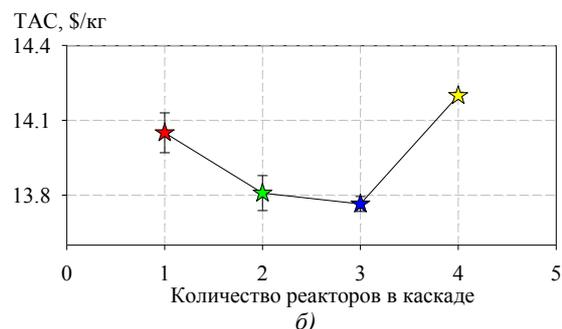
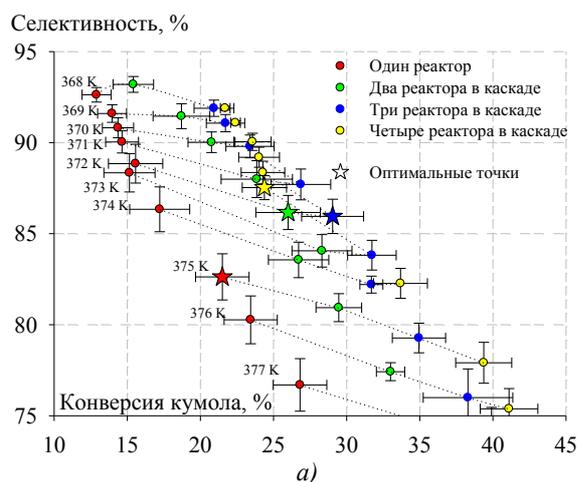


Рисунок. а) Зависимости селективности процесса окисления кумола от конверсии кумола (на графиках указаны средние температуры реакционной смеси в реакторах); штрих-пунктирные линии соединяют случаи с одинаковыми средними температурами реакционной смеси в реакторах); б) зависимость оптимальных точек, соответствующих минимуму обще годовых затрат, от количества реакторов в каскаде.

Исследование проведено в рамках государственного задания №075-00315-20-01 на 2020-2022 гг. (проект «Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии»).

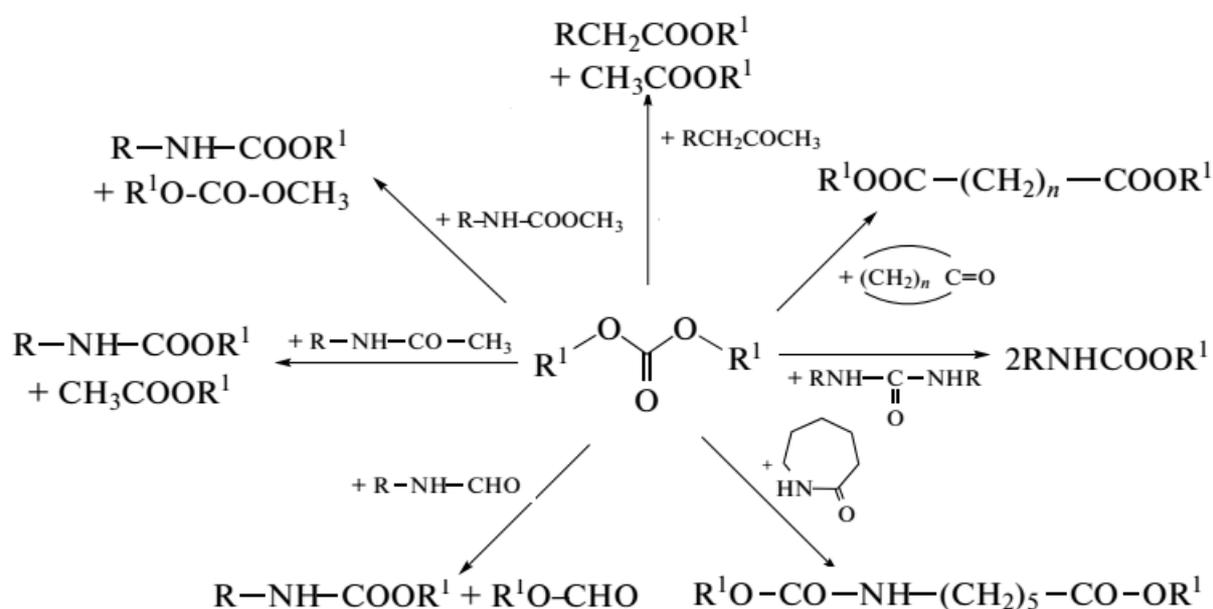
Литература

1. Ullman F. Ullman's encyclopedia of industrial chemistry / F. Ullman. – W.: Wiley-VCH, 1993.
2. Stahl Sh.S. Liquid phase aerobic oxidation catalysis / Sh.S. Stahl, P.L. Alsters. – W.: Wiley-VCH, 2016. – 429 p.
3. Industrial automation and control solutions from Honeywell [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.honeywellprocess.com>, свободный.
4. Kharlampidi Kh.E. Design of cumene oxidation process / Kh.E. Kharlampidi, T.Sh. Nurmurodov, N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, N.P. Miroshkin, D.A. Shiyan, N.A. Novikov, O.V. Stoyanov, N.N. Ziyatdinov, T.V. Lapteva, S.L. Khursan // Chem. Eng. Process. – 2021. – V. 161. – 108314.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108314>

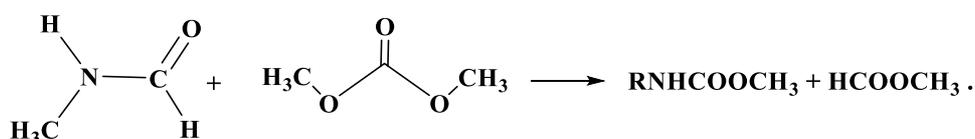
МЕТАТЕЗИС N-МЕТИЛФОРМАМИДА С ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ

Самуилов А.Я., Алекбаев Д.Р., Самуилов Я.Д., Хризанфоров Д.Н.
 Казанский национальный исследовательский технологический университет,
 Казань, Россия
 E-mail: ysamuilov@yandex.ru

Важной особенностью химических свойств эфиров угольной кислоты является их способность вступать в реакции метатезиса с самыми различными соединениями:



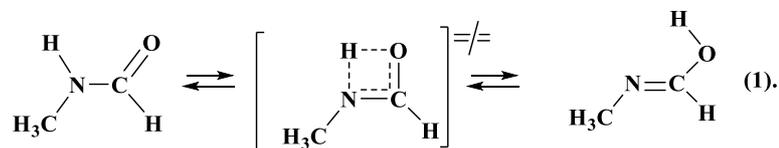
Возможность осуществления этих реакций значительно расширяет синтетические возможности превращений с участием органических карбонатов. Ряд из этих превращений могут быть использованы для химической модификации полимеров. Однако механизм указанных превращений до настоящего времени остается неизвестным. Нами квантово-химическим методом функционала плотности B3LYP/6-311++G(df,p) изучена модельная реакция – взаимодействие N-метилформамида с диметилкарбонатом:



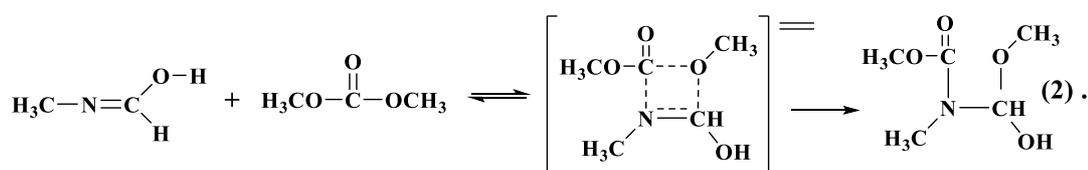
Подобные взаимодействия могут быть использованы для химической

модификации как полиамидов, так и поликарбонатов.

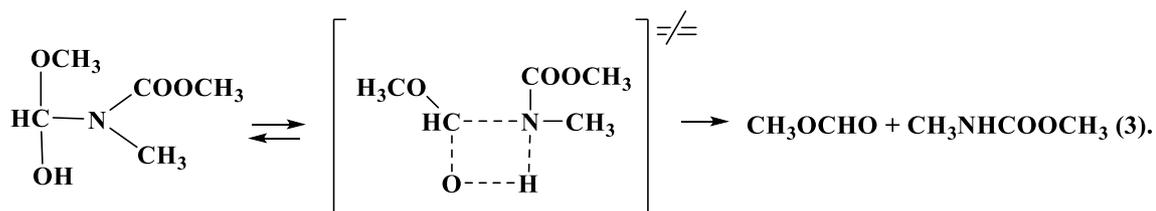
Оказалось, что реакция *N*-метилформаида с диметилкарбонатом включает три стадии. Первоначально *N*-метилформаид претерпевает таутомерное превращение с образованием азометиненола:



Образовавшийся азометиненол по без образования промежуточных продуктов присоединяет по кратной связи диметилкарбонат:



На заключительной стадии происходит отщепление метилформиата от продукта присоединения с образованием метилового эфира *N*-метилкарбаминовой кислоты:



Термодинамические параметры реакций приведены в таблице.

Таблица. Термодинамические параметры реакций и активации превращений (1-3) в газовой фазе при 298К

Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/К·моль	ΔG^\ddagger , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/К·моль
1	53.0	51.0	-6.7	183.8	182.8	-3.5
2	64.9	13.7	-171.4	264.6	209.3	-185.8
3	-128.2	-71.2	191.4	131.9	132.9	3.2

Первые две реакции протекают эндотермично, и они характеризуются отрицательными величинами энтропии. Третья стадия протекает с большим выделением тепла. Энтропия этой стадии – большая положительная величина. Свободная энергия этой стадии является большой отрицательной величиной.

Последнее обстоятельство приводит к тому, что весь цикл взаимодействия N-метилформаида с диметилкарбонатом становится практически необратимым.

Стадией, определяющей скорость превращения, является присоединение диметилкарбоната к иминольной форме N-метилформаида.

Нами обнаружено, что все стадии превращения (1-3) эффективно катализируются линейными ассоциатами метанола. Энтальпия активации таутомеризации N-метилформаида при катализе мономером метанола составляет 37.9 кДж/моль, а при катализе димером – всего 4.5 кДж/моль. Энтальпия активации второй стадии – присоединения диметилкарбоната к енольной форме N-метилформаида при катализе мономером метанола составляет 145.9 кДж/моль, а при катализе димером – 66.3 кДж/моль. Катализируемая мономером метанола третья стадия характеризуется энтальпией активации в 44.0 кДж/моль, а при катализе димером метанола она составляет 20.9 кДж/моль.

В обсуждаемой реакции каталитический эффект спиртов увеличивается с ростом степени их ассоциации, что наблюдается в сильном снижении энтальпий активации. Это явление приводит и к уменьшению барьеров свободных энергий. Отметим, что с увеличением степени ассоциации спиртов возрастают их кислотно-основные свойства, что является, на наш взгляд, важным фактором, обуславливающим каталитический эффект спиртов.

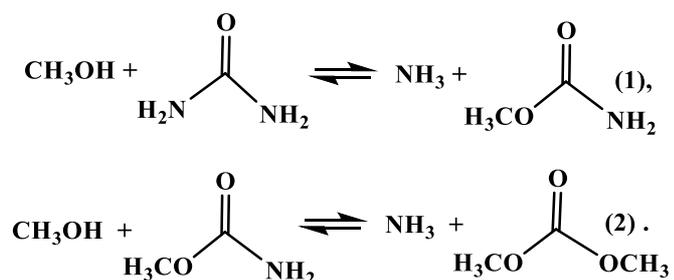
Приведенные данные указывают на то, реакции метатезиса амидов карбоновых кислот с органическими карбонатами целесообразно проводить именно в присутствии спиртов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЧЕВИНЫ С МЕТАНОЛОМ

Самуилов А.Я., Куршев Н.И., Самуилов Я.Д.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: ysamuilov@yandex.ru*

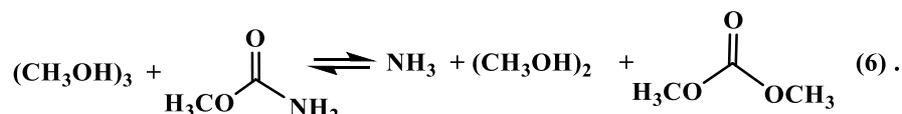
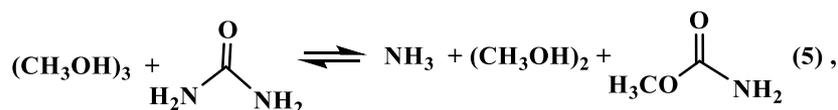
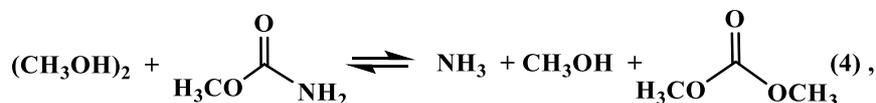
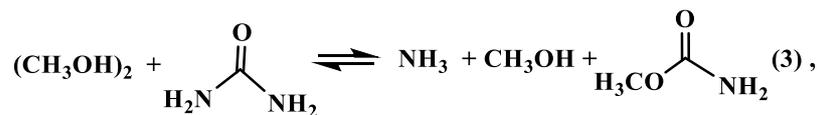
Среди различных эфиров угольной кислоты в настоящее время широкое применение находит диметилкарбонат, используемый как промежуточный продукт в крупнотоннажном производстве поликарбонатов, как растворитель, реагент в разнообразных синтезах, например, бесхлорных методах получения кремнийсодержащих мономеров и т.д.. Существуют различные методы получения диметилкарбоната. Анализ их экономической эффективности показал, что наиболее приемлемым является метод, основанный на метанолизе мочевины, который протекает в соответствии со схемой:



Привлекательностью этого подхода является то, что в ходе этого превращения в качестве побочного продукта образуется только аммиак, который может быть использован для получения мочевины. Таким образом этот метод является практически безотходным.

Условия проведения химических реакций зависят от термодинамических закономерностей превращений: положение равновесия реакции должно быть смещено в сторону продуктов. Термодинамика метанолиза мочевины в литературе рассматривалась неоднократно, однако оно учитывало только реакции мочевины и *O*-метилкарбамата с мономером метанола (реакции 1 и 2). Это не отражает реальную ситуацию взаимодействия. Спирты в газовой, жидкой фазах, в растворах существуют в основном в виде димеров, тримеров. Доля мономерных молекул не превышает 2%. Это обстоятельство требует

более глубокого рассмотрения термодинамики метанолиза мочевины, которое учитывало бы и взаимодействия с ассоциатами метанола (реакции 3-6):



Нами квантово-химическим методом функционала плотности M06/6-311++G(df, p) были определены термодинамические параметры реакций (1-6). Полученные данные приведены в таблице.

Таблица. Термодинамические параметры взаимодействия мочевины с ассоциатами метанола с образованием метилкарбамата и ДМК при 298.15 К в газовой фазе. Данные расчета методом M06/6-311++G(df, p).

Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/К·моль	ΔS_{trans} , Дж/К·моль	ΔS_{rot} , Дж/К·моль	ΔS_{vib} , Дж/К·моль
1	-21.0	-21.0	0.1	-5.1	-16.4	21.6
2	6.4	1.3	-17.3	-5.6	-17.7	6.0
3	-32.8	0.6	112.0	138.2	35.2	-61.4
4	-5.3	22.9	94.6	137.7	33.9	-77.0
5	-37.7	9.8	159.3	141.8	49.0	-31.5
6	-10.2	32.1	141.9	141.3	47.7	-47.1

Данные таблицы свидетельствуют, что реакция (1) протекает экзотермично, а реакция (2) – эндотермично. Из изменений свободных энергий следует, что термодинамически реакция (1) является более благоприятной, чем превращение (2). Наблюдаемое явление полностью соответствует выводам, приведенным в литературе.

Иная ситуация наблюдается при рассмотрении взаимодействий с участием димера и тримера метанола. Они протекают с поглощением тепла.

Однако реакции с участием димера, тримера метанола термодинамически более выгодны по сравнению с взаимодействиями с участием мономера метанола. Обусловлено это тем, что превращения с участием димера, тримера метанола характеризуются большими положительными величинами энтропий взаимодействия. Изменения поступательных (ΔS_{trans}) и вращательных (ΔS_{rot}) энтропий для реакций (1, 2) отрицательные величины, то для реакций димера (3, 4) тримера метанола (3-6) они большие положительные величины. Реакции (3-6) характеризуются отрицательными величинами колебательных энтропий (ΔS_{vib}). Но в этих превращениях изменения поступательных и вращательных энтропий преобладают над изменениями колебательных энтропий, что приводит к большим положительным величинам общих энтропий реакций (3-6). Последнее обстоятельство приводит к тому, что термодинамически реакции метанолиза мочевины с участием димера и тримера спирта становятся более предпочтительными, чем превращения с мономером метанола.

Проведенное рассмотрение свидетельствует о том, что в том случае, когда один из участников химического превращения существует в виде ряда комплексов с водородными связями, то учет лишь реакций с мономером может приводить к совершенно ошибочным выводам о возможности осуществления этого взаимодействия. В рассматриваемом случае термодинамическая предпочтительность обеих стадий метанолиза мочевины с образованием диметилкарбоната возрастает с увеличением степени ассоциации спирта. Учитывать явление ассоциации необходимо не только при рассмотрении термодинамики реакций, но и при анализе механизмов и активационных параметров химических превращений.

ИЗУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВЫСОКОКИПЯЩИХ
ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ
«ТЯЖЕЛОЙ» ФРАКЦИИ ЭПОКСИДАТА ПРОИЗВОДСТВА СТИРОЛА
И ОКСИДА ПРОПИЛЕНА ГИДРОПЕРОКСИДНЫМ МЕТОДОМ

Ситмуратов* Т.С., Чугунов** Ю.В., Петухов* А.А.

*ФГБОУ ВО КНИТУ, г. Казань, Россия, petukhov-aa@ya.ru,

**ФГБОУ ВО КГЭУ, г. Казань, Россия.

В лабораторных условиях, с использованием метода хромато-масс-спектрологии установлен, компонентный состав фракций высококипящих побочных продуктов, образующихся на узлах стадии разделения «тяжелой» фракции эпоксида совместного производства стирола и оксида пропилен гидропероксидным методом [1].

Изучение качественного и количественного состава осуществляли с использованием системы, состоящей из масс-селективного детектора и газового хроматографа Agilent 7890 с использованием капиллярной колонки Agilent technologies [2].

Определение массы иона в масс-спектре в хроматографическом пике выполнялось таким образом, что разверстка масс-спектра осуществлялась в диапазоне интересующей массы с одновременным вводом вещества [2].

При работе использовались системы жидкого и прямого ввода вещества в режиме фракционирования. Условия хроматографирования представлены в таблице 1.

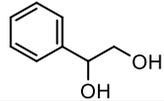
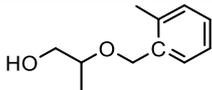
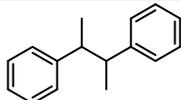
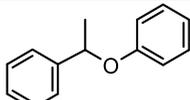
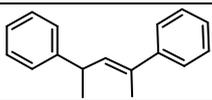
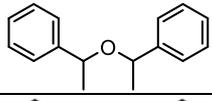
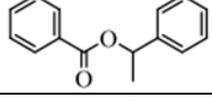
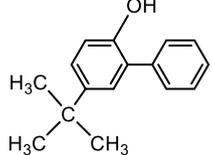
Таблица 1. Условия хроматографирования

Температура, °С	Время выдержки, мин	Скорость нагрева в мин, °С
40	4	10
80	2	10
100	2	10
270	10	15
270	5	

Температура испарителя 250 °С, время анализа 46 мин., колонка Agilent 19091s-433: 2190.66680, hp-5ms 5% phenyl methyl silox, 325°с: 30 m x 250 m x 0.25 m.

Результаты проведенного исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2. Состав фракции высококипящих побочных продуктов, образующихся на стадии разделения «тяжелой» фракции эпоксида производства стирола и оксида пропилена гидропероксидным методом

№ п/п	Наименование	Формула, и мол. масса	Структурная формула	Содерж. %, масс.
1	1-фенилэтиленгликоль	$C_8H_{10}O_2$, 138		1,83
2	2-(1-метилбензилокси) - пропанол-1	$C_{11}H_{16}O_2$, 180		3,45
3	2,3-Дифенилбутан	$C_{16}H_{18}$, 210		8,36
4	1-фенилэтилфениловый эфир	$C_{14}H_{14}O$, 174		1,01
5	Транс 1,3-дифенил бутен-1	$C_{16}H_{16}$, 208		1,00
6	1,1'-Бифенил диэтиловый эфир	$C_{16}H_{18}O$, 226		76,00
7	1-фенилэтил бензоат	$C_{15}H_{14}O_2$, 226		2,14
8	5-гидрокси-3-tert-бутилфенил-1	$C_{16}H_{18}O$, 226		6,21
Итого				100

Из результатов проведенного эксперимента (таблица 2) видно, что фракция высококипящих побочных продуктов, образующихся на стадии разделения «тяжелой» фракции эпоксида, состоит, ориентировочно, на 80 % из эфиров ароматического ряда, из которых ~ 80 % (№ 4, 6, 7) могут быть использованы для получения стирола [3].

Литература

1. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. – Л.: Химия, 1986.

2. Руководство по эксплуатации. Agilent 7890В Газовый хроматограф.
Первое издание: Agilent Technologies, Inc. 2013. 212 с.

3. Травень В.Ф.. Органическая химия: Учебник для вузов: в 2 т. / М.: ИКЦ
«Академкнига», 2004. Т. 2. С.98. ISBN 5-94628-068-6.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ФОТОИНИЦИАТОРА

Карсакова О.А., Кузьмин М.В.

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
Чебоксары, Россия. E-mail: karsakova.lesya@yandex.ru*

Полимеризация под воздействием УФ-облучения в настоящее время находит применение практически во всех сферах. Одним из важных компонентов этого метода, который определяет его производительность и качество получаемых изделий являются жидкие фотополимеризующиеся композиции [1]. К фотополимеризующимся композициям предъявляются ряд требований: продолжительность индукционного периода, возможность превращения в полимер в короткое время.

Основой жидких фотополимеризующихся композиций являются олигомеры, обладающие хорошей светочувствительностью, устойчивостью к истиранию, твердостью, прочностью при растяжении и изгибе и химической стойкостью [2]. Под воздействием УФ-облучения из содержащихся функциональных групп олигомера образуются трехмерные полимерные структуры. Другой, не менее важной составляющей, являются мономеры, разбавители. Встраиваясь в полимерную структуру, они регулируют вязкость системы. Более востребованными являются эфиры акриловой кислоты: трипропиленгликольдиакрилат, гексадиолакрилат и дипропиленгликольдиакрилат [3]. Третьей составляющей такой системы являются инициаторы (фотоинициаторы), которые при поглощении излучения определенной длины волны будут переходить в возбужденное состояние с последующим молекулярным распадом, которые приводят к образованию радикалов, затем, после инициирования, фотоотверждаемая композиция переходит из жидкого состояния в твердое с сетчатой сшитой структурой.

Полимерные фототверждаемые связующие получали на основе акриловых мономеров смешением при определенном соотношении

диметакрилата полиэтиленгликоля-400 и диметакрилового эфира триэтиленгликоля, диметакрилата полиэтиленгликоля-400 и олигоуретандиметакрилата, диметакрилата полиэтиленгликоля-400 и тетраакрилатпентаэритрита. Для инициирования полимеризации использовали фотоинициатор-184.

Для полученных составов была изучена вязкость с помощью ротационного вискозиметра Брукфильда. Данные показаны в табл. 1.

Табл. 1 - Вязкость фотоотверждаемых составов на основе олигоэфирдиметакрилатов при комнатной температуре

№ п/п	Название модификатора	Содержание модификатора, %			
		0	10	20	30
		Вязкость, mPa*S			
1	Диметакриловый эфир триэтиленгликоля	13262	15003	14755	13964
2	Олигоуретандиметакрилат	13262	34896	22368	35194
3	Тетраакрилат пентаэритрита	13262	12647	14945	21669

Из данных табл. 1 видно, что наибольшей вязкостью при комнатной температуре обладает состав, который получен на основе диметакрилата полиэтиленгликоля-400 и диметакрилового эфира триэтиленгликоля при соотношении 70:30.

Отверждение полученных связующих проводили под действием УФ-лучей в течение 1-3 мин. Далее отвержденные образцы выдерживали в течение 14 дней и исследовали физико-химические свойства.

Таблица 2. Физико-механические свойства фотоотверждаемых связующих на основе олигоэфирдиметакрилатов различного строения

№ п/п	Название модификатора	Содержание модификатора, %			
		0	10	20	30
		Прочность при равномерном сжатии σ , МПа			
1	Диметакриловый эфир триэтиленгликоля	44,41	47,37	90,19	140,96
2	Олигоуретандиметакрилат	44,41	48,96	54,62	73,94
3	Тетраакрилат пентаэритрита	44,41	56,19	71,75	81,98

Из данных табл. 2 видно, что наибольшей прочностью обладает состав на основе диметакрилата полиэтиленгликоля-400 и диметакрилового эфира триэтиленгликоля при соотношении 70:30.

Таким образом, в данной работе разработаны фотоотверждаемые покрытия на основе диметакрилата полиэтиленгликоля-400 и различных соолигомеров. Установлено, что наибольшей скоростью отверждения и максимальной прочностью обладают составы, модифицированные диметакриловым эфиром триэтиленгликоля.

Литература

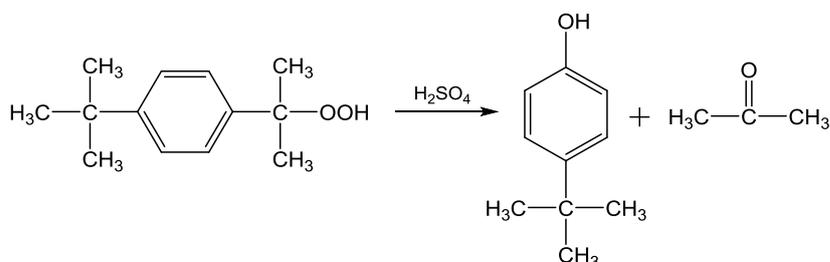
1. Грищенко В.К. Жидкие фотополимеризующиеся композиции / В.К. Грищенко, А.Ф. Маслюк, С.С. Гудзера. – Киев: Наук.думка, 1985. – 208 с.
2. Lin Denga, Liuyan Tangb, Jinqing Qua. Synthesis and photopolymerization of novel UV-curable macrophotoinitiators. Progress in Organic Coating 141 (2020) 105546.
3. Naoyuan Quan, Ting Zhang, Hang Xu, Shen Luo, Jun Nie, Xiaoqun Zhu. Photo-curing 3D printing technique and its challenges. Bioactive Materials 5 (2020) 110-115.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ КИСЛОТНОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА *para-tert*-БУТИЛКУМОЛА
ДО ФЕНОЛА И АЦЕТОНА

Набокова Е.А., Федотова А.А., Коршунова А.И.,
Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н.

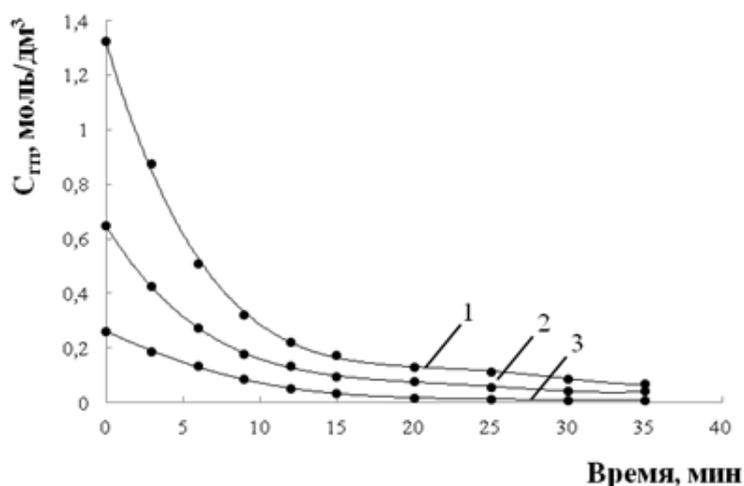
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: kurganovaea@ystu.ru

para-tert-Бутилфенол (ПТБФ) – ценный продукт основного органического синтеза, который широко применяется в различных отраслях промышленности. В промышленности синтез ПТБФ осуществляется алкилированием фенола изобутиленом в присутствии ионообменных смол типа КУ, а в последнее время с использованием макропористых сульфокатионитов типа Amberlyst. Недостатком этого метода получения является низкая селективность (70-75 %) образования ПТБФ, при этом наряду с ним образуются *орто*- и *мета*-изомеры *tert*-бутилфенола. Последние имеют близкие с ПТБФ температуры кипения, что существенно затрудняет выделение целевого продукта из реакционной смеси с достаточно высокой степенью чистоты. Решением данной проблемы может стать альтернативный метод получения ПТБФ совместно с ацетоном, состоящий из трех основных стадий: синтез *para-tert*-бутилкумола (ПТБК) алкилированием кумола *tert*-бутиловым спиртом, окисление ПТБК до гидропероксида (ГП) и последующее кислотное разложение гидропероксида в ПТБФ. Настоящая работа посвящена изучению закономерностей реакции кислотного разложения ГП ПТБК:



Изучение влияния основных технологических параметров на процесс кислотного разложения ГП ПТБК до ПТБФ и ацетона проводили в интервале температур 30-50 °С в среде ацетона, при этом начальная концентрация

гидропероксида в нем варьировалась от 7.5 до 30 мас.%. В качестве катализатора реакции разложения была использована концентрированная серная кислота, концентрация которой изменялась от 0.3 до 1.5 мас.% от загрузки ГП ПТБК. За ходом реакции разложения следили по расходу ГП с использованием иодометрического титрования. На рисунке показана зависимость реакции разложения от начальной концентрации ГП ПТБК.



Начальная концентрация ГП, мас.%.: 1 – 30; 2 – 15; 3 – 7,5.

Рис. Кинетические закономерности кислотного разложения ГП ПТБК при различной начальной концентрации ГП.

На основании полученных данных можно рекомендовать следующие условия проведения процесса разложения ГП ПТБК: продолжительность реакции 40-50 мин, температура 40 °С, концентрацией катализатора 0.6 % масс. от загрузки ГП и начальная концентрация ГП ПТБК 30 мас. %. В рекомендованных условиях выход ПТБФ составляет 91,4 %.

АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ *пара-трет*-БУТИЛКУМОЛА
ДО ГИДРОПЕРОКСИДА

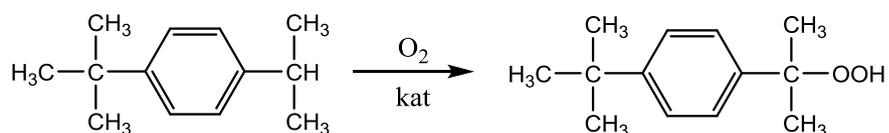
Гадаева К.М., Коршунова А.И., Яркина Е.М., Курганова Е.А., Фролов А.С.,
Кошель Г.Н.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail:kurganovaea@ystu.ru

Жидкофазное аэробное окисление кумола и его метильных производных (цимолов, изопропилксилолов, триметилкумолов) до гидропероксидов (ГП) изучено достаточно подробно и составляет основу промышленных методов получения крупнотоннажных продуктов нефтехимического синтеза – фенола, крезолов, ксиленолов. В то же время, информация о жидкофазном окислении изопропильных производных алкилароматических УВ с большими алкильными заместителями в научно-технической литературе отсутствует. В этой связи изучение закономерностей жидкофазного окисления указанных УВ представляет научный и практический интерес, так как позволяет расширить сферу использования процессов жидкофазного окисления в синтезе высших алкилфенолов окислительным методом. Решению этой задачи в значительной степени посвящена настоящая работа.

В качестве объекта для изучения закономерностей жидкофазного окисления изопропильных производных алкилароматических УВ с большими алкильными заместителями был выбран *пара-трет*-бутилкумол (ПТБК). Это связано с тем, что в случае эффективного проведения процесса окисления ПТБК до ГП открывается реальная возможность получения *пара-трет*-бутилфенола (ПТБФ) методом, аналогичным «Кумольному» способу синтеза фенола и ацетона. *пара-трет*-Бутилфенол – ценный продукт основного органического и нефтехимического синтеза, который широко используется в производстве фенольной смолы, антиоксидантов, пестицидов, каучуков, лаков, красок и фармацевтических препаратов.

Было изучено влияние основных технологических параметров, таких как температура, концентрация катализатора, продолжительность реакции на показатели жидкофазного окисления ПТБК до ГП:



Первоначально данный процесс был изучен с использованием в качестве инициатора ГП ПТБК в интервале температур от 100 до 120 °С. Установлено, что применение гидропероксидного инициатора не позволяет достичь конверсии ПТБК более 25 % при селективности образования ГП не выше 85 %.

Далее в качестве катализатора окисления был использован *N*-гидроксифталимид (*N*-ГФИ). Исследования влияния температуры на процесс окисления ПТБК в присутствии *N*-ГФИ (2.0 мас. % от загрузки УВ) показали, что повышение температуры со 100 до 140 °С приводит к увеличению скорости окисления ПТБК, однако при температурах 130-140 °С через 1 ч реакции начинается разложение ГП, что приводит к значительному снижению селективности. Максимальная конверсия углеводорода (40-43 %) достигается за 75 мин реакции при температуре 140 °С при селективности образования ГП 94 %. Найдено, что повышение концентрации катализатора с 1.0 до 4.0 мас. % при температуре 120 °С позволяет увеличить скорость образования ГП ПТБК с 8-10 до 35-40 % за один час реакции при селективности более 95 %. Однако использование *N*-ГФИ в количестве 1-1.5 мас. % вполне достаточно для эффективного окисления ПТБК в ГП. Подтверждена возможность повторного использования *N*-ГФИ. Установлено, что его каталитическая активность не снижается как минимум в течение 5 циклов.

Таким образом, аэробное окисление ПТБК в присутствии *N*-ГФИ позволяет достичь конверсии УВ более 40 % при высоких показателях селективности образования ГП (более 95 %), что обуславливает перспективность дальнейшей разработки технологии совместного получения *пара-трет*-бутилфенола и ацетона.

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НЕФТЕБИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖЫЛЫ-ОЙ

Абдикаримов М.Н., Тургумбаева Р.Х., Мукатаева Ж.С., Сандибекова*А.А.
*Казахский национальный педагогический университет имени Абая (КазНПУ),
Алматы, Казахстан. E-mail: Sandibekova.alzira@mail.ru*

Структура природных битумов, их физико-химические и физико-механические свойства близки к структуре и свойствам нефтяных битумов. Однако натуральные битумы твердой и полутвердой консистенций обычно содержат минеральные добавки, поэтому они имеют высокую зольность и низкую растворимость в бензоле, хлороформе и других растворах. Наличие минеральных добавок повышает плотность и термостойкость природных битумов. Поэтому в данной работе были проведены исследования минеральной части (МЧ) нефтебитуминозной породы (НБП) месторождения Жылы-Ой Западного Казахстана методом седиментационного анализа.

Мировой опыт показывает, что нефтебитуминозные породы могут использоваться для получения широкого спектра ценных продуктов: «синтетической» нефти, сжиженного газа, в лакокрасочной и электротехнической промышленности, в дорожном строительстве [7-11].

Исследована кинетика выпадения минеральной части (МЧ) в суспензии в осадок методом седиментационного анализа [12, 13]. На рисунке 1 проведена кинетическая кривая оседания частиц при седиментационном анализе МЧ Жылы-Ойской нефтебитуминозной породы.

С первой же минуты осаждения наблюдается оседание твердых частиц, начиная с 12-й минуты кривая выходит на плато. За 60 минут происходит полное (160 мг) осаждение частиц.

Результаты, полученные при обработке кривой седиментации, приведены на рисунке 2, где показан фракционный состав МЧ. Показано наличие в суспензии двух фракций: одной – монодисперсной системы с максимальным размером частиц 100-130 мк, массовая доля которой составляет 50 %. Второй-

более грубо дисперсный с максимумом в диапазоне 300-400 мк, который смещен вправо и является полидисперсным.

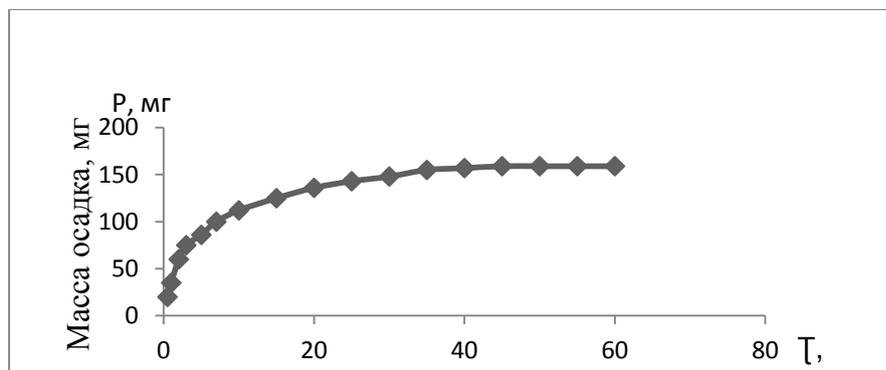


Рисунок 1. Кривая кинетического осаждения МЧ НПП м. Жылы-Ой

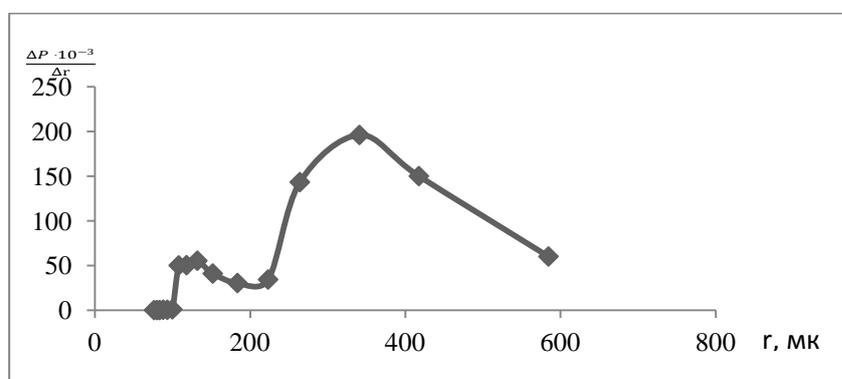


Рисунок 2. Кривая распределения МЧ частиц НПП м. Жылы-Ой по размерам.

Выводы:

1. Проведен седиментационный анализ НПП м. Жылы-Ой.
2. Определена кривая распределения минеральных частиц НПП м. Жылы-Ой по размерам.

Литература

1. Надиров Н.К., Браун А.Е., Трохименко М. С. и др. Нефтебитуминозные породы Казахстана: проблемы и перспективы. – Алматы. 2001 г.-5 томов 376 с.
2. Иванов О.В., Трохименко М.С. О перспективах поисков альтернативных источников углеводородного сырья в надсолевых отложениях Прикаспийской впадины // Нефтебитуминозные породы. Перспективы использования. - Алма-Ата, 1982. - С. 21-25.

3. Нефтебитуминозные породы: перспективы использования: материалы Всесоюзного совещания по комплексной переработке и использованию нефтебитуминозных пород. – Алма-Ата : Наука, 1982. – 300 с.

4. Радченко О.А., Успенский В.А. Генетические типы битумов и условия их образования: (Закономерности формирования и размещения скоплений природных битумов). - Л., 1979. - С. 32-51.

5. Липатова В.В., Светлакова Э.А., Трохименко М.С. Местоскопление твердых битумов и высоковязких нефтей в юго-восточной части Прикаспийской впадины // Нефтегазовая геология и геофизика. - 1980. - №4. -С. 7-10.

6. Карымсакова Э.С., Коршак А.А., Мовсумзаде Э.М. Развитие трубопроводного транспорта нефти в Республике Казахстан. МОСКВА «ХИМИЯ» 2003. 200 с.

7. Руденская, И.М. Органические вяжущие для дорожного строительства / И.М. Руденская, А.В. Руденский. – М. : Транспорт, 1984. – 229 с.

8. Айгистова С.Х., Садыков А.Н. и др. Получение дорожного битума из битуминозных пород // Нефтебитуминозные породы, перспективы использования. - Алма-Ата: Наука, 1982. - С. 109-112.

9. Zhang Xiaoming, Pan Yi. Development and application of oil sand // Int. Journal of Scientific & Engineering Research. - 2012. - Vol.3. - Issue 4.

11. Гольдберг, И.С. Природные битумы СССР (закономерности формирования и размещения) / И.С. Гольдберг. – Л. : Недра, 1981. – 195 с.

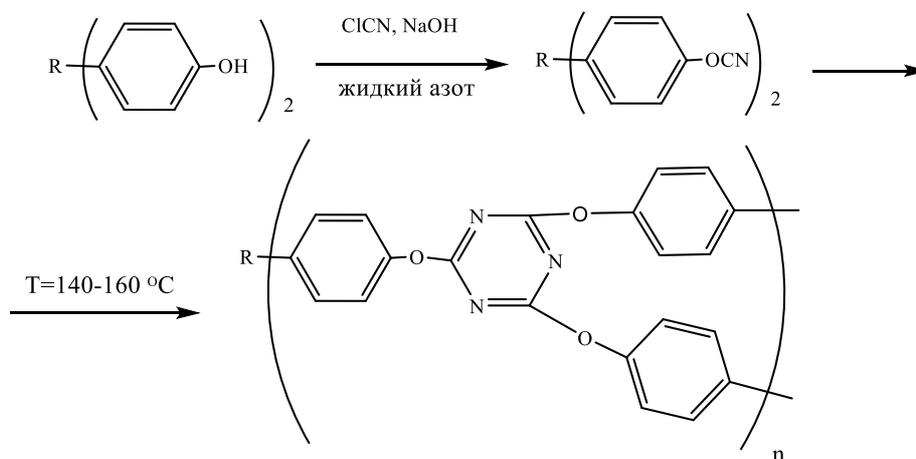
12. Григорьев А.П. и Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. В двух частях. Ч. II. Поликонденсационные и химически модифицированные пластические массы. Учеб. Назначение для химико-технол. вузов. Изд. 2-е, перераб. И. мяч. М., «Высш. школа.», 1977.

13. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М. Изд-во химия 1976 год. 512 стр.

БИСЦИАНОВЫЕ ЭФИРЫ БИСФЕНОЛОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИТРИАЗИНОВ

Иванова Е.С., Насакин О.Е., Васильева С.Ю., Еремкин А.В., Лялин Г.С.
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова»,
г. Чебоксары, Россия. E-mail: esoran21@inbox.ru

Нами разработана технология производства бисциановых эфиров бисфенолов, заключающаяся во взаимодействии бисфенолов со щелочью (гидроксид натрия) и хлорцианом при охлаждении жидким азотом. Мономеры представляют собой белые кристаллические вещества, при температуре 120-130°C превращаются в олигомеры, по консистенции напоминающие эпоксидную смолу, при дальнейшем повышении температуры тримеризуются в политриазины. Разработана пилотная и полупромышленная технология их получения. Нарботаны опытные партии продукции (1200 кг) продукции на основе различных бисфенолов. Испытания проведенные в ВИАМе и, в свое время, в НПО «Пластмассы» показали, что их можно использовать в качестве связующих для клеев, намоточных и конструкционных материалов с рабочими температурами эксплуатации 220-240°C. Технологии разработаны на кафедре органической и фармацевтической химии ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н.Ульянова». Получение опытных партий продукции проводили на опытной базе ПАО «Химпром».



КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПИРОКАТЕХАЛАТОВ И
ОЛИГОПИРОКАТЕХАЛАТОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ
В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕРКАПТИДОВ
КИСЛОРОДОМ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

С.Р. Курбанкулов^{*}, А.Т. Губайдуллин^{**}, Х.Э. Харлампида^{*}, Р.М. Ахмадуллин^{***},
Р.Ф. Хамидуллин^{*}, А.Г. Ахмадуллина^{***}, Т.Ф. Нигматуллин^{**}

^{}Кафедра Общей химической технологии Казанского национального
исследовательского технологического университета, Россия, 420015, г.
Казань, ул. К. Маркса, д. 68. E-mail: kurbankulov@fnnh.ru*

*^{**}Институт Органической и Физической Химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН, Казань, Россия*

*^{***}ООО «НТЦ «Ахмадуллины», Россия, 420029, г. Казань, ул. Сибирский
тракт д.34 корп.10. E-mail: ahmadullinr@gmail.com*

В России для очистки сжиженных углеводородных газов наибольшее распространение получили гетерогенные катализаторы КСМ-Х на основе фталоцианиновых соединений, иммобилизованных на полимерную матрицу [1]. В мировой практике основное распространение получили водорастворимые фталоцианиновые катализаторы компаний UOP, Merichem и Axens. Отечественные гетерогенные катализаторы отличаются повышенной термической стабильностью, стойкостью к ядам, исключают необходимость применения узла дозирования катализатора и характеризуются длительным сроком эксплуатации, превышающим 8 лет.

В настоящей работе в целях увеличения каталитической активности промышленных гетерогенных катализаторов и поиска альтернативы фталоцианиновым катализаторам на модельной реакции жидкофазного окисления кислородом изо-пропилмеркаптида натрия исследована возможность проведения окислительной регенерации меркаптидов в присутствии катализаторов, изготовленных нанесением на полимерный носитель пирокатехалатов и олигопирокатехалатов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу [2].

В ряду металлов Cu, Co, Fe, Mn и Ni выявлена наибольшая активность олигопирокатехалата меди (II). Установлен первый порядок реакции по изо-пропилмеркаптиду и гидроксиду натрия, третий порядок по гетерогенному катализатору. Изучено влияние природы меркаптидов и щелочного раствора на скорость окисления меркаптидов.

Литература

1. Патент РФ 2529500.
2. Патент РФ 2677226.

О ПОЛУЧЕНИИ БУТАДИЕНА-1,3 ИЗ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА И ТРИОКСАНА-1,3,5

Кутузова Т.М., Кузнецова О.М., Ахмедьянова Р.А.

*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, Россия
E-mail: bogachyova86@gmail.com*

Бутадиен является одним из основных мономеров, применяемых в современном промышленном производстве синтетических каучуков. На производство бутадиен-стирольного каучука и полибутадиенового каучука приходится около 54% мирового спроса на бутадиен-1,3 (далее бутадиен), при этом производство шин является самым важным конечным применением бутадиеновых синтетических каучуков. Другими важными продуктами на основе бутадиена являются АБС-пластики (ABS) и бутадиен-стирольный латекс (около 24 % совокупного спроса).

Мировые мощности по бутадиену составляют примерно 16 миллионов тонн (2018 г.), крупнейшими экспортерами являются Канада, Западная Европа, Саудовская Аравия и Корея, крупнейшими нетто-импортерами являются Мексика, США и Китай.

Более 95 % мирового бутадиена производится как сопутствующий продукт производства этилена на установках пиролиза. Бутадиен выделяется из фракции C₄-углеводородов методом экстрактивной ректификации. Выход фракции C₄-углеводородов, а значит и бутадиена, зависит от состава сырья и условий проведения пиролиза углеводородов. Более тяжелое сырье, такое как нефтя, дает больше C₄-продуктов и, соответственно, бутадиена. Следствием интенсификации технологии пиролиза и сравнительно невысоких цен на газообразное сырье проявляется тенденция перевода больших производственных мощностей на более легкое и доступное сырье, что приводит к уменьшению количества производимого бутадиена ввиду того, что заводы, использующие легкое сырье, как правило, не имеют установок выделения

бутадиена.

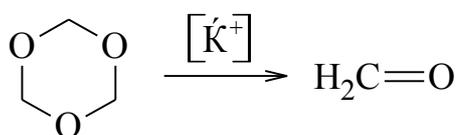
В России на сегодняшний день существует дефицит бутадиена, что вызывает проблемы с обеспечением сырьем заводов, производящих полибутадиеновые каучуки, но не имеющих собственные производства этого мономера. Нами предпринята попытка получения бутадиена-мономера синтетическим методом в мягких условиях из пропилена и формальдегида; в основе процесса лежит реакция Принса.

В лабораторных условиях в качестве источника пропилена был выбран изопропанол, в результате дегидратации которого на кислотном катализаторе образуется пропилен. При использовании 37-40 %-ного водного раствора формальдегида (формалина) в системе присутствует большое количество воды, что приводит к образованию большого количества побочных продуктов, а также необходимости концентрировать разбавленные водные растворы формальдегида. Это повышает энергоемкость процесса и является причиной образования большого количества сточных вод. В этой связи в качестве источника формальдегида был выбран его безводный циклический тример 1,3,5-триоксан. Взаимодействие молекулы пропилена с молекулой формальдегида в безводных условиях приводит к образованию бутен-3-ола-1, последующая внутримолекулярная дегидратация которого сопровождается высвобождением молекулы бутадиена.

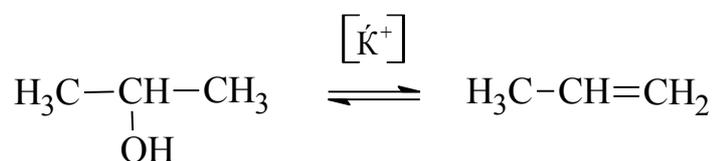
В качестве катализатора были использованы катионнообменные смолы – сульфокатиониты, обладающие преимуществами гетерогенных катализаторов.

В процессе получения бутадиена-1,3 взаимодействием триоксана и пропилена, образующегося из изопропилового спирта, протекают следующие реакции:

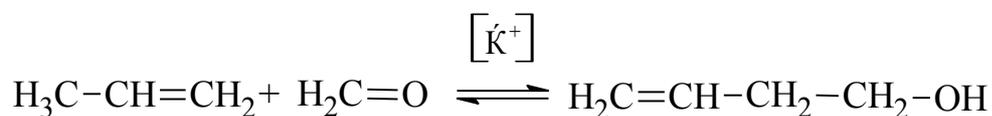
1. Дециклизация триоксана в кислой среде до мономерного формальдегида:



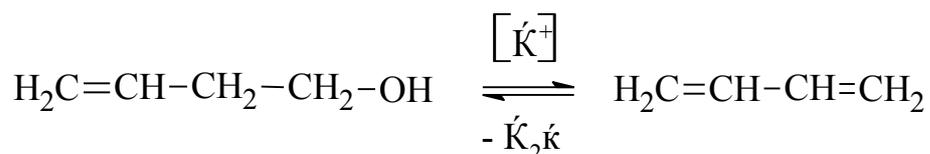
2. Дегидратация изопропанола на кислотном катализаторе до пропилена:



3. Конденсация пропилена с формальдегидом с получением бутен-3-ола-1:



4. Внутримолекулярная дегидратация бутен-3-ола-1 до бутадиена:



Подобранные оптимальные условия синтеза бутадиена из изопропанола и 1,3,5-триоксана в присутствии катионообменной смолы Lewatit K2420 обеспечили выход целевого продукта 14,7 % в условиях периодического синтеза. Было установлено, что в процессе образуется значительное количество побочных продуктов, строение которых позволило предположить, что их разложение приведет к образованию дополнительного количества бутадиена. С этой целью было проведено разделение реакционной массы, и кубовый остаток был подвергнут разложению на кальций-бор-фосфатном катализаторе КБФ-76, представляющем собой экструдат бело-серого цвета диаметром 2 мм и длиной 5-7 мм. Дополнительно было получено 30,3 % бутадиена-мономера.

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА ОТ H₂S «DESULFOX»

Д. А. Леонтьев^{*}, Х. Э. Харлампиди^{*}, Р. М. Ахмадуллин^{**}

^{}Кафедра Общей химической технологии Казанского национального исследовательского технологического университета, Россия, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.*

*^{**}НТЦ «AhmadullinS – Наука и Технологии», Россия, 420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт д.34 корп.10. E-mail: ahmadullinr@gmail.com*

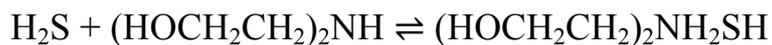
Большинство существующих методов очистки газов от сероводорода основано на использовании аминовых абсорбентов с выделением поглощенного сероводорода при нагревании аминовых растворов до 120-140 °С. При этом возникает проблема утилизации концентрированного сероводорода, выделяющегося при термической регенерации аминов, трудно решаемая в промышленных условиях.

Для осуществления реакции окисления сероводорода в элементную серу представляет интерес гетерогенный катализатор, не подверженный уносу и расходованию в процессе сероочистки ПНГ, что исключает загрязнение выделяемой элементной серы и сточных вод токсичными солями тяжелых металлов. Для этой цели в настоящей работе предложен фталоцианиновый катализатор КСМ-Х [1] на полимерном носителе, хорошо зарекомендовавший себя в процессах демеркаптанизации сжиженных углеводородных газов на НПЗ.

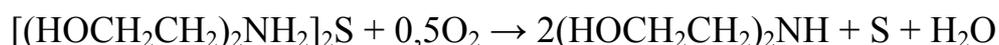
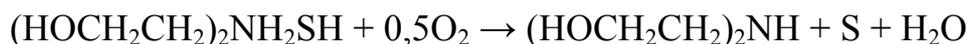
Активные компоненты этого катализатора прочно закреплены на полимерном носителе, что обеспечивает их устойчивость к воздействию кислот, щелочей, алифатических и ароматических углеводородов при температурах до 100°С и их нерастворимость в щелочи и в углеводородных средах.

Для селективного извлечения сероводорода из ПНГ в качестве жидкого хемосорбента предложено использовать метилдиэтаноламин, а при необходимости удаления помимо сероводорода диоксида углерода —

диэтаноламин, абсорбирующие сероводород по реакциям:



В регенераторе в присутствии фталоцианинового катализатора КСМ-Х и воздуха протекает окислительная регенерация сульфида и гидросульфида алканоламина с образованием элементарной серы и выделением свободного алканоламина по реакциям [2]:



Литература

1. Патент РФ 2529500.
2. А.Г. Ахмадуллина, Р.М. Ахмадуллин, Х.Э. Харлампики, Д.А. Леонтьев. Технология очистки попутного нефтяного газа от H₂S «DESULFOX». Нефть.Газ.Новации. №8, 2019г., с. 38-41.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМОГО ПЛАСТИФИКАТОРА
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ИЗ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ
РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Савельев Е.А., Черепанова А.Д., Сапунов В.Н.
*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия. E-mail: savevgenii@gmail.com*

В настоящее время, ввиду быстро развивающихся темпов полимерной промышленности возникает необходимость в создании как биоразлагаемых материалов, так и добавок к ним, одними из которых являются пластифицирующие агенты. Однако, большую часть современных пластификаторов представляют собой сложные эфиры о-фталевой кислоты. Согласно исследованиям [1] они имеют тенденцию накапливаться в живых организмах, почве и воздухе, что негативно сказывается на экологической обстановке. Помимо вышеупомянутых соединений широко известны и безвредные для природы пластификаторы и стабилизаторы поливинилхлорида (ПВХ) – эпокси-производные растительных масел. Но наиболее распространённые методы их получения непосредственно связаны либо с применением концентрированных растворов надкислот, либо гидропероксидов, в том числе перекиси водорода. Эти способы имеют ряд существенных недостатков: высокая коррозионная активность, взрывоопасность, образование большого количества кислотных стоков.

С целью поиска и разработки альтернативных путей получения пластификатора ПВХ был изучен процесс аэробного окисления метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), получаемых переэтерификацией из растительных масел.

Реакцию проводили в барботажной колонне (300 мм высота, 20 мм диаметр) при 80-100°C и подаче воздуха 5-30 мл/с в течение 12-40 часов. В ходе протекания процесса фиксировалось изменение концентрации следующих компонентов смеси: метилолеата (C18:1), метиллинолеата (C18:2),

гидропероксидов, эпоксидов и общего количества сложных эфиров. По окончании реакции измерялась критическая температура растворения ПВХ в оксидате, по значению которой судили о пластифицирующей способности оксидата.

Было установлено, что с ростом полиненасыщенности исходных метиловых эфиров жирных кислот возрастает пластифицирующая способность оксидата. В ходе протекания реакции наблюдалось возрастание эфирного числа, причём его резкое увеличение сопровождается одновременным уменьшением концентраций эпоксидов и гидропероксидов. В связи с чем был предположен путь образования «новых» эфиров по реакции Байера-Виллигера и их структурная формула [2]. По мере возрастания эфирного числа наблюдалось уменьшение критической температуры растворения поливинилхлорида в смеси продуктов окисления МЭЖК вплоть до 122°C.

Литература

1. Gao, D.-W., & Wen, Z.-D. Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment*. – 2016. – Vol. 541. – p. 986–1001.

2. Cherepanova, A., Savel'ev, E., Alieva, L., Kuznetsova, I., & Sapunov, V. A New Green Method for the Production Polyvinylchloride Plasticizers from Fatty Acid Methyl Esters of Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2020. – Vol. 11. – p. 1265-1272.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА НАПРАВЛЕНИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОМЕРОВ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ ФЕНОЛА ДЕЦЕНОМ-1

Т.Л. Пучкова, С.Н. Тунцева, И.А. Суворова, В.И. Анисимова
*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, Россия
E-mail: tatjana-lvovna@rambler.ru*

Современный процесс алкилирования фенола высшими олефинами на цеолитных катализаторах детально изучен и реализован в промышленных масштабах, однако его технико-экономические показатели оставляют желать лучшего. Так основным недостатком процесса является скелетная изомеризация олефинов, миграция двойной связи, протекание вторичных реакций, таких как полимеризация олефинов, переалкилирование, и высокая стоимость цеолитных катализаторов, требующих достаточно больших капиталовложений.

Алкилирование проводят в жидкой фазе при температурах и давлении, необходимых для поддержания жидкофазного состояния, либо в газовой фазе при высоких температурах и давлении. В присутствии алюмосиликатов, цеолитов, глин реакции алкилирования возможны при 200-400 °С и давлении 2-4 мПа.

Состав реакционной смеси алкилатов в зависимости от условий и применяемых катализаторов определяется кинетическими факторами, либо термодинамическим равновесием.

Большое влияние на состав продуктов оказывает соотношение бензол: алкилирующий агент. При необратимом алкилировании, которое протекает при катализе протонными кислотами, состав продуктов определяется соотношением констант скоростей образования и расходования алкилбензолов. При алкилировании бензола $k_2 > k_1$, поскольку алкильные заместители активируют ядро, увеличивая его реакционную способность. Поэтому содержание моноалкилбензолов в реакционной массе не превышает 25-30 % мол. [1].

Для предварительной термодинамической оценки положения равновесия возможных реакций нами был использован термодинамический анализ системы [2]. Реакции образования изомерных моноалкилфенолов при алкилировании фенола деценом-1 (без учета механизма) представлены на рис. 2.

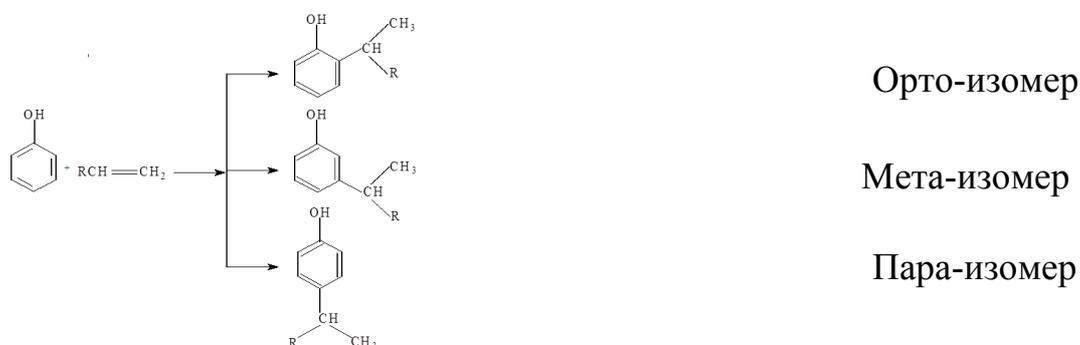


Рисунок 1. Реакции образования изомерных моноалкилфенолов

Для расчета теплового эффекта реакции и изменения энтропии в идеальном газовом состоянии при 298°K использовались ранее известные значения [5] стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий фенола.

В таблице 1 приведены расчетные значения энергии Гиббса и термодинамических констант равновесия реакции образования децилфенола без учета положения заместителя для диапазона температур $100 - 180^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1. Влияние температуры на изменение энергии Гиббса и константу равновесия реакции алкилирования

Реакция алкилирования		Температура, $^{\circ}\text{C}$		
		100	120	180
Фенол + децен-1 \rightarrow децилфенол	ΔG , кДж/моль	-291	-287	-283
	K_p	$5 \cdot 10^{38}$	$3 \cdot 10^{35}$	$4 \cdot 10^{32}$

Известно, что изомерные моноалкилфенолы ($R = C_1 - C_4$, метил -, этил -, -изопропил, - третбутил) характеризуются близкими значениями теплоты образования и абсолютной энтропии [3,7,4]. Соответственно незначительно отличаются и константы равновесия реакций их образования (таблица 2).

Таблица 2. Влияние температуры на энергию Гиббса и константу равновесия реакции алкилирования

Реакция		Температура, °С		
		100	120	180
Фенол + этилен ↔ о-этилфенол	ΔG , кДж/моль	-51,8	-48,0	-44,2
	K_p	$7,6 \cdot 10^6$	$8,5 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$
Фенол + этилен ↔ м-этилфенол	ΔG , кДж/моль	-51,5	-47,7	-43,8
	K_p	$7,1 \cdot 10^6$	$7,7 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$
Фенол + этилен ↔ п-этилфенол	ΔG , кДж/моль	-52,0	-48,3	-44,6
	K_p	$8,1 \cdot 10^6$	$9,1 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$

В случае изомерных децилфенолов различие в константах равновесия будет несущественным, поэтому можно полагать, что образование любого изомера термодинамически равновероятно.

В связи с отсутствием в литературе данных, необходимых для расчетов равновесия гетерогенных реакций в системе жидкость – жидкость, все термодинамические расчеты выполнены для идеальной газовой смеси.

Найдено, что равновесие процесса в интервале температур 100-180 °С практически целиком сдвинуто вправо ($K_p=3 \cdot 10^{35}$ л/моль при 453 °К).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ БРУТТО - РАСПАДА АССОЦИАТОВ ГИДРОПЕРОКСИДА ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

И.А. Суворова, В.И. Анисимова, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, Россия
E-mail: oxt_a214@mail.ru

Изучение термического распада гидропероксидов позволяет полнее оценить результаты, получаемые при проведении жидкофазного окисления углеводородов, а также делать прогнозы по коренному усовершенствованию этого процесса [1]. Зависимость начальной скорости распада от общей исходной концентрации ГПИПБ линейна во всем диапазоне концентраций во всех растворителях, что указывает на первый порядок реакции по гидропероксиду и хорошо согласуется с литературными данными [1].

Формально-кинетическая схема распада ГПИПБ состоит из реакций мономолекулярного разложения и распада самоассоциатов (димеров и тримеров). Выражение для общей скорости распада нужно записать так:

$$W = k_1[M] + k_2K_D[M]^2 + k_3K_T[M]^3.$$

Используя соответствующие значения концентраций мономера и констант равновесия ассоциации, найденные нами ранее методом ИК [2], были получены кинетические и активационные параметры разложения ГПК (таблица 1, 2.)

Таблица 1. Кинетические параметры разложения ГПК (130°C)

Растворитель	$k_1 \cdot 10^5$, с ⁻¹	K_D л/моль	$k_2 \cdot 10^5$, с ⁻¹	K_T (л/моль) ²	$k_3 \cdot 10^5$ с ⁻¹
н-декан	59,0	2,52	102,0	3,54	13,3
CCl ₄	51,2	1,191	54,0	1,23	12,5
хлорбензол	2,09	0,405	3,84	0,43	0,38

Брутто-распад, кинетические закономерности которого изучены в данной работе, включает, по крайней мере, три процесса, протекающие одновременно –

гомолитический распад, радикальный индуцированный распад и молекулярное направление разложения.

Таблица 2. Активационные параметры распада ГПИПБ

растворитель	форма	$\ln k_i$	$E_i \cdot 10^3$, кДж/моль	k_{0i} , с ⁻¹
н-декан	М	$(30.1 \pm 1.6) -$ $(125.8 \pm 5.1) \cdot 10^3 / RT$	125.8	$1.23 \cdot 10^{13}$
	D	$(23.9 \pm 3.8) -$ $(103.2 \pm 11.9) \cdot 10^3 / RT$	103.2	$2.4 \cdot 10^{10}$
	T	$(36.9 \pm 0.4) -$ $(153.5 \pm 11.6) \cdot 10^3 / RT$	153.5	$1.06 \cdot 10^{16}$
CCl ₄	М	$(26.8 \pm 0.2) -$ $(115.0 \pm 5.8) \cdot 10^3 / RT$	115.0	$4.19 \cdot 10^{11}$
	D	$(28.7 \pm 2.6) -$ $(121.6 \pm 7.0) \cdot 10^3 / RT$	121.6	$3.00 \cdot 10^{12}$
	T	$(33.4 \pm 0.2) -$ $(141.9 \pm 7.4) \cdot 10^3 / RT$	141.9	$3.17 \cdot 10^{14}$
хлорбензол	М	$(27.4 \pm 1.7) -$ $(128.0 \pm 3.3) \cdot 10^3 / RT$	128.0	$8.26 \cdot 10^{11}$
	D	$(23.9 \pm 2.0) -$ $(114.3 \pm 7.2) \cdot 10^3 / RT$	114.3	$2.52 \cdot 10^{10}$
	T	$(31.5 \pm 1.3) -$ $(147.2 \pm 4.3) \cdot 10^3 / RT$	147.2	$4.65 \cdot 10^{13}$

Литература

1. Эмануэль Н.М. Кинетика цепных реакций окисления. М.: Изд.АН СССР, 1950. 578с.
2. Ремизов А.Б., Батыршин Н.Н., Суворова И.А. Внутреннее вращение и ассоциации в растворах гидропероксида кумила по данным ИК-спектроскопии. //ЖФХ. 2001.Т.75. №8. С.1378-1382.

Секция 2

Химия и технологии полимеров

ЭФФЕКТИВНОСТЬ БИС- И ТРИС(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПРОПИЛ)ФОСФИТОВ В ПРОЦЕССАХ ИНГИБИРОВАНИЯ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Галиев М.Ф., Черезова Е.Н., Ахмадуллин* Р.М.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: galievmf@gmail.com.
**ООО «НТЦ «Ахмадуллины», Казань. Россия.*
E-mail: ahmadullinr@gmail.com.

Антиоксиданты, способные ингибировать свободно-радикальные процессы окисления органических веществ, широко используются для продления сроков службы и улучшения ряда эксплуатационных характеристик полимерных материалов.

Целью настоящей работы является исследование эффективности бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфита (ФОС-1) [1] и трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфита (ФОС-2) в реакциях ингибирования окисления углеводородов. В качестве критериев эффективности ингибирующего действия использованы константы скорости взаимодействия ингибиторов с радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ), определяемые методом спектрофотометрии [2-4], и продолжительность индукционных периодов до начала окисления каучука СКИ-3, определяемых методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) [5]. Антиоксидантом сравнения служил 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (Агидол-1) [6].

Исследования антирадикальной активности с ДФПГ проведены на приборе Perkin Elmer Lambda 35. Скорость реакции определяли по изменению оптической плотности раствора при $\lambda=520$ нм [4]. Реакцию ДФПГ с изучаемыми антиоксидантами проводили в среде безводного 1,4-диоксана при 30 °С в условиях псевдопервого порядка по радикалу (при большом избытке антиоксиданта по отношению к ДФПГ). Выбор растворителя обусловлен полной растворимостью в нем исследованных соединений и обеспечением протекания реакции по радикальному механизму.

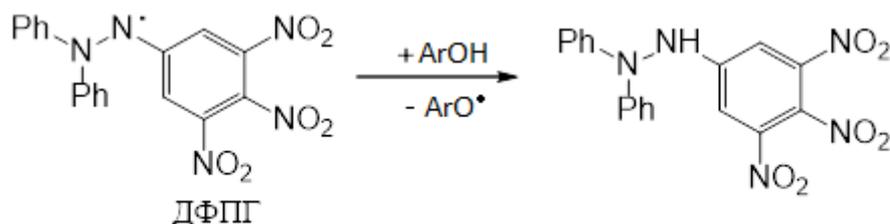


Рисунок 1. Взаимодействие ДФПГ с донорами водорода по радикальному механизму НАТ (Hydrogen Atom Transfer)

Антирадикальная активность исследованных стабилизаторов в данном процессе (рис. 1) обеспечивается наличием пространственно-затрудненных фенольных фрагментов. Полученные значения констант скоростей синтезированных соединений ФОС-1 и ФОС-2 в реакции с ДФПГ в 2-3 раза выше константы скорости Агидола 1 с ДФПГ, что указывает на их более высокую антирадикальную активность (табл.1).

Таблица 1. Значения константы скорости взаимодействия антиоксидантов с ДФПГ (среда – 1,4-диоксан, температура – 30 °С, [ДФПГ] $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

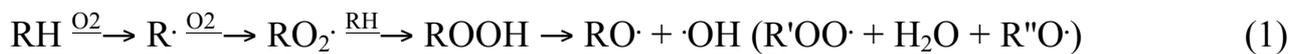
Антиоксидант	Константа скорости реакции, $k \cdot 10^{-2}$, л/(моль·сек)
Агидол 1	3,41
ФОС-1	6,19
ФОС-2	9,17

На следующем этапе были определены индукционные периоды до начала термоокисления каучука СКИ-3 в присутствии исследуемых АО. Исследования проводили на приборе Netzch DSC 214 Polyma в изотермическом режиме. Экспериментально определенные индукционные периоды до начала окисления СКИ-3 в присутствии ФОС-1 и ФОС-2 на порядок превосходят индукционный период окисления каучука в присутствии Агидола 1 (таблица 2).

Таблица 2. Индукционные периоды окисления образцов СКИ-3 в присутствии различных антиоксидантов (температура – 160 °С, расход O_2 50 мл/мин, [АО] – 0,25 % масс.)

Антиоксидант	Индукционный период (мин.)
-	9
Агидол 1	22
ФОС-1	293
ФОС-2	187

Такой высокий стабилизирующий эффект может быть объяснен участием синтезированных ФОС, наряду с реакцией со свободными радикалами ($RO_2\cdot$) (схема 2), в реакции безрадикального разрушения гидропероксидов ($ROOH$) (схема 3) [7], образующихся во вторичных процессах окисления (схема 1).



Таким образом, показано, что стабилизаторы бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит и трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит обладают удовлетворительной антиокислительной активностью.

Литература

1. Пат. 2665039 Российская Федерация, СПК С09F 9/40, С09К 15/32. Новое химическое соединение бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфонат / Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Верижников Л.В., Нугуманова Г.Н., Газизов А.С., Галиев М.Ф., Хакимова Г.А.; заявитель и патентообладатель Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М. – №2018116499; заявл. 05.03.2018; опубл. 27.08.2018. – 7 с.

2. Bondet, V. Kinetics and Mechanisms of Antioxidant Activity using the DPPH• Free Radical Method / V. Bondet, W. Brand-Williams, C. Berset // LWT. – Food Science and Technology. – 1997. – Vol. 30. – P. 609 – 615.

3. Денисов, Е.Т. Ингибирование цепных реакций / Е.Т. Денисов, В.В. Азатян. – Черноголовка: ИХФ РАН, 1997. – 370 с.

4. Волков, В.А. Физико-химические закономерности взаимодействия 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила с антиоксидантами растительного происхождения: дисс. канд. хим. наук (02.00.04) / Волков Владимир Анатольевич; Тверской государственный университет. – Тверь, 2010. – 137 с.

5. Берштейн, В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров – Л.: Химия, 1990 – 256 с.

6. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник / Х. Цвайхель, Р.Д. Маер, М. Шиллер; пер. с англ. 6-го изд. (Plastic Additives Handbook), под. ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2016. – 1088 с.

7. Мукменева, Н.А. Фосфорорганические антиоксиданты и цветостабилизаторы полимеров: монография / Мукменева Н.А., Бухаров С.В., Черезова Е.Н., Нугуманова Г.Н. – Казань: Казанский научно-исследовательский технологический университет, 2010 – 296 с.

МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МАКРОИНИЦИАТОРА,
ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА И
2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА

Джаббаров И.М., Файзулина З.З., Сазонов О.О., Гумеров А.М.,
Зарипов И.И., Давлетбаева И.М.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г. Казань. E-mail: ilgiz-9393@bk.ru*

Особая химическая структура мультиблок-сополимерных (МБС) материалов отражается в способности химически разнородных блоков к пространственному разделению, благодаря которому блок-сополимеры могут выстраиваться в разнообразные надмолекулярные структуры, оказывающие влияние на их физико-механические и физико-химические свойства.

Возможность управления как макромолекулярной, так и надмолекулярной архитектурой мультиблок-сополимеров связана с синтезом МБС на основе октаметилциклотетрасилоксана (D_4), 2,4-толуилендиизоцианата и макроинициаторов, представляющих собой терминированные калий-алкоголятными группами триблок-сополимеры оксидов пропилена и этилена (ППЭГ). В данной работе для синтеза МБС были использованы ППЭГ, модифицированные ассоциированными в олигомерной среде амфифильными разветвленными производными кремнезема (ASiP) [1].

Установлено, что в результате последовательности химических реакций изоциануратные циклы, инициированное формирование которых происходит на активных центрах МБС, объединяются в единую полиизоциануратную сетку, создавая ядро, по периферии которого «укладывается» оболочка, состоящая из МБС. В результате возникает возможность влиять на строение макромолекулярной и надмолекулярной структуры, управляя размерами «ядра», толщиной и особенностями выстраивания слоев «оболочки».

Использование ASiP при синтезе МБС способствует их структурированию и оказывает влияние на процессы надмолекулярной организации получаемых блок-сополимеров. Показано, что увеличение

молекулярной массы полидиметилсилоксановой составляющей в составе МБС и использование АSiP приводит к проявлению этими полимерами селективной газопроницаемости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-03-00280).

Литература.

1. R.S. Davletbaev, I.I. Zaripov, Z.Z. Faizulina, I.M. Davletbaeva, D.S. Domrachova, A.M. Gumerov // RSC Advances, - 2019, № 9, – P. 21233.

ЭКСТРАКТИВНАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СПИРТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Дулмаев С.Э., Давлетбаева И.М., Хайруллина А.Р., Клинов А.В., Малыгин А.В.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия. E-mail: impsble@gmail.com

Аминоэфиры борной кислоты (АЭБК) были синтезированы с использованием борной кислоты, триэтанолamina и триэтиленгликоля/диэтиленгликоля (АЭБК-ТЭГ/АЭБК-ДЭГ). Структура аминоэфиров в связи с образованием межмолекулярных боратных комплексов содержит разделенные в пространстве ионные пары, в результате чего данные соединения могут проявлять свойства ионных жидкостей и быть использованы в качестве эффективных экстрагентов в процессе дистилляции [1]. Изучено влияние длины гликольных компонентов на термоокислительную стабильность борорганических полиолов (рис.1), показано сильное вовлечение аминоэфиров в процессы сольватации.

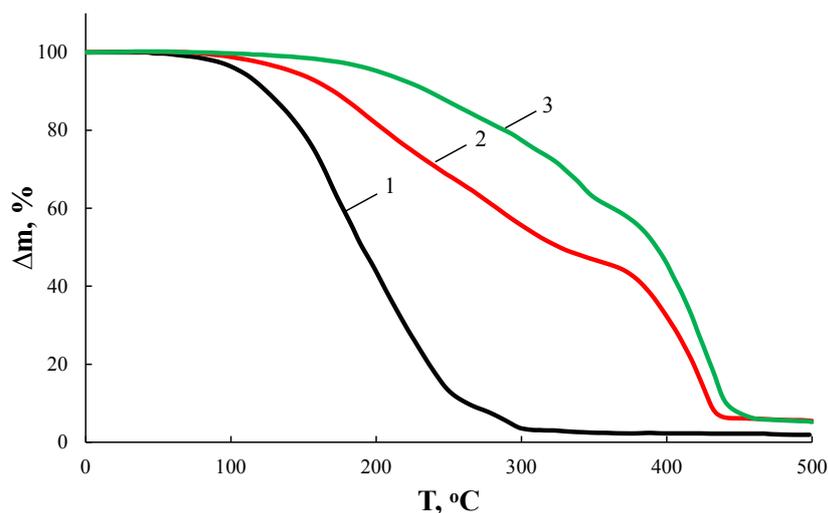


Рисунок 1. Кривые ТГА образцов АЭБК-МЭГ (1), АЭБК-ДЭГ (2) и АЭБК-ТЭГ (3) в воздушной атмосфере.

Исследовано влияние АЭБК, проявляющих свойства ионных жидкостей, на условия фазового равновесия парожидкостной азеотропной смеси этанол-вода. Показано, что в разделяемой смеси с увеличением концентрации

аминоэфиров борной кислоты коэффициент относительной летучести этанола увеличивается, в том числе в области, близкой к азеотропной точке (таблица 1). Величина этого эффекта находится на уровне, характерном для ионных жидкостей на основе имидазола [2], которые обеспечивают высокую селективность разделения водно-спиртовых растворов. Показаны преимущества использования аминоэфиров борной кислоты на основе диэтиленгликоля (АЭБК-ДЭГ) и триэтиленгликоля (АЭБК-ТЭГ) в качестве экстрагента экстрактивной дистилляции водно-спиртовых смесей.

Таблица 1. Зависимость относительной летучести этанола от содержания от содержания экстрагента.

$W^{АЭБК}$	Интервал составов смеси по этанолу	$\alpha_{12}(АЭБК-ТЭГ)$	$\alpha_{12}(АЭБК-ДЭГ)$
0,25	0,84–0,87	1,95	1,65
0,30	0,82–0,85	2,21	1,80
0,40	0,78–0,86	2,89	2,05
0,50	0,64–0,81	3,37	2,50
0,60	0,53–0,83	4,17	4,50
0,70	0,37–0,77	4,50	4,95
0,75	0,59–0,73	5,04	5,68

Литература

1. Davletbaeva, I.M.; Dulmaev, S.E.; Sazonov, O.O.; Klinov, A.V.; Davletbaev, R.S.; Gumerov, A.M. // RSC Adv. 2019. V.9. P.23535–23544.
2. Liu, W.; Cheng, L.; Zhang, Y.; Wang, H.; Yu, M. // J. Mol. Liq. 2008. V.140. P.68–72.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-19-00136.

ПАРОПРОНИЦАЕМЫЕ ПЛЁНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ

Закиров И.Н., Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Коробкина А.А., Латул А.В.
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г.Казань, Россия. E-mail: zakirovilyas1996@gmail.com

На основе триэтаноламина, орто-фосфорной кислоты (ОФК) и полиоксипропиленгликоля (ППГ) / полиоксиэтиленгликоля (ПЭГ) синтезированы разветвленные аминоэфиры орто-фосфорной кислоты (АЭФК), содержащие разделенные в пространстве ионные пары. Триэтаноламин был использован в качестве соединения катализирующего реакцию этерификации орто-фосфорной кислоты олигооксигликолями и создающего центральные узловые фрагменты (рисунок 1) [1].

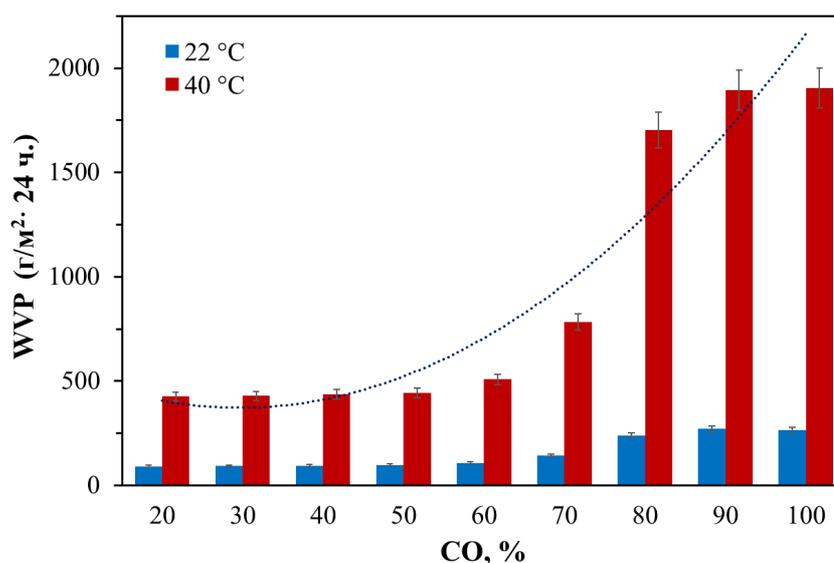


Рисунок 1. Значения коэффициента паропроницаемости для АЭФК-ППГ-1000-ПУ полученных при различном содержании нелетучих веществ CO

На закономерности образования АЭФК и их свойства оказывает значительное влияние содержание ОФК при их синтезе. Данный факт подтверждается наличием закономерности распределения частиц по размерам и заметными различиями в динамической вязкости и плотности АЭФК [2].

На основе АЭФК и полиизоцианата (ПИЦ) были синтезированы полиуретановые плёночные материалы иономерной природы как из расплава,

так и с использованием различного количества растворителя. Установлено, что паропроницаемость полученных полиуретанов является термочувствительной, а на коэффициент паропроницаемости значительное влияние оказывает содержание нелетучих веществ (СО) и доля ОФК в составе АЭФК.

Литература

1. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // RSC Adv. - 2019, №9. P.18599.

2. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, I.N. Zakirov, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // Polym. Sci. Ser. A. – 2020, №5. P. 337-349.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-51001.

ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ ЛАКОКРАСОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ

Ильина Н.А., Бурылина В.А., Бакирова И.Н.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия. E-mail: bakirova-in@mail.ru*

Производство полиуретановых (ПУ) лакокрасочных материалов (ЛКМ) является одним из самых быстро развивающихся секторов ПУ продукции и лакокрасочной промышленности. Востребованность ПУ покрытий многими отраслями экономики связана прежде всего с их превосходными характеристиками. Их отличают: износостойкость и долговечность, наличие исключительных декоративных свойств, способность образовывать матовость и глянец покрытия, исключительные адгезионные свойства и отсутствие запаха после полного высыхания.

Лакокрасочные композиции, полученные на основе ПУ, пригодны для защиты практически всех видов поверхностей. Их используют для окраски различных металлических поверхностей, таких как строительные конструкции, строительная техника, а также запасных частей и комплектующих для автомобильной отрасли, машиностроения, для окраски трубопроводов и т. д. А в некоторых областях, таких как, например, промышленная окраска древесины, они доминируют на рынке уже на протяжении многих лет.

Уникальный комплекс свойств в сочетании с длительным сроком эксплуатации обеспечивают ПУ покрытиям постоянное увеличение объемов их производства. На сегодня российский рынок ПУ ЛКМ сильно отстает от мирового, что связано с дефицитом технологий, позволяющих получать покрытия высокого качества. В этой связи исследования, направленные на разработку ПУ пленкообразующих, обеспечивающих получение покрытий с высоким комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств, являются актуальными.

В предыдущих исследованиях, проводимых на кафедре технологии синтетического каучука КНИТУ, были разработаны ПУ лаковые композиции,

предусматривающие использование 4,4'-дигидроксидифенилпропана (ДФП) [1, 2] и оксиэтилированных производных ДФП [3-5]. Настоящая работа является продолжением начатых исследований и посвящена получению ПУ лака с участием нового простого полиэфира, синтезированного с использованием в качестве стартового вещества ДФП (ПЭ-ДФП). Молекулярная масса ПЭ-ДФП составляла 1000 у.е.

ПУ лак на основе ПЭ-ДФП является двухкомпонентным. Синтез лака осуществляли при комнатной температуре путем смешения предварительно приготовленного раствора ПЭ-ДФП (компонент А) с полиизоцианатом (компонент Б). Полученный лак перед применением выдерживали 30-45 минут для удаления воздушных включений, возникших в процессе перемешивания. Формирование покрытия осуществлялось нанесением лака методом налива на предварительно очищенные и обезжиренные поверхности (стекло, сталь и жель) с последующим отверждением при комнатной температуре.

Формирование ПУ покрывного слоя на поверхности субстрата происходит за счет химических реакций и испарения растворителя. Скорость испарения последнего в общем случае влияет на время высыхания композиции, ее реологические свойства и физико-механические свойства покрытия. В предлагаемой композиции замена легколетучего растворителя ацетона на высококипящие Р-219 или циклогексанон увеличивает жизнеспособность композиции с 6 до 14 часов и повышает ее время высыхания (исчезновение липкости) с 60 до 120 минут. Однако природа растворителя не сказалась на свойствах получаемых покрытий.

Анализ результатов исследования влияния мольного соотношения изоцианатных и гидроксильных групп в композиции показал, что оптимальным, с точки зрения физико-механических свойств покрытий, является состав с $[NCO]/[OH] = 2,5$. Указанный состав позволяет получать покрытия с высокими значениями твердости (0,87 усл.ед.), адгезии (1 балл), прочности при ударе (5 Н/м) и прочности при изгибе (1мм).

Разработанное покрытие показало отличную гидролитическую стойкость и маслобензонефтестойкость. Равновесная степень набухания полиуретановой пленки на основе полиэфира ПЭ-ДФП и полиизоцианата, взятых в количествах обеспечивающих $[NCO]/[OH] = 2,5$ в различных средах приведена в таблице 1.

Таблица 1. Стойкость покрытий к действию различных химических сред

Плѐнка на основе лака:	Равновесная степень набухания пленки в различных средах, %:			
	вода	бензин	нефть	трансформаторное масло
УР-ПЭ-ДФП	не более 0,5	не более 0,9	не более 0,7	не более 0,7

Таким образом, разработан ПУ лак на основе простого полиэфира ПЭ-ДФП и полиизоцианата, позволяющий получать покрытие, выгодно отличающееся от ранее разработанных аналогов на основе оксиэтилированных производных ДФП и от серийно выпускаемых составов, с повышенными значениями твердости с сохранением эластичности и адгезии. Благодаря превосходной стойкости к действию воды и углеводородных растворителей предлагаемый состав может быть рекомендован для окраски внутренней поверхности нефтетрубопроводов и емкостей для хранения нефтепродуктов.

Литература

1. Пат. 2393189 Россия. Композиция для покрытий / С.Е. Митрофанова, И.Н. Бакирова, Л.А. Зенитова и др. // Оpubл. 27.06.2010.
2. Митрофанова С.Е., Бакирова И.Н., Зенитова Л.А., Галимзянова А.Р., Нефедьев Е.С. Полиуретановые лакокрасочные материалы на основе дифенилолпропана // Журнал прикладной химии. 2009. Т.82., Вып.9., С.1529–1534.
3. Пат. 2534773 Россия. Полиуретановая композиция для покрытий / И.Н. Бакирова, Н.В. Галкина, Н.А. Розенталь и др. // Оpubл. 10.12.2014.
4. Галкина Н.В., Бакирова И.Н. Синтез полиуретанов с использованием 2,2-би-[4-(2-гидроксиэтокси)-фенил]-пропана и свойства покрытий на их основе // Лакокрасочные материалы и их применение. 2015. №10. С. 40-43.
5. Бакирова И.Н., Галкина Н.В. Полиуретановое покрытие на основе гидроксиэтилированного дифенилолпропана // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 8. С. 34-38.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТВЁРДОФАЗНОГО ДОПОЛИАМИДИРОВАНИЯ ГРАНУЛЯТА ПОЛИАМИДА-6

Колтышев Д.Р., д.т.н., проф. Базаров Ю.М.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
г.Иваново, Россия. E-mail: damir.koltishef@gmail.com*

Процесс твёрдофазного дополиамидирования гранулята полиамида-6 является процессом повышения молекулярной массы полимера после проведения процесса низкотемпературной полимеризации капролактама. Целью работы было изучение изменения свойств гранулята полиамида-6 в ходе данного процесса. Были проведены непрерывные процессы при $T=180^{\circ}\text{C}$ и времени процесса 24 и 36 часов.

Свойства исходного высоковязкого гранулята промышленного производства и после процесса твёрдофазного дополиамидирования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства гранулята промышленного производства и после процесса твёрдофазного дополиамидирования

Время процесса, ч	[КЛ],%	[НМС],%	[ОЛ],%	$\eta_{\text{отн}}$	ММ
Исходный	$8,11 \pm 0,03$	$10,81 \pm 0,10$	$2,70 \pm 0,10$	$2,88 \pm 0,01$	21000
24	$4,49 \pm 0,01$	$7,49 \pm 0,13$	$3,00 \pm 0,01$	$3,00 \pm 0,02$	23000
36	$3,09 \pm 0,02$	$4,47 \pm 0,22$	$1,58 \pm 0,22$	$3,27 \pm 0,01$	26000
36	$3,27 \pm 0,02$	$4,75 \pm 0,26$	$1,48 \pm 0,26$	$3,36 \pm 0,02$	27000

Как видно из анализа экспериментальных данных, полученный гранулят по своим физико-химическим характеристикам удовлетворяет требованиям к грануляту, который будет подготовлен к переработке методами экстракции низкомолекулярных соединений или совмещенной сушки-демономеризации.

РАЗРАБОТКА ФОТОПОЛИМЕРНЫХ ПБИ СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ DLP 3D-ПЕЧАТИ

Матвеев З.А., Холхоев Б.Ч., Коркунова О.С., Бардакова* К.Н., Минаев* Н.В.,
Бурдуковский В.Ф., Тимашев*,** П.С.

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

E-mail: matveevzahar@gmail.com

**Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»
РАН, Троицк, Москва, Россия. E-mail: arie5@yandex.ru*

***Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М.
Сеченова, Москва, Россия. E-mail: imashev.peter@gmail.com*

Полибензимидазолы (ПБИ) представляют собой класс термостойких гетероциклических полимеров, которые находят применение в различных отраслях науки и техники. Они обладают выдающейся термостабильностью и химической стойкостью, включая спирты, углеводороды, хлорированные растворители, сероводород, слабые кислоты и основания и многие другие химические вещества. Однако большинство ПБИ наряду с хорошими механическими характеристиками и высокой термостойкостью [1] имеют также высокие температуры плавления/размягчения ($>350^{\circ}\text{C}$), что приводит к существенным энергозатратам при формировании изделий традиционными методами. В последние годы интенсивно развиваются методы 3D принтинга, поскольку позволяют существенно снижать технологические затраты и повышать скорость и точность воспроизведения компьютерных моделей объектов. При этом одной из наиболее привлекательных аддитивных технологий с использованием полимеров является DLP 3D-печать, отличающаяся высочайшей точностью печати и невысокой температурой процесса.

Целью настоящей работы являлась разработка новых фотополимерных композиций (ФПК) на основе функционализованного поли(2,2'-*n*-оксидифенилен)-5,5'-добензимидазола (ОПБИ) и исследование возможности их использования для создания трехмерных структур методом DLP 3D печать.

На первом этапе разработан метод синтеза аллил-функционализированных ОПБИ. Выход по данным ЯМР-спектроскопии близок к количественному. Полученные таким образом ОПБИ способны образовывать сшитые трехмерные структуры в результате УФ-инициируемой тиол-еновой полимеризации. В качестве тиольной компоненты ФПК использовались коммерчески доступный тетра-3-меркаптопропионат пентаэритрита, а также 4,4'-димеркаптодифениловый эфир и бис-(2-меркаптометил)бензимидазолы. Наряду с еновым и тиольным компонентами в состав ФПК входят также фотоинициатор Irgacure 819, 4-нитрофенол, выполняющий роль УФ-абсорбера, и растворитель – N-метил-2-пирролидон. Используя DLP 3D-принтер (фирмы Kelant, модель D100-3D) оптимизирован состав ФПК, позволяющий достичь высокой степени конверсии тиольных групп, что позволяет получать объекты заданной архитектоники с низкой степенью усадки. Полученные таким образом объекты по комплексу эксплуатационных характеристик (термостойкость, механические свойства и др.) практически идентичны с объектами, выполненными традиционными методами изготовления полимерных изделий литьем или прессованием.

Литература

1. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб: Профессия, 2006. 623 с.

ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ

Низамов А.А., Давлетбаева И.М., Баймуратова* Г.Р., Юдина* А.В., Ярмоленко* О.В., Сазонов О.О.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань. Email: nizamov564@mail.ru

**Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

Основным направлением усовершенствования литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является замена жидкого электролита на полимерный электролит (ПЭ). Использование ПЭ в ЛИА дает возможность устранить проблемы, возникающие при использовании жидких электролитов. Поэтому создание ПЭ с высоким комплексом свойств является в настоящее время актуальной задачей для исследователей, занимающихся получением подобных материалов.

Для осуществления переноса ионов лития в полимерной матрице в составе основной или боковой цепи полимера должны содержаться гетероатомы с высокой электронной плотностью, которые несут на себе частичный отрицательный заряд и могут координировать ионы лития. Важным условием является соблюдение периодичности расположения гетероатомов в цепи полимера, способствующей быстрому транспорту ионов лития. Перспективным здесь является новое направление, связанное с синтезом и исследованием сверхразветвленных полимеров в качестве полимерных электролитов.

В настоящей работе были исследованы полиуретановые иономеры, получаемых с использованием разветвленных аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты [1] в качестве матрицы для получения гель-полимерных электролитов.

Для определения надмолекулярной структуры получаемых полимеров были проведены измерения температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь. По полученным результатам установлено, что возможность быстрого переноса ионов лития с одного координированного

звена на другое в исследуемых полиуретанах связана с выделением полиоксипропиленовой составляющей в отдельную микрофазу и формированием ионогенных кластерных структур. Также показано, что одним из факторов влияния на свободный объем и микрофазовое разделение изучаемых полимеров явились природа используемых для синтеза ПУ изоцианатов и их содержание.

По данным импедансной спектроскопии был определен оптимальный состав полимерной пленки, проводимость которого при температуре 20 °С и активированный в 1М растворе LiBF₄ в γ -бутиролактоне при температуре 40 °С, достигает значения $\sim 10^{-3}$ См/см, что сопоставимо с ионной проводимостью жидких электролитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-19-00136.

Литература

1. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // RSC Adv. 2019, №9, P.18599-18608.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ АМИНОЭФИРОВ *ОРТО*-ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Сазонов О.О., Коробкина А.А., Латул А.В., Сидорова М.И., Давлетбаева И.М.
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г.Казань, Россия. E-mail: sazonov.oleg1995@yandex.ru

Полиуретаны, как правило, являются термически стабильными материалами. На термическое поведение полиуретанов оказывает влияние химическая структура олигодиолов и диизоцианатов, используемых для их синтеза [1]. Полиуретановые иономеры (ПУИ) являются особым типом ПУ и содержат менее 15 мол. % ионных групп в своих основных цепях. Эти ионные группы могут быть анионами (ПУ-аниономеры), катионами (ПУ-катиономеры) или Цвиттер-ионами (ПУ-Цвиттер-иономеры). ПУИ могут быть синтезированы различными способами, такими как конденсация иономерной природы диолов с диизоцианатами или пост-ионизация полиуретанов [2].

На основе триэтаноламина, *орто*-фосфорной кислоты (ОФК) и полиоксипропиленгликоля (ППГ) синтезированы разветвленные аминоэфиры *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК), где центром ветвления является третичный аммоний, а функции последующих центров ветвления выполняют фосфаты (рисунок 1) [3].

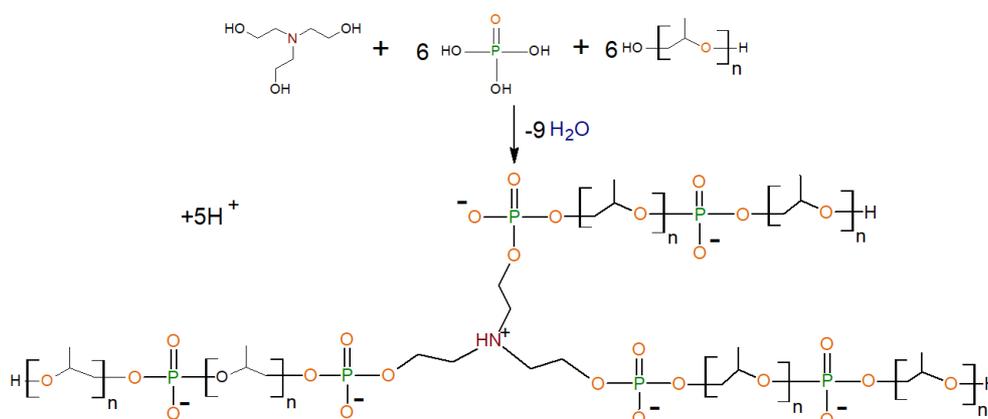


Рисунок 1. Схема синтеза АЭФК.

Особенностью химического строения полученных соединений является существование в их структуре разделенных в пространстве ионных пар. При

использовании триэтиламина (ТЭЛА) этерификация ОФК протекает практически полностью с образованием полифосфатов, доля которых в эфирах ОФК (ЭФК) растет по мере увеличения относительного мольного содержания ОФК в реакционной системе. (рисунок 2)

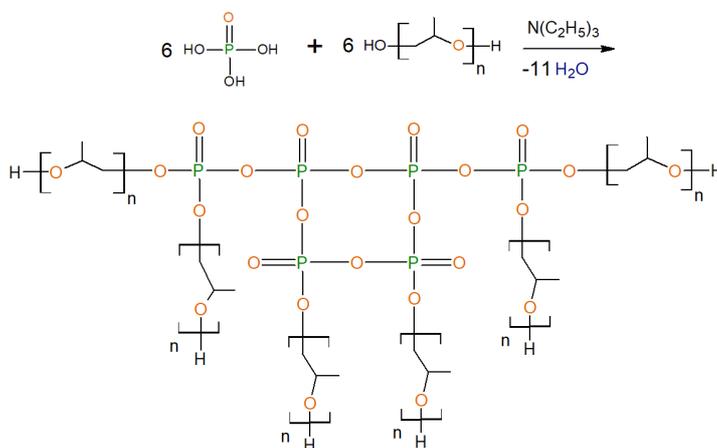


Рисунок 2. Схема синтеза ЭФК.

ЭФК-ПУ проявляют более высокую термостойкость в среде азота в сравнении с иономерным АЭФК-ПУ. Напротив, в отличие от АЭФК-ПУ, температура начала термоокислительной деструкции для ЭФК-ПУ с увеличением содержания полифосфатов заметно падает. Показано, что полиуретановые иомеры, полученные с использованием фосфолипидов проявляют более низкую термическую стабильность в сравнении с АЭФК-ПУ. Установлено, что присутствие ионогенных групп в АЭФК-ПУ, приводят к значительному повышению T_g в сравнении с ЭФК-ПУ, который практически не содержит ионогенных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-19-00136.

Литература

1. Jaudouin O., Robin, J.-J., Lopez-Cuesta J.-M., Perrin D., Imbert C. // Polym Int. 2012. V.61. P.495.
2. Jaisankar S.N., Anandprabu A., Lakshminarayana Y., Radhakrishnan G. // J Mater. Sci. 2000. V.35. P.1065.
3. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // RSC Adv. - 2019, №9. P.18599.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ

Такова Д.Х., Ламашвили Л.С., Хаширова С.Ю.
*Кабардино-Балкарский Государственный Университет им. Х.М. Бербекова,
г.Нальчик, Россия. E-mail:d.tackova@yandex.ru*

Полифениленсульфид (ПФС) является перспективным высокотемпературным конструкционным термопластом, обладающим высокими показателями свойств теплостойкости, жесткости, ударопрочности, гидролизо-химической стойкости, технологичности, формостабильности, высокой адгезии к большому количеству материалов [1].

Ароматические полифениленсульфиды получают путем электрофильного присоединения серы или ее галогенидов к ароматическим соединениям, гомополиконденсацией *n*-галогентиофенолятов или взаимодействием ароматических дигалогенидов с серой и карбонатом натрия. В промышленности поли-*n*-фениленсульфид получают с 1968 года поликонденсацией в *N*-метипирролидоне *n*-дихлорбензола. Но основной выход целевого продукта, полученного по классической методике, не превышает 50% из-за протекания побочных реакций. Синтезированные нами порошки ПФС представляют собой вещества светло-серого цвета, нерастворимые в органических растворителях при нормальных условиях [2].

Общеизвестно, что на термостабильность полимеров негативное влияние оказывают технологические примеси, остатки растворителя, катализаторов, непрореагировавших мономеров и продукты их превращения. Особенно это критично для высокотермостойких полимеров, в т. ч. термопластичных, имеющих очень узкий интервал температур переработки и начала деструкции.

Термогравиметрический анализ (ТГА) полимерных материалов позволяет прогнозировать их поведение при действии соответствующих температур. Полученный нами ПФС стабилен до 300 °С, интенсивная потеря массы происходит при 398 °С, а температура 620 °С дает коксовый остаток 5 %. Как

показал ТГА синтезированного полимера, в процессе термического воздействия, подвергается значительным изменениям (рис.1).

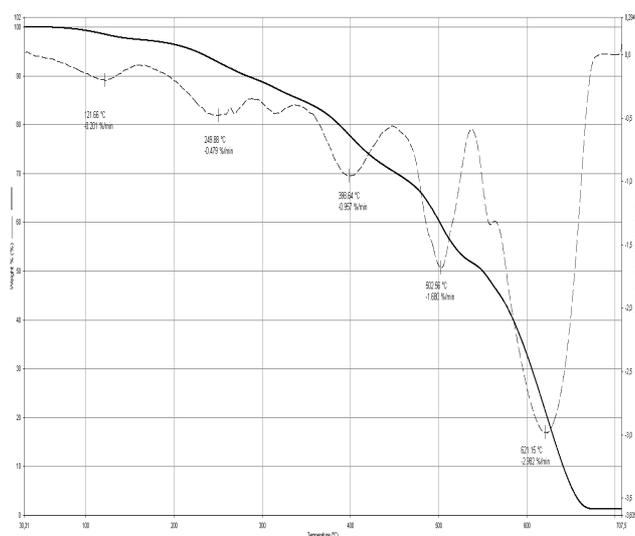


Рисунок.1 ТГА полифениленсульфида

В работе высокотемпературным способом получен ПФС, содержащий низкомолекулярные фракции, которые и влияют на термостойкость полимера. Проведенные исследования показали, что высокая термическая и термоокислительная устойчивость композиций ПФС может быть эффективно достигнута за счет комплексного подхода.

Литература

1. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М., 1978. 418 с.
2. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А.Михайлин. – СПб.: Профессия, 2006. 624с.

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ АМФИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КРЕМНЕЗЕМА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА

Файзулина З.З., Давлетбаева И.М., Низамов А.А., Измайлов С.Р.,
Мухаматгалиева А.И., Демин Д.А.,
*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия. E-mail: davletbaeva09@mail.ru*

Интерес исследователей к композициям на основе полиорганосилоксанов обусловлен их специфическим строением и уникальными свойствами [1]. Перспективными с точки зрения активного воздействия на полидиметилсилоксаны являются ассоциированные в олигомерной среде амфифильные производные кремнезема (ASiP) [2-3]. Благодаря термодинамической несовместимости олигомерных ответвлений гидрофильной и гидрофобной природы по поверхности кремнезема располагаются по двум сторонам частиц (рис. 1).

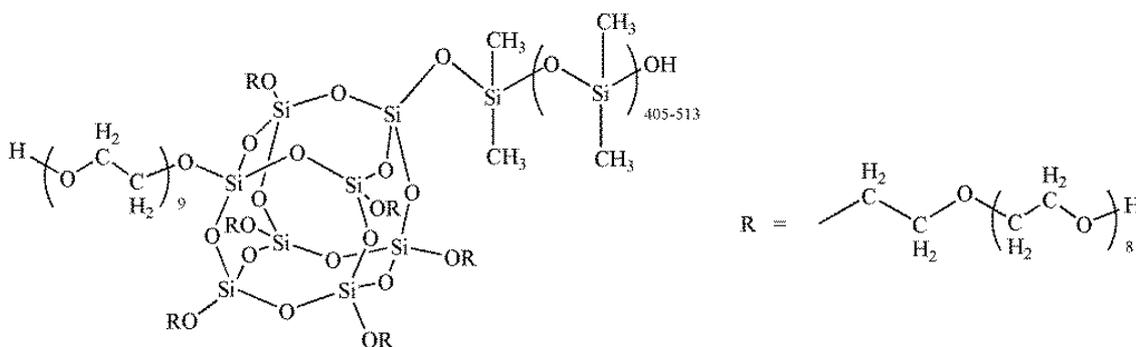


Рисунок 1. Схематическое изображение ASiP

Оказалось, что ASiP проявляют свойства промоторов каталитической полимеризации октаметилциклотетрасилоксана (D_4) по анионному механизму, а активация катализатора наблюдается при очень низком его содержании. Были проанализированы закономерности изменения приведенной вязкости получаемых модифицированных полидиметилсилоксанов. Установлено, что с увеличением гидрофобного компонента в составе ASiP, значения приведенной вязкости полидиметилсилоксанов возрастают. При использовании ASiP в качестве модификатора образующихся полидиметилсилоксанов (ПДМС), до

содержания 6 мас.% СКТН в составе ASiP, модификация ПДМС не оказывает влияния на их реологические характеристики. Начиная с 10 мас.% содержания СКТН в составе ASiP, приведенная вязкость получаемого полидиметилсилоксана заметно возрастает. Такое наблюдаемое явление обусловлено усилением межмолекулярных взаимодействий между образующимися полидиметилсилоксанами и ASiP.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-03-00280).

Литература

1. S. Sheiko, B.S. Sumerlin, K. Matyjaszewski. Progress in Polymer Science. 2008. Vol.33. P.759-785; S.S. Sheiko, S.A. Prokhorova, K.L. Beers, K. Matyjaszewski, I.I. Potemkin, A.R. Khokhlov, M. Möller. Macromolecules. 2001. Vol.34. P.8354-8360.
2. R. S. Davletbaev, I. I. Zaripov, Z. Z. Faizulina, I. M. Davletbaeva, D. S. Domrachova, A. M. Gumerov. RSC Advances. 2019. Vol. 9. P.21233-21242.
3. Давлетбаев Р.С., Гумерова О.Р., Давлетбаева И.М. Бутлеровские сообщения. 2013. Vol. 35.(9). P. 121-124.

СИНТЕЗ МАСЛОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИАМИДА

Шекаева А.Р., Спиридонова Р.Р.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия. E-mail: alishek98@mail.ru

В настоящее время производство пластмасс, в том числе поликапроамида, превышает объемы производства традиционных материалов таких, как стекло, керамика, сталь и другие. Причиной этого являются высокие прочностные, фрикционные и эксплуатационные характеристики поликапроамида. Развитие современной техники требует создания поликапроамида с повышенными свойствами.

Полиамид широко используется в качестве фрикционного и антифрикционного материала в узлах трения при низких механических нагрузках, для чего его свойства регулируют путем введения в композицию специальных добавок.

Веществами, способными одновременно быть пластификаторами для полиамида и образовывать на поверхностях трения полимер-металл смазочные пленки, являются высшие жирные кислоты (олеиновая, стеариновая), масла, их содержащие (хлопковое, касторовое), а также спирты, эфиры и другие соединения, имеющие дифильное строение (полярная группа и длинная углеродная цепь). С одной стороны, они придают полимерам пластичность и эластичность, а с другой – реализуют эффект самосмазывания.

Одним из основных способов получения поликапроамида является анионная полимеризация ϵ -капролактама, которая позволяет избегать дополнительной стадии переработки полимера и открывает возможность формования изделий из полиамида с помощью RIM-процесса. Развитие анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама представляет большой интерес. Однако анионная полимеризация является чувствительной к различным примесям, которые способны не просто замедлить процесс, а полностью прекратить его. Данный факт осложняет возможность

использования на стадии синтеза поликапроамида модификаторов. Поэтому необходимо тщательно выбирать модифицирующий агент, который позволит улучшить свойства поликапроамида и одновременно с этим не окажет негативного влияния на процесс анионной полимеризации ϵ -капролактама.

Целью данной работы являлось исследование кинетики анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии синтетического масла, произведенного из углеводородной составляющей природного газа.

Проведение предварительных экспериментов по синтезу полиамида в присутствии масла показало, что активированная анионная полимеризация ϵ -капролактама протекает с высокой скоростью с образованием в течение нескольких минут твердого кристаллического полимера.

На рисунке 1 приведены кинетические кривые анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама, полученные при различных концентрациях масла. Видно, что характер кривых зависит от концентрации масла.

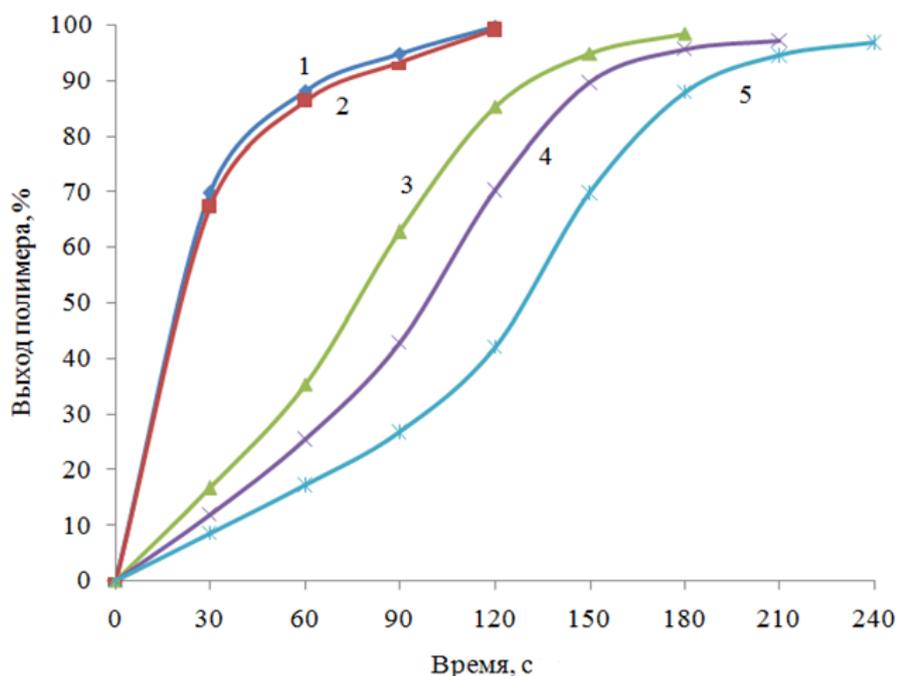


Рисунок 1. Кинетические кривые анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии различных концентраций масла:

1 – контрольный образец, 2 – 1 масс.%, 3 – 3 масс.%, 4 – 5 масс.%, 5 – 7 масс.%

Для контрольного образца, а также для образца, содержащего 1 масс.% масла, кривая скорости имеет 2 участка. При этом выделить стадию

инициирования и стадию роста полимерной цепи не представляется возможным. Полимеризация начинается с максимальной скоростью, которая затем с ростом конверсии уменьшается. Подобная ситуация может быть объяснена переходом реакции полимеризации из кинетической в диффузионную область. В данном случае, по всей вероятности, на глубоких стадиях превращения (0,7-0,8) из-за повышения вязкости в аморфной части полимера реакция роста цепей лимитируется, что связано, в первую очередь, с уменьшением подвижности ионов, а, следовательно, и скорость процесса уменьшается. Введение 1 масс.% масла скорость процесса незначительно уменьшается на обоих участках, продолжительность первой стадии при этом не изменяется.

Увеличение концентрации масла до 3 масс.% и выше приводит к снижению скорости процесса анионной полимеризации ϵ -капролактама на стадии инициирования, при этом продолжительность данной стадии увеличивается (рисунок 1). С увеличением содержания масла в реакционной смеси скорость процесса на стадии роста цепи увеличивается, продолжительность при этом не изменяется.

Таким образом, изучена кинетика процесса анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии масла. Установлено, что концентрация масла влияет на скорость анионной полимеризации ϵ -капролактама как на стадии инициирования, так и на стадии роста полимерной цепи. С увеличением концентрации масла в реакционной массе скорость процесса на стадии инициирования уменьшается, а на стадии роста цепи, напротив, увеличивается.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЫЛЫ-ОЙСКОЙ НЕФТЕБИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА

Абдикаримов М.Н., Тургумбаева Р.Х., Узакова А.Б., Абдигаппарова Г.Г.
*Казахский Национальный педагогический университет имени Абая
(КазНПУ), г.Алматы, Казахстан.
E-mail: gulnaz.abdigapbarova.21@gmail.com*

Инфракрасно-спектроскопические исследования проводились на спектрометре производства компании BURGER. Поглощение спектров было получено на автоматическом спектрометре Nicolet-FT-IR в тонком слое пластины из КВг в зоне поглощения $200-4000 \text{ см}^{-1}$.

Для анализа методом спектроскопии использовали битумы, выделенные на аппарате Сокслета. Нефтяные битумные породы состоят из органических и минеральных частиц. При использовании этого метода в процессе работы степень разделения деталей была доведена до высокого уровня. В результате была выделена вязкая масса – битум от темно-коричневого до черного цвета. Рис. 1.



Рисунок 1. Отделенный битум

Битум, выделенные водно-щелочным методом использовали для получения различных композиционных материалов.

ИК-спектроскопически анализировали битум мунайбитумной породы выделенный из нефтебитумной породы. Рис.2

На ИК-спектре обнаружены следующие пики :

3403,66 см^{-1} – спирт, фенол

2924,21 см^{-1} - карбоновая кислота

2867,93 см^{-1} – карбоновая кислота

2361,75 см^{-1} – фосфорорганические соединения

2337,29 см^{-1} -фосфорорганические соединения

1647,54 см^{-1} -алкен

1456,94 см^{-1} - алкан

1375,76 см^{-1} - алкан

1030,93 см^{-1} -фторорганические соединения

912,00 см^{-1} -алкен

776,98 см^{-1} -алкен

693,97 см^{-1} - арен

669,54 см^{-1} - алкин

658,69 см^{-1} - алкин

648,15 см^{-1} - алкин

633,65 см^{-1} – алкин

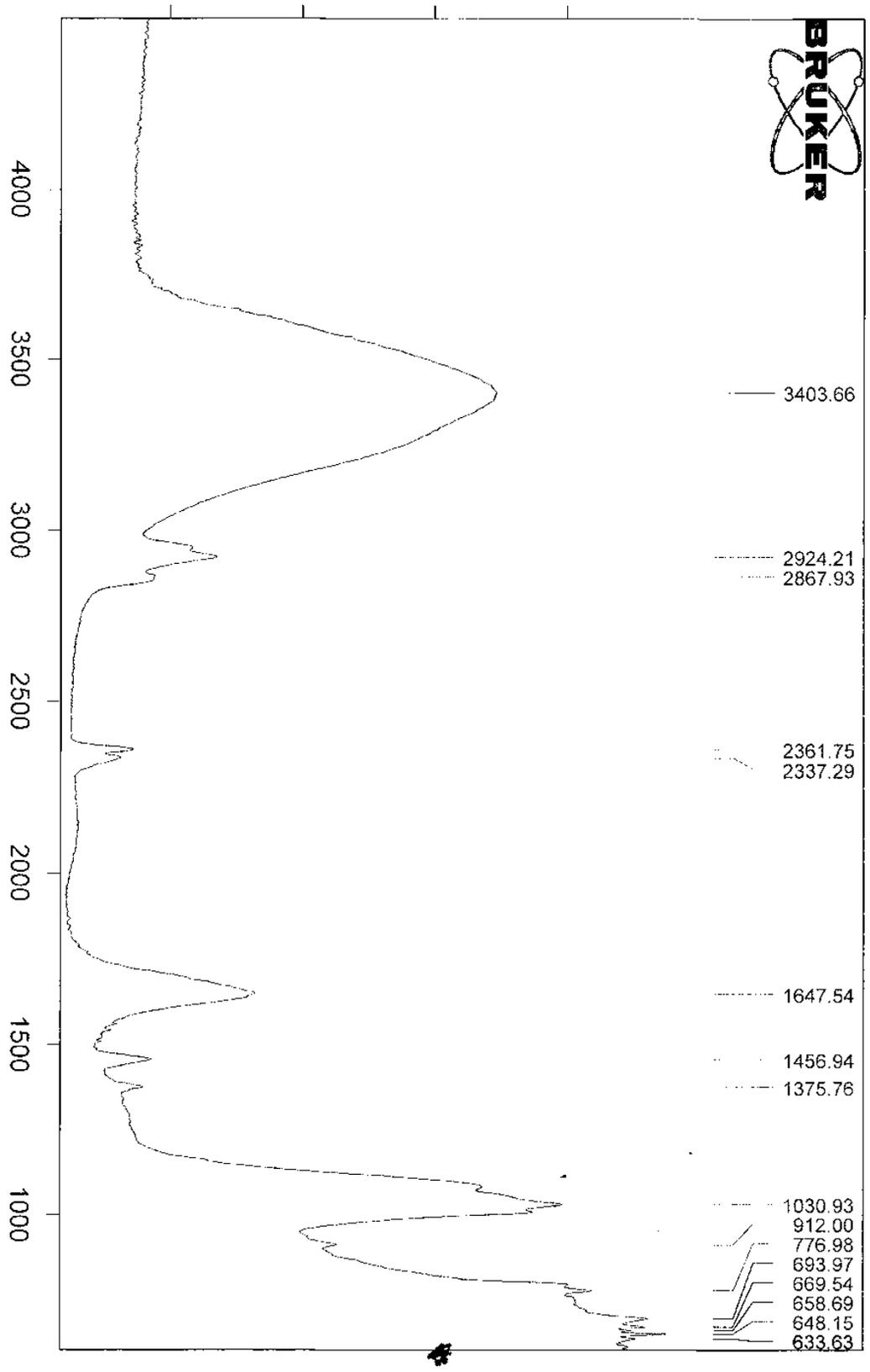


Рисунок 2. ИК-спектр Жылы -Ой нефтяной битумной породы

ВЛИЯНИЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА

Мустакимов Р.А., Базунова М.В.
*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия,
e-mail: robmust@mail.ru*

Известно, что механические характеристики полимеров считаются одними из важнейших эксплуатационных показателей в любой области их применения. Прочностные свойства обусловлены особенностями их надмолекулярной структуры, которую возможно регулировать.

В работе используются полимерные комплексы (ПК) неионогенного поли-N-винилпирролидона (ПВП) и полисахарида сукцинамида хитозана (СХТЗ). За счет кооперативных взаимодействий, полимеры образуют надмолекулярный водорастворимый комплекс. Так как физико-механические свойства полимерных комплексов отличаются от свойств индивидуальных полимеров, важно оценить, каким образом состав ПК влияет на деформационно-прочностные характеристики пленочного материала на его основе.

Целью настоящей работы является исследование влияния ПВП на прочностные свойства (модуля упругости и твердости по шкалам Виккерса) пленок СХТЗ.

Приготовление пленок осуществляли методом полива раствора СХТЗ или ПК ПВП-СХТЗ (с концентрациями полимеров 1, 2 и 3% масс.) в чашку Петри ($d = 100$ мм). Анализ поверхности полученных пленок проводили на динамическом микротвердомере DUH-211S (Shimadzu, Япония). Максимальная сила индентирования (F_{\max}) составляла около 10 мН. Глубина проникновения индентора Виккерса составляла 5 мкм, время нагрузки - разгрузки равнялось 5 с. со скоростью нагружения 1.0 мН/с. Результаты индентирования представляют собой среднее арифметическое измерений различных областей поверхности образца. Таблица 1.

Таблица 1. Значения прочностных характеристик образцов.

СХТЗ				
C(СХТЗ), % масс.	F _{max}	H _{it} (МПа)	E _{it} (МПа)	HV*
1	10,140	14,626	110,320	1,382
2	10,160	12,520	169,800	1,183
3	10,080	5,924	22,807	0,598
ПК СХТЗ-ПВП				
C(СХТЗ)=C(ПВП), % масс	F _{max}	H _{it} (МПа)	E _{it} (МПа)	HV*
1	10,030	2,575	15,086	0,244
2	10,080	3,543	20,010	0,335
3	10,040	5,098	22,544	0,410

Видно, что для пленок ПК значения твердости индентирования H_{it}, модуля упругости E_{it} и твердости по Виккерсу HV* в несколько раз ниже по сравнению с пленочными материалами СХТЗ. Это может быть связано с наличием в цепях СХТЗ полярных групп, обуславливающих сильное межмолекулярное взаимодействие, которое приводит к образованию сравнительно жестких надмолекулярных структурных элементов. Поэтому такие пленки обладают большей твердостью и жесткостью. В случае ПК за счет аморфности ПВП и кооперативного связывания полимеров количество полярных фрагментов уменьшается и, как следствие, происходит снижение прочностных характеристик. Также полученные результаты свидетельствуют о том, для полимерного комплекса имеет место увеличение пластичности пленочного материала, так как наблюдается уменьшение модулей упругости с добавлением ПВП.

Таким образом, были получены данные о влиянии добавки ПВП к СХТЗ. Выявлено, что пленочные материалы с добавкой неионогенного полимера обладают меньшими значениями прочностных характеристик и повышенной пластичностью по сравнению с пленками чистого полисахарида СХТЗ.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОТРЫВА
ВОДОРОДА ОТ МОНОМЕРА N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА

Ахметшина А.И., Гарифзянова Г.Г., Герасимов А.В.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический
университет», г. Казань, Россия
E-mail: garifz@kstu.ru

Известно, что N-изопропилакриламид (ИППА) является мономером, обладающим подвижным атомом водорода.

В работе [1] отмечено, что в коммерческом мономере ИППА могут присутствовать примеси до 25%, поэтому его перекристаллизовывали из гексана. Проведение полимеризации ИППА под действием пероксида бензоила показало, что продукт является неоднородным. В УФ спектре наблюдается полоса поглощения 212 нм, которая, как считают авторы статьи [1], связана с поглощением концевых связей по реакции:



Нами было проведено квантово-химическое моделирование реакции отрыва атома водорода от атома азота в ИППА с участием метильного радикала. Методом B3LYP с базисом 6-311++G(d,p) была рассчитана энтальпия данной реакции $\Delta H_p = -28,4$ кДж/моль и энергия Гиббса реакции $\Delta G_p = -28,2$ кДж/моль.

Расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian 09. Метод «мягкого» сканирования был использован для построения поверхности потенциальной энергии по связи N-H в ИППА. На полученном графике сканирования найдена точка перехода атома водорода к атому кислорода в молекуле ИППА. Далее при сканировании наблюдалось образование ОН-группы и дальнейший её отрыв от молекулы ИППА. Известно, что значения энергии, полученные при сканировании длин связей, могут быть завышены, поэтому был осуществлен поиск переходного состояния с использованием полученных внутренних координат при сканировании.

Было найдено переходное состояние для внутримолекулярного водородного перехода в ИППА от атома азота к атому кислорода с образованием (Е)-N-изопропилакриламида. Геометрические параметры найденного переходного состояния (ПС) в мономере N-изопропилакрил-амида представлены на рис.1. Длины химических связей указаны на рисунках в ангстремах, а углы в градусах. Энтальпия активации такого перехода равна 160,1 кДж/моль.

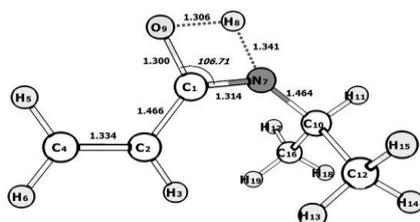


Рисунок 1. Геометрические параметры ПС в мономере N-изопропилакриламида

На рис. 2 представлены геометрические параметры в молекуле (Е)-N-изопропилакриламида. Двугранный угол $\angle \text{HOCN}$ имеет значение 0° . Данная структура на 52,5 кДж/моль менее энергетически выгодна, чем структура ИППА по данным метода B3LYP/6-311++G(d,p).

Полученные данные моделирования показывают, что образование (Е)-N-изопропилакриламида в газообразном состоянии энергетически не выгодно.

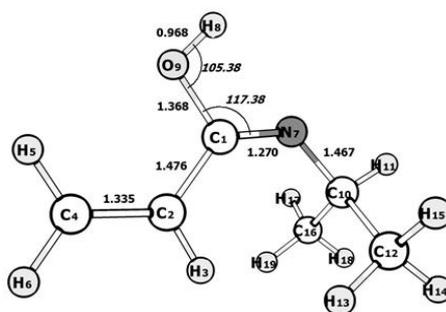


Рисунок 2. Геометрические параметры в молекуле (Е)-N-изопропилакриламида

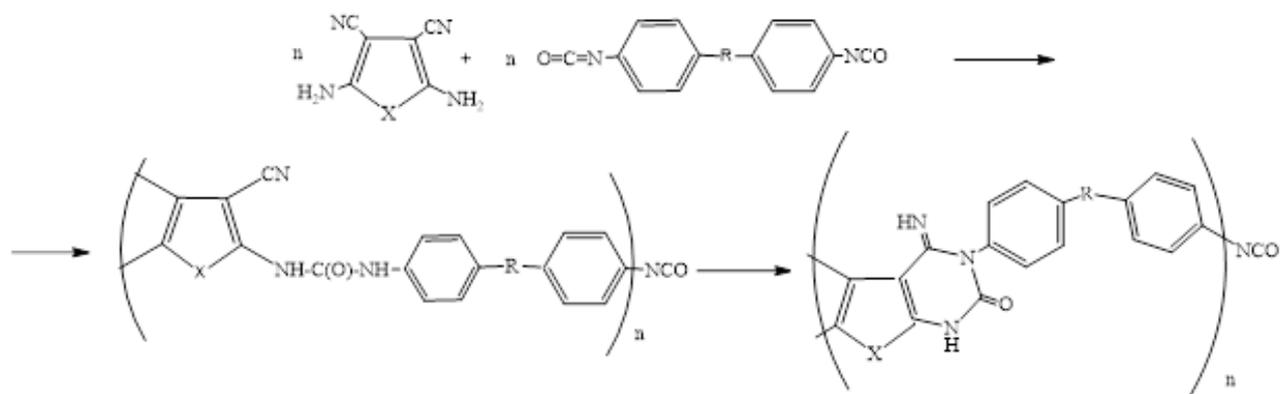
Литература

1. Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2008. Т50. №3, с.446-455

ПОЛИИМИНОХИНАЗОЛОНЫ – НОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Егоров П.А., Насакин О.Е., Васильева С.Ю., Еремкин А.В., Лялин Г.С.
 ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова»,
 г. Чебоксары, Россия
 E-mail: ecoran21@inbox.ru

В связи с бурным развитием авангардных отраслей технологий возрастает потребность в высокотемпературных полимерных материалах. На кафедре органической и фармацевтической химии ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н.Ульянова» разработаны синтетические и полупромышленные подходы к ароматическим и гетероциклическим производным (мономерам), содержащим в своем составе симметричные енаминонитрильные фрагменты. Исходными соединениями мономерами для вышеуказанного: изатин, 1,1,2,2-тетрацианоэтан, малононитрил, серо- (селено-)водород, сера, формальдегид. Выходы мономеров 82-95%. Реакции с промышленными ароматическими диизоцианатами идут в две стадии (образование ароматических полимочевин и внутримолекулярная циклизация в целевые мономеры) без растворителей при повышенной температуре и, что очень важно, без растворителей и выделения легколетучих компонентов. Полимеры на их основе характеризуются прекрасной адгезией к различным материалам (металлам, керамики и т.д.) не разлагаются при температурах выше 300°C.



где X: S, Se; R: CH₂.

ВОДОРОДЗАМЕСТИТЕЛЬНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИЭФИРОВ ФТОРОМ. ОБЗОРНОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Зайцева А.С.* , Дурбаева С.К.* , Белов Н.А.* , Пашкевич Д.С.**

* *ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия*

** *ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: asz36@tpu.ru, samal_durbaeva96@mail.ru

Перфторированные полиэферы (ПФПЭ) находят широкое применение в современной промышленности в качестве масел, смазок, модификаторов трущихся поверхностей и т.д. [1,2]. Уникальные свойства этих веществ – высокая химическая (не взаимодействуют с кислотами, щелочами т.д.) и термическая (практически не деградируют при температуре до 350 °С) стабильности, низкая температура потери текучести (до минус 100 °С), низкое давление паров и др. – делают их незаменимыми в авиационно-космической технике, в условиях Крайнего Севера и других областях.

Основным промышленным методом получения ПФПЭ в настоящее время является окислительная олигомеризация тетрафторэтилена и гексафторпропилена. Однако, в этих процессах в структуре ПФПЭ образуется значительное количество пероксидных звеньев, что делает эти процессы не безопасными.

Другой метод получения фторированных полиэфиров – водородзаместительное фторирование полиэфиров фтором. В этом направлении проведены исследования, которые позволяют предположить, что возможно освоение этого способа на промышленном уровне. Значительный вклад в исследования по получению фторированных полиэфиров внес Д.Р. Лагоу, в его работах описана методика фторирования при комнатной температуре твердых полимеров и жидких в криогенных условиях.

Например, фторирование твёрдого полиэтиленоксида (ПЭГ) со средним размером частиц 0.1 мм и молекулярной массой 4 000 000 проводили в

трубчатом реакторе с повышением расхода фторирующей смеси и концентрации фтора в смеси (от 20 до 100 об.%) в диапазоне температур 20-110°C в течение 7 суток. В результате получали фторированный полиэфир общей формулы $R_f(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n\text{OR}_f$, где $R_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$, с выходом 57 % [1]. Молекулярный вес наиболее высоко кипящей фракции составил около 1000, т.е. протекало не только водородзаместительное фторирование, но и фторирование полимерной цепи.

Фторированию элементарным фтором подвергали также моноглим $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ и диглим $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3$ в жидкой фазе при температуре -78 °C [2]. Были получены фторированные эфиры общей формулы $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_3$, $n = 1,2$. Выход фторированного эфира составил около 85 %, т.е. степень деструктивного фторирования была не высока.

Ещё один метод, благодаря которому можно провести недеструктивное водородзаместительное фторирование полиэфиров, – жидкофазное фторирование. Данный процесс проводили в барботажном реакторе, либо в реакторе с мешалкой, в качестве жидкой фазы использовали пергалогенированные жидкости (пекторуглеродные, пергалогенированные хлорфторэфиры). Фторировали ПЭГ молекулярной массой 1000 и получали полиэфир со структурной формулой $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_3$ и средней молекулярной массой 2500 а.е.м., выход составлял 81 % [3]. Недостатком использования хлорсодержащей жидкой фазы является то, что хлор может вытесняться фтором из молекулы растворителя, в том числе, с образованием фторидов хлора, обладающих гораздо более высокой реакционной способностью, чем фтор. Также в качестве жидкой фазы возможно использование жидкого диоксида углерода. В среде жидкого диоксида углерода фторировали ПЭГ и получили фторированные полиэфиры общей формулы $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_3$ [4]. Недостатком этого метода является то, что процесс нужно проводить при высоком давлении, чтобы диоксид углерода оставался жидким. Кроме того, возможно взаимодействие диоксида углерода со фтором с образованием дифторида-оксида углерода.

Более современные работы [5] показали, что в качестве жидкой фазы перспективнее использовать устойчивые к фтору перфторированные соединения, например, перфтордекалин. Растворимость фтора в перфтордекалине достаточно высока – порядка $3-4 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{МПа}^{-1}$ в интервале температуры 20-100 °С и реакцию фторирования можно проводить в жидкой фазе. Это значит, что выделяющееся тепло поглощается средой, имеющей гораздо более высокую удельную теплоёмкость, чем газ или порошок полимера, а также за счет интенсивного перемешивания происходит передача тепла от зоны реакции к стенке реактора. В среде перфтордекалина успешно проведено водород заместительное не деструктивное фторирование полифениленоксида [6].

Таким образом, можно сделать вывод, что фторирование полимеров в среде перфторированной жидкости является перспективным способом получения фторированных полимеров.

*Работа выполнена в рамках проекта **FSWW-2020-0020** при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.*

Литература

1. Gerhardt G.E., Lagow R.J. Synthesis of the Perfluoropoly(ethylene glycol) Ethers by Direct // J. Org. Chem. – 1978. – Vol. 43. – № 23. – P. 4505-4509.
2. Adcock J.L., Lagow R.J. The Synthesis of the Fluorinated Ethers ‘Perfluoroglyme’ and ‘Perfluorodiglyme’ by Direct Fluorination // J. Org. Chem. – 1973. – Vol. 38. – № 20. – P. 3617-3618.
3. Pat. 5753776US. Liquid-phase fluorination. – 19.05.1998. – 23 p.
4. Pat. 6426391 US. Fluorination in liquid or supercritical carbon dioxide. – 0.07.2002. – 9 p.
5. Камбур П.С., Пашкевич Д.С., Алексеев Ю.И., Ямпольский Ю.П., Алентьев А.Ю. Взаимодействие перфторированных жидкостей с фтором в газожидкостном реакторе // ЖПХ. – 2019. – Т.92. – Вып.5. – С. 27.

6. Blinov I.A., Mukhortov D.A., Yampolskii Y.P., Belov N.A., Alentiev A.Y., Chirkov S.V. Direct fluorination of poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide in perfluorinated liquid medium // Journal of Fluorine Chemistry. – 2020. – Vol. 234. – P. 10.

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТООТВЕРЖДАЕМЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Коркунова О. С., Бурдуковский В. Ф., Холхоев Б.Ч
Байкальский институт природопользования СО РАН
г. Улан-Удэ, Россия
E-mail: bounty_ok@mail.ru

Аддитивное производство или 3D-печать – процесс создания трехмерных объектов практически любой геометрической формы на основе цифровой модели. В настоящее время существует ряд технологических подходов 3D-печати, среди которых одним из наиболее перспективных является лазерная стереолитография (СЛА). В основе метода СЛА лежит процесс послойного и избирательного отверждения жидкой фотополимерной смолы в местах подвода лазерного луча в соответствии с заданной программой компьютерной 3D-модели (рис.1).

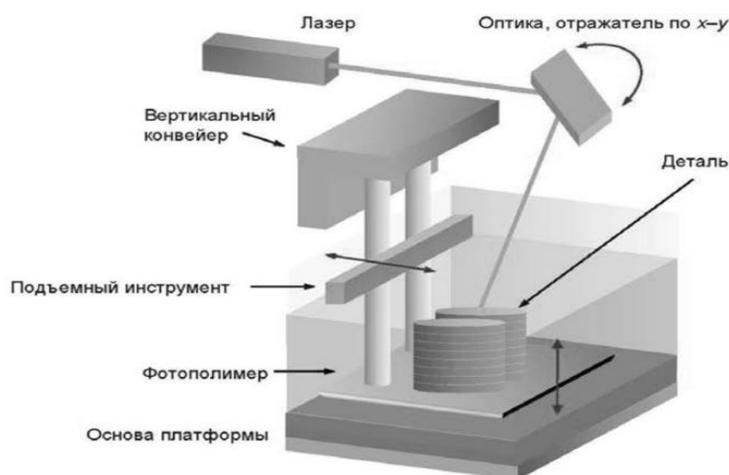


Рисунок 1. Принцип действия стереолитографа

На сегодняшний день, разработанные смолы для СЛА позволяют получать лишь изделия с низкой тепло- и термостойкостью, которые могут использоваться для создания прототипов и макетов изделий, что значительно ограничивает область практического применения СЛА.

Таким образом, целью настоящей работы является разработка фотоотверждаемых смол для получения изделий методом СЛА, сочетающих

повышенную тепло- и термостойкость с заданными механическими, электрофизическими и другими свойствами.

В работе показана возможность получения фотоотверждаемых смол, представляющих собой трехкомпонентные системы, состоящие из растворителя диметилакриламида, фотоинициатора и олиго- и полиамидов с реакционно-способными кратными связями. В качестве последних впервые использованы поли- N,N' -(m -фенилен)изофталамид с N -аллильными группами и олигомерные ароматические амиды с концевыми акриламидными группами (диакриламид 4,4'-диаминодифенилоксид и 4,4'-диакриламид дифенилфталид). Аллилфункционализованные производные полиамидов получали действием на соответствующий полиамид аллилбромидом в присутствии сильного основания - NaN , степень функционализации достигала 90%. Олигоамиды с концевыми акриламидными группами синтезировали с высокими выходами взаимодействием избытка диамина с производными дикарбоновых кислот и далее ацилировали концевые аминогруппы акрилоилхлоридом.

На основе полученных фотоотверждаемых смол, были получены высокоточные трехмерные изделия методом СЛА (рис.2). Установлены технологические параметры 3D-печати на основе полученных смол, а также, отработаны подходы к контролируемому изменению механических и термических свойств готовых изделий за счет варьирования состава фотоотверждаемых смол и режима печати. ТГА было установлено, что температура начала деструкции изделий составляет 300-400 °С, что свидетельствует об их высокой термостойкости.



Рисунок 2. Примеры тестовых трехмерных изделий

Таким образом, показана возможность получения новых фотоотверждаемых смол на основе ароматических олиго- и полиамидов, которые могут быть использованы в СЛА для создания высокоточных термостабильных изделий, широко используемых в различных областях промышленности.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбционных свойств новой
ИОНОобменной смолы на основе
ПОЛИМЕТАКРИЛОИЛКРОТОНИЛИДЕНИМИНА

Мамажонов Б.М., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т.

*Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии
п/о Шуробазар, Узбекистан, Ташкентский район
E-mail:hasan74@mail.ru*

Ионообменные смолы широко используются для селективного удаления отходов на атомных станциях, в аналитической химии, гидрометаллургии, разделении радиоизотопов, контроле за загрязнением металлов и очистке воды [1].

Качество воды, получаемой с помощью ионообменного процесса, подобно деионизированной воде и является приоритетным для всех промышленных целей, особенно для котлов, теплообменников, фармацевтической промышленности. Синтетические смолы, полученные из гидроксильных и аминоксоединений, привлекают внимание исследователей из-за их универсального использования в качестве ионообменников и термостабилизаторов.

Полиметакрилоилкротонилиденимин (ПМКИ) получали сшивающей полимеризацией, как показано на схеме. Мономер получали в результате реакции метилметакрилата и кротонилиденимина при температуре 30 °С, время реакции – 48 ч. Методика полимеризации: смесь мономера, МКИ и бензоилпероксида с молярным соотношением 100:1 (31,9 г : 0,84 г) перемешивали при 70 °С в течение 3 ч. Полученный полимер трижды промывали дистиллированной водой для удаления избытка мономеров и сушили перед любой другой химической обработкой. При масштабировании эксперимента и сохранении соотношения реагентов (3,2 кг : 1 кг), необходимо увеличение температуры реакции до 80 °С для обеспечения полной полимеризации.

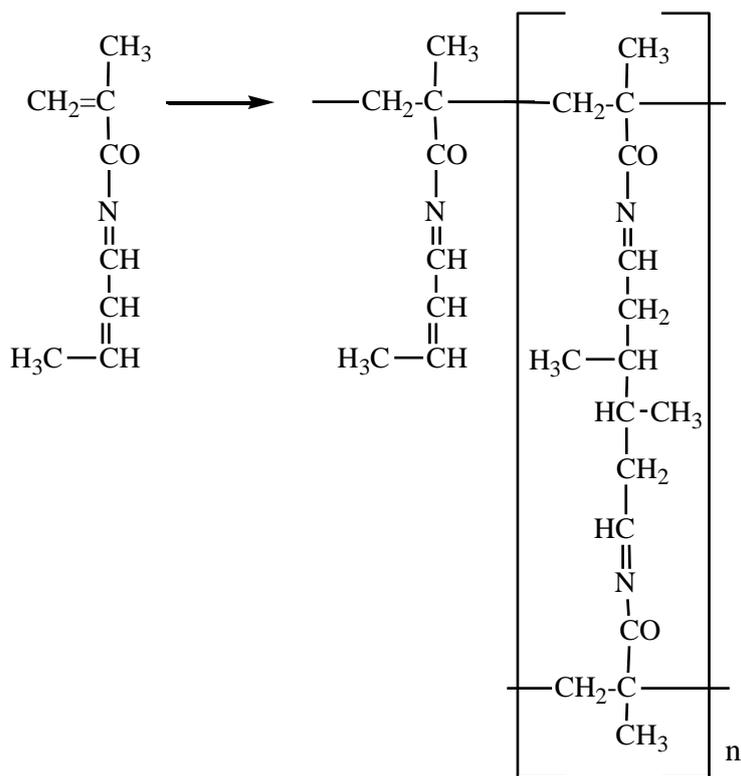
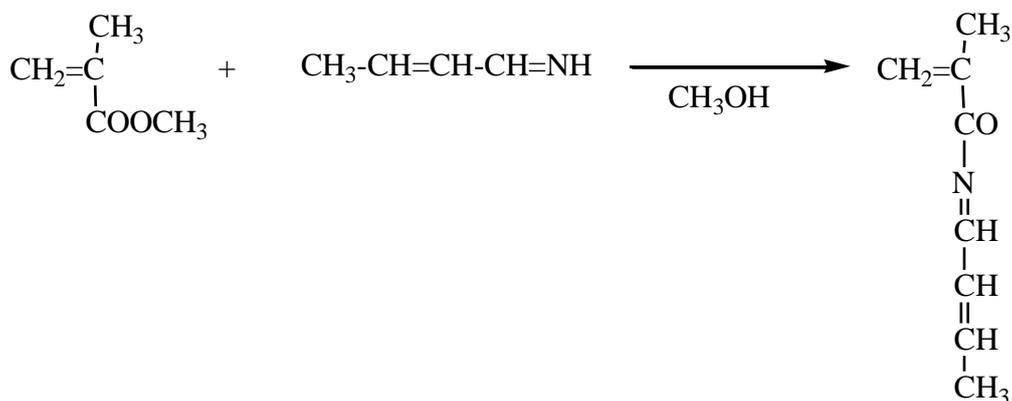


Схема. Процесс полимеризации полиметакрилоилкротонилиденимина (ПМКИ)

Таблица. Инфракрасные полосы растяжения C=O в смоле до и после адсорбции

Смола и ионы металла	ПМКИ	Cu(II)	Zn(II)	Co(II)	Pb(II)
Асимметричные колебания (см ⁻¹)	1651	1589	1612	1621	1639
Симметричные колебания (см ⁻¹)	1400	1400	1400	1400	1400

Для исследования механизма адсорбции были измерены ИК-Фурье спектры для смолы ПМКИ с адсорбированными ионами металлов и без них. Карбонильные (C=O) группы смолы имели две полосы валентных колебаний: асимметричных - около 1650 см⁻¹ и более слабую полосу симметричных колебаний около 1400 см⁻¹. Ковалентные связи образованы атомами N и O и

ионами металлов. Инфракрасные данные показаны в таблице. Полоса карбонильной связи ($C=O$, 1651 см^{-1}) при адсорбции различных ионов металлов смещается в красную зону. Согласно результатам, ион $Cu(II)$ показал самое сильное смещение полосы, что указывает на сильное сродство к карбонильной группе через ковалентную связь. $Pd(II)$ показал самое слабое смещение полосы.

Инфракрасные данные совпали с нисходящими порядками адсорбции 1 г смолы $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+}$ из предыдущих экспериментов.

Нами исследована возможность повторного использования смолы для адсорбции ионов металлов после добавления разбавленного водного раствора соляной кислоты (1%). Ионы Cu^{2+} использовались в качестве примера для проведения эксперимента. Обнаружено, что смолу можно использовать более восьми раз, при этом она имеет одинаковую степень адсорбции.

Литература

1. Connell DW, Birkinshaw C, Dwyer TF. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review// Bioresour Technol. – 2008. – Vol. 99. – №15. – P. 6709–6724.

ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ КЛЕЙ

Минеева Т.А., Бакирова И.Н.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия
E-mail: bakirova-in@mail.ru

Среди широкой гаммы материалов на основе полиуретанов (ПУ) особое место занимают клеи. Их можно использовать для соединения различных материалов: камней, стекла, металла, дерева, керамики и др. ПУ клей характеризуется стойкостью к химическим реагентам, перепадам температур, разнообразным агрессивным воздействиям внешней среды, высоким температурам и влаге. Кроме того, он обеспечивает прочное соединение, отличается устойчивостью к воздействиям плесени и болезнетворных грибков.

В совокупности ценный комплекс эксплуатационных свойств ПУ клеев определяют их конкурентоспособность на рынке полимерных клеевых материалов и востребованность в различных отраслях промышленности.

Целью работы является синтез и исследование клеевых композиций на основе уретановых термопластов (ТПУ).

В качестве ТПУ использовали полимеры, синтезированный на основе олигобутиленадипината (ОБА) молекулярной массы 1900 или олигоокситетраметилэтиленгликоля (ООТМГ) молекулярной массы 1150, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и удлинителя цепи оксиэтилированного дифенилолпропана при мольном соотношении $[NCO]/[OH] = 0,95$. Указанный недостаток изоцианатных групп обеспечивал формирование линейного полимера с концевыми гидроксильными группами. Физико-механические показатели ТПУ приведены в таблице.

Синтезированные ТПУ показали хорошую растворимость в этилацетате и в дальнейшем их растворы были испытаны в качестве гидроксилсодержащего компонента при получении композиций клеевого назначения.

Согласно схеме, представленной на рисунке, клей получали взаимодействием предварительно растворенного в этилацетате ТПУ с полиизоцианатом.

Таблица 1. Физико-механические свойства ТПУ

Свойства	Олигоэфир	
	ООТМГ, M _n ~1150	ОБА, M _n ~1879
Внешний вид	Прозрачный	Прозрачный
Условное напряжение при удлинении: 100%, МПа 300%, МПа	1,7	3,05
	2,8	4,65
Условная прочность при растяжении, МПа	7,4	19,75
Относительное удлинение при разрыве, %	413	550
Твердость по Шору А, усл. ед.	71	76
Эластичность по отскоку, %	23	44

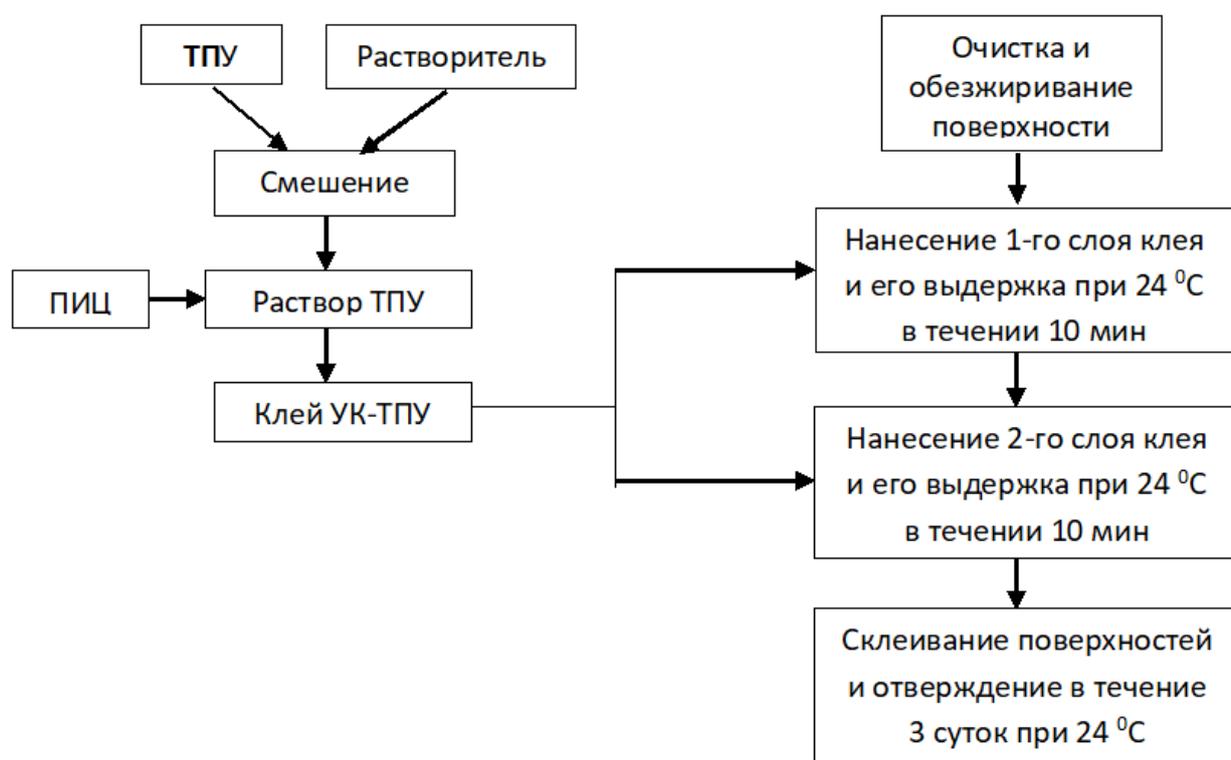


Рисунок 1. Технологическая блок-схема получения уретанового клея УК-ТПУ, его нанесения и склеивания поверхностей

Анализ влияния количества полиизоцианата (ПИЦ) показывает, что увеличение концентрации ПИЦ в композиции приводит к росту прочности клеевых соединений. Наблюдаемое, очевидно, обусловлено повышением когезионной и адгезионной прочности клеевой прослойки за счет увеличения концентрации поперечных аллофанатных связей, образующихся в результате взаимодействия свободных изоцианатных групп ПИЦ с уретановыми группами ТПУ.

Сопоставляя свойства клеевых соединений, выполненных составами УК-ТПУ на основе ОБА и ООТМГ при одинаковой концентрации ПИЦ можно заключить, что значения прочности при расслоении в первом случае выше, чем во втором. Более высокая клеящая способность состава, содержащего ОБА, обусловлена наличием в указанном олигоэфире более полярных сложноэфирных групп по сравнению с простыми эфирными связями ООТМГ. По этой причине адгезионные взаимодействия между склеиваемыми поверхностями и клеевой прослойкой, также как и когезионная прочность самой прослойки, выше при использовании клея на основе ОБА.

Исследование влияния температурного режима отверждения показало, что повышение температуры практически не повлияло на прочность клеевых соединений. Следовательно, позиционируемая композиция относится к клеям холодного отверждения, что является выгодным с экономической и технологической точек зрения.

Сравнение прочностных показателей клеевых соединений, выполненных предлагаемыми клеями с клеями бытового назначения, выпускаемых отечественной промышленностью, показывает превосходство первых над клеями типа УКБ.

Таким образом, разработаны конкурентоспособные двухкомпонентные клеевые композиции бытового назначения, представляющие раствор уретанового термопласта и полиизоцианата.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Патрушева М.Н., Мухамедзянова Э.Р., Хузаханов Р.М.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия
E-mail: huzahanov62@mail.ru

В работе представлены преобразования в области математического моделирования, позволяющие вычислять с применением метода статистических моментов молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных в радикальных процессах.

При определении молекулярной массы полистирола, полученного в ходе радикального процесса при температуре 90 °С, инициируемого ди(4-трет-бутилциклогексил)пероксидикарбонатом концентрацией 0,1 % была решена прямая кинетическая задача и по полученным экспериментальным данным предложена модель, которая позволяет определить явление гель-эффекта с погрешностью менее 3%.

ПЕНОПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Филиппова К.А., Васильева С.Ю., Насакин О.Е.

*ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,
г. Чебоксары, Россия*

E-mail: esoran21@inbox.ru

Несмотря на то, что пенополиуретаны (ППУ) – самые эффективные теплоизоляционные материалы из доступных на рынке, в России существуют определенные трудности по их производству. В первую очередь, практически все компоненты, которые используются для получения ППУ, являются импортными. Производимые в России полиолы на основе окиси пропилена, не являются удачным вариантом для синтеза и практического применения ППУ. Это в первую очередь связано с недостатком окиси пропилена, так как основным её производителем является АО «ТАИФ». Во-вторых, исходным сырьем для получения полиэфиров является нефть, переработка которой в исходные полиолы с использованием этилена и пропилена сопряжена с расходом большого количества электроэнергии и выбросами парниковых газов в атмосферу [1]. Для улучшения экологической ситуации в мире усилия Европы и США в последнее время сосредоточены на разработке «зеленых» технологий, в частности в получении полиолов из растительного сырья, в основном из касторового и соевого масла. Как показали исследования, ППУ на основе растительного сырья, характеризуются хорошими физико-механическими свойствами, не уступающими образцам ППУ на основе нефтехимических полиэфиров [2]. Однако касторовое и соевое масла не производятся в России. Поэтому представляет интерес обратить внимание на отечественное сырье, которым является талловое масло. В состав таллового масла входят смоляные, высшие жирные кислоты, небольшое количество гидросилов и терпеновых углеводов. Смоляные кислоты состоят из 35% абиетиновой кислоты, неоабиетиновой, пимаровой, палюстровой – около 10%. Жирные кислоты таллового масла в основном состоят 28-51% олеиновой

кислоты, 37-64% нормальной линолевой кислоты, 8-25% конъюгированной линолевой кислоты и 0,6-2% линоленовой кислоты [3].

Известно, что жирные и смоляные кислоты таллового масла при взаимодействии с триэтаноламином легко образуют соли, которые могут существовать в состоянии динамического равновесия с составляющими их исходными компонентами. Представляло интерес испытать данные соединения для получения пенополиуретанов. В первую очередь это связано с тем, что соединения устойчивы и не разлагаются при повышенной температуре, благодаря наличию гидроксильных групп способны вступать в реакцию с полиизоцианатом (ПИЦ).

Для исследования использовали дистиллированное талловое масло: кислотное число 170 мг КОН на 1 г продукта, содержание смоляных кислот 30%. Смешение дистиллированного таллового масла (ДТМ) с триэтаноламином (ТЭА) проводилось в массе при разных мольных соотношениях ДТМ:ТЭА от 0,25 до 1,25. При смешении таллового масла с ТЭА образуются преимущественно ионные соли олеиновой и абиетиновой кислот.

Образование таких солей подтверждается данными ИК-спектрального анализа, которые указывают на смещение ИК-полосы поглощения валентных колебаний С=О групп из области 1711 см^{-1} в область 1650 см^{-1} .

Для получения ППУ готовили гидроксилсодержащий компонент А смешением в различных соотношениях ДТМ и ТЭА, добавляли катализатор – 10% раствор ацетата калия в этиленгликоле, воду и пенорегулятор кремнийорганический марки Пента 483 в количестве 1% от суммарной массы ДТМ и ТЭА. Смесь тщательно перемешивали в течение 20-30 сек. В качестве компонента Б использовали ПИЦ (Wannate PM-200), который представляет собой полимерный дифенилметан-4,4'-диизоцианат с содержанием изоцианатных групп 32%. Соотношение компонента А к Б составляло 1:1,2. Для получения ППУ смесь из компонентов А и Б тщательно перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки со скоростью 100 об/мин в течение 20 сек.

Затем фиксировали технологические параметры вспенивания и отверждения ППУ. Исследование свойств ППУ проводили на следующие сутки.

В процессе вспенивания были определены: время старта ($t_{ст}$) – время начала перемешивания композиции до начала подъема пены; время подъема пены ($t_{пп}$) – время от начала перемешивания до конца подъема пены. Как показали испытания, с увеличением содержания ТЭА в компоненте А уменьшаются: $t_{ст}$ – с 18 до 6 секунд, $t_{пп}$ – с 29 до 10 сек.

Физико-механические испытания полученных образцов ППУ показали, что повышение содержание ТЭВ в компоненте А повышает кажущуюся плотность ППУ с 56 до 112 кг/м³, прочность на сжатие при 10%-ной относительной деформации увеличивается с 250 до 860 кПа, при этом водопоглощение образцов ППУ снижается в 4 раза – с 33 до 7%. Также для полученных ППУ характерно снижение коэффициента теплопроводности 34 до 26 мВт/(м·К), что связано с увеличением плотности образцов ППУ.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что дистиллированное талловое масло в смеси с триэтаноломином дает возможность получать ППУ с хорошими физико-механическими свойствами.

Литература

1. Жагфаров Ф.Г., Гуськов П.О., А.Л. Лapidус А.Л. Тенденции переработки газового углеводородного сырья в процессе пиролиза // Газохимия. – 2011. – Т. 17. – №1. – С. 26-31.

2. Maisonneuve L., Chollet G., Grau E., Cramail H. Vegetable oils: a source of polyols for polyurethane materials // Oilseeds and fats, Crops and Lipids. – 2016. – V. 23. – №5. – P. 508-518. DOI: 10.1051/ocf/2016031.

3. Зандерм В. Природные смолы, скипидары, таловое масло / Под. ред Б.Д. Богомоллова. – М.: Лесная промышленность, 1964. – 420 с.

СИНТЕЗ НОВЫХ УРЕТАНСОДЕРЖАЩИХ БИС-МАЛЕИНИМИДОВ НА ОСНОВЕ АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Иванова К.А., Колямшин О.А.

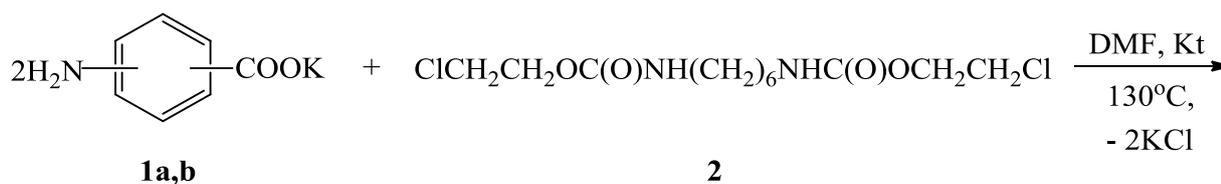
Чувашский государственный университет, г. Чебоксары, Россия

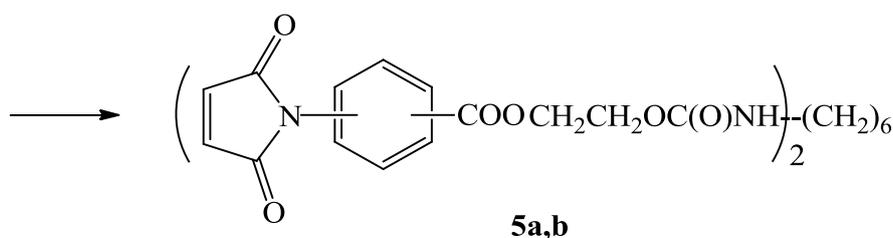
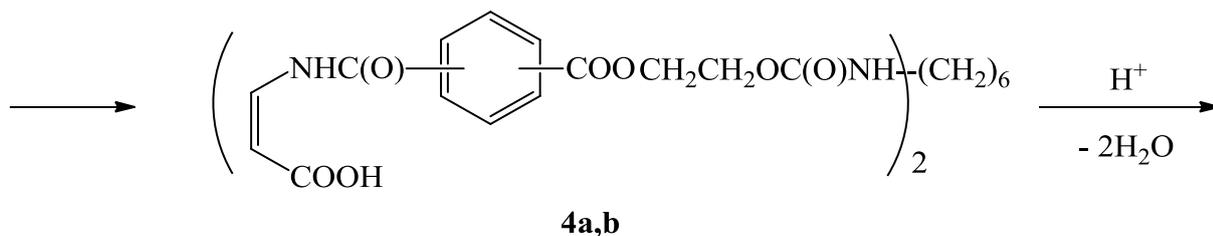
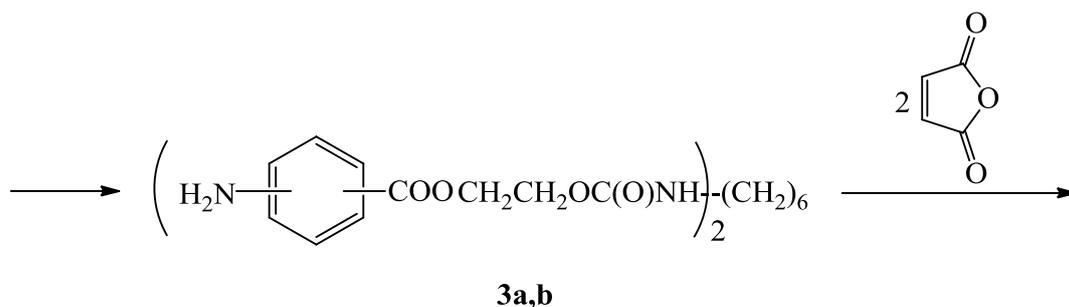
E-mail: ivanova.cr1stink4yandex.ru

Имидопласты на основе термореактивных малеинимидных связующих обладают технологичностью эпокси- и фенопластов, перерабатываются традиционными для реактопластов методами на обычном оборудовании [1,2]. Конструкционные углепластики на основе *бис*-малеинимидов (БМИ) прочнее титановых сплавов до 230 °С (эпоксидные – до 120 °С).

В данной работе, нами проведен синтез новых *бис*-малеинимидов на основе аминобензойных кислот, содержащих в своем составе уретановые группы.

Взаимодействием калиевых солей *m*- и *n*-аминобензойных кислот (**1a,b**) с уретансодержащим дихлоридом (**2**) в среде диметилформаида при 130°С в течение 3 ч синтезированы диамины (**3a,b**) с выходами 84-97% в виде светлых бежевых порошков. Катализатором реакции служил триэтилбензиламмонийхлорид. Реакцией диаминов (**3a,b**) с малеиновым ангидридом в среде ацетона были выделены соответствующие амиды малеиновой кислоты (**4a,b**) в виде светло-желтых порошков с выходами 94-96%. Циклизация синтезированных диамидов (**4a,b**) путем их кипячения в смеси ДМФА и толуола, в присутствии *n*-толуосульфокислоты привела к образованию соответствующих *бис*-малеинимидов (**5a,b**) с выходами 91-97%.





Строение полученных соединений доказано данными ИК-, масс- и ЯМР ^1H -спектроскопии. В ИК-спектрах диаминов (**3a,b**) аминогруппа проявляется в виде сигналов при 3481, 3364 и 3216 cm^{-1} , а в ЯМР ^1H -спектрах в виде синглета при 6.60 м.д. (для *para*-изомера) и при 5.35 м.д. (для *meta*-изомера). В ЯМР ^1H -спектрах бис-малеинимидов (**5a,b**) протоны при двойной связи малеинимидного цикла проявляются в виде синглета при 7.20 м.д.

Литература

1. Архипова И.А. Новые гетероцепные полимеры на основе циклических имидов карбоновых кислот / И.А. Архипова, Б.А. Жубанов, С.Р. Рафиков // Успехи химии. 1978. Т.47. Вып.4. С.705-738.
2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин. СПб: Профессия, 2006. С. 528-623.

ВЛИЯНИЕ АЛКОКСИСИЛАНОВ НА ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ильина М.А., Хомко Е.В.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Iina_Masha@list.ru

Производные кремния могут образовывать неорганические полимеры с уникальными характеристиками, именно поэтому они привлекли особое внимание при создании защитных покрытий. Среди широкого круга кремнийсодержащих компонентов (силаны, полисилоксаны с различной молекулярной массой, длиной цепей и с разнообразными функциональными группами, полиэдральные силсесквиоксаны, кремнезем) мономерные алкоксисиланы занимают важное место. Одной из отличительных особенностей алкоксисиланов является способность повышать противокоррозионные и термостабильные свойства, а их даже небольшое количество позволяет значительно улучшить адгезию между полимерной матрицей и металлической поверхностью. Это открывает широкие возможности выбора для создания на основе смол таких систем, которые отвечают конкретным требованиям к качественным характеристикам. Однако покрытия только на основе силанов слишком хрупкие и не могут обеспечивать долгосрочную защиту. В свою очередь эпоксидные смолы широко используются в защитных покрытиях, клеях и герметизирующих материалах из-за их высокой химической стойкости, адгезии и хороших технологических характеристик. Вместе с тем эпоксидные покрытия также обладают рядом недостатков, например, низкой термостойкостью и гидрофобностью. Создание органо-неорганических гибридных материалов приводит к уникальной комбинации таких свойств, как атмосферостойкость, низкая поверхностная энергия, гидрофобность, устойчивость к ультрафиолетовому излучению, эластичность, термостабильность, повышению противокоррозионных и противообрастающих

свойств покрытий [1]. Несмотря на большое количество работ все еще проводятся обширные исследования химии функциональных алкоксисиланов, улучшающих характеристики таких покрытий.

Наиболее популярным силаном при модификации эпоксидных смол является γ -аминопропилтриэтоксисилан ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$) или его аналоги. Однако, несмотря на улучшение некоторых характеристик, достичь значительного увеличения краевого угла смачивания при использовании чистых аминосиланов или продуктов их гидролиза не удалось (краевые углы смачивания водой варьируются от 51 до 94 °).

Целью настоящей работы является получение кремнийорганических отвердителей на основе алкоксисиланов и исследование их влияния на гидро-/олеофобность эпоксидных покрытий.

Синтез кремнийорганических отвердителей осуществляли гидролизом смеси алкоксисиланов ($\text{RSi}(\text{OEt})_3$, $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, Alk) в различных соотношениях и разной степенью гидролиза. В качестве пленкообразователя при получении кремнийорганических эпоксидных композиционных материалов использовали эпоксидную смолу ЭД-20.

Эпоксидные покрытия получали путем добавления синтезированных кремнийорганических отвердителей в стехиометрическом соотношении к эпоксидной смоле ЭД-20 при комнатной температуре. Спектры ИК образцов отвержденных эпоксидных покрытий, не содержат пик деформационных колебаний при 916 см^{-1} , характерный для эпоксидной группы и наиболее часто применяемый для контроля степени отверждения эпоксидных смол. В то же время в спектрах ИК наблюдаются пики при 1020 и 1083 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей Si-O-Si , а относительная интенсивность пиков деформационных колебаний связей Si-CH_3 при 1257 см^{-1} увеличивается. Интенсивность пика при $3400\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$, отвечающего за гидроксильные группы эпоксидной смолы снижается. Наличие непрореагировавших этоксигрупп и силанольных групп в полученных кремнийорганических отвердителях важно, т.к. они могут реагировать не только между собой, но и с гидроксильными группами эпоксидной смолы ЭД-20. Таким образом,

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С
ДИЕНОМ

Н.С. Лешукова, А.В. Комин

*Ярославский государственный технический университет, г.Ярославль, Россия**E-mail: leschukovan@yandex.ru*

Карбоксилсодержащие полимеры имеют широкую область использования. Довольно важное значение имеют карбоксилсодержащие синтетические сополимеры в косметической и фармацевтической отрасли. Например, сополимеры метакриловой кислоты (МАК) с метилметакрилатом под торговым названием Eudragit L-100, Eudragit L30 применяются в качестве пленкообразователей для формирования энтеросолюбильного покрытия таблеток [1,2]. Сополимер МАК, этилакрилата и трет-бутилакрилата марки Luvimer обладает пленкообразующими свойствами и используется при производстве средства для укладки волос [3]. Наличие в составе макромолекул звеньев эфиров наряду с ионизирующимися кислотными звеньями придает сополимерам определенную гидрофобность и, как следствие, рН-зависимые свойства. Варьируя количественный состав сополимера можно целенаправленно получать продукты с заданным гидрофильно-липофильным балансом и необходимыми физико-механическими характеристиками. Благодаря этому такие сополимеры имеют широкую сферу применения которая постоянно расширяется.

К настоящему времени в научной литературе достаточное внимание уделяется получению сополимеров непредельных карбоновых кислот с малорастворимыми и нерастворимыми в воде сомономерами. Например, радикальной сополимеризации МАК с метилметакрилатом посвящены работы [4,5], с акрилонитрилом [6]. Однако, как в научной, так и в патентной литературе, за исключением [7], отсутствуют сведения по получению сополимеров непредельных карбоновых кислот с диенами и к настоящему времени процесс их радикальной сополимеризации практически не изучен.

Вместе с тем, сополимеры непредельных карбоновых кислот с диенами могли бы стать весьма перспективными с точки зрения их применения, например, в качестве рН чувствительных сополимеров при производстве энтеросолюбильных покрытий.

В связи с этим, настоящая работа посвящена изучению влияния состава концентрации мономерной смеси на интенсивность процесса свободнорадикальной сополимеризации МАК с диеном в органическом растворителе. В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил (АБИН), растворителе являлся 1,4-диоксан. Конверсию мономеров определяли гравиметрически. Для этого сополимеризацию проводили ампульным методом. По достижению заданного времени ампулы вынимали из термостата, охлаждали. Полимер выделяли осаждением в избыток гексана, сушили под вакуумом до постоянной массы. Установлено, что с увеличением содержания МАК в смеси мономеров интенсивность процесса сополимеризации увеличивается.

Литература

1. Пат. 2375048. Российская Федерация, МПК А61К9/30. Фармацевтическая композиция с набухающим покрытием / Сринивас Ирукулла; заявитель Сринивас Ирукулла; патентообладатель Д-р Редди'с Лабораторис Инк. – №2006101082/15; заявл. 16.07.2004; опубл. 10.12.2009.

2. Пат. 2376980. Российская Федерация, МПК А61К9/10. Составы антибиотика / Нонди Индранил; заявитель Нонди Индранил; патентообладатель Сандоз АГ. – №2006116622/15; заявл. 15.10.2004; опубл. 15.12.2009.

3. Пат. 2508088. Российская Федерация, МПК А61К8/04. Композиция для укладки волос / Виала Сифи; заявитель Виала Сифи; патентообладатель Байер Материальсафенс АГ. – №2010143443/15; заявл. 13.03.2009; опубл. 27.02.2014.

4. G. S. Georgiev Radical methyl methacrylate - methacrylic acid copolymerization in isopropyl alcohol, acetone, and their mixtures. Application of the copolymer products for microencapsulation of ampicyllin trihydrate / G. S.

Georgiev, I. G. Dakova, N. L. Valova // Journal: Colloid and Polymer Science. – 1994. – №272 –P. 938-945.

5. Батиг С.М. Кинетические параметры сополимеризации метилметакрилата с метакриловой кислотой в присутствие растворителей различной полярности / Батиг С.М., Мельниченко В.И. // Журнал: Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки. – 2014. - №1. – С.140-143.

6. P.Bajaj Effect of Reaction Medium on Radical Copolymerization of Acrylonitrile with Vinyl Acids / P.Bajaj, T.V.Sreekumar. Kushal Sen // Journal: Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – V.79. – P.1640-1652.

7. Пат. 2700418. Российская Федерация, МПК . Способ получения амфифильных статистических сополимеров / Комин А.В.; заявитель Комин А.В.; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет» ФГБОУВО «ЯГТУ». – №2017124780; заявл. 11.07.2017; опубл. 17.09.2019.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МОНОМЕРНОЙ СМЕСИ НА КОНЦЕНТРАЦИИ
АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА
И ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
 $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$

Терещенко К.А., Ганиев Г.М., Улитин Н.В., Шиян Д.А.
*Казанский национальный исследовательский
технологический университет, Казань, Россия
E-mail: n.v.ulitin@mail.ru*

Синтетический каучук марки СКДИ (сополимер бутадиена и изопрена) является каучуком общего назначения и может применяться для изготовления широкого ассортимента шин и резино-технических изделий, обладающих высокой эластичностью, устойчивостью к истиранию, повышенной усталостной выносливостью и сопротивлением к разрастанию трещин и порезов [1]. Свойства резин на основе СКДИ зависят от молекулярно-массовых характеристик каучука и его состава [2], которые, в свою очередь, зависят от концентраций активных центров разных типов в сополимеризации. Эта зависимость обусловлена тем, что элементарные реакции процесса сополимеризации протекают с разной скоростью на активных центрах разных типов из-за отличий в их строении. Таким образом, актуальная задача регулирования многих эксплуатационных свойств СКДИ фактически сводится к задаче регулирования концентраций активных центров в сополимеризации. Перед тем как сформулировать принципы этого регулирования, должны быть определены концентрации активных центров. Поэтому целью данной работы стало теоретическое определение концентраций активных центров в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ на основе имеющихся экспериментальных данных [3] о скорости сополимеризации и относительных активностях активных центров. В качестве влияющего фактора рассматривался состав мономерной смеси (начальные концентрации бутадиена и изопрена). Относительные активности активных центров различных типов рассчитаны в результате решения обратной задачи молекулярно-массового распределения в работе

[3]: установлено, что при мольной доле бутадиена в мономерной смеси $q = 1$ функционируют активные центры 4-х типов, при $q < 1$ функционируют только активные центры 2-го и 3-го типов [3].

Записали следующую систему уравнений. Уравнение для расчета скорости сополимеризации:

$$[M_b] \sum_{j=1}^4 k_{pjbb} \mu_{jb}^q + [M_b] \sum_{j=1}^4 k_{pjib} \mu_{ji}^q + [M_i] \sum_{j=1}^4 k_{pjbi} \mu_{jb}^q + [M_i] \sum_{j=1}^4 k_{pjii} \mu_{ji}^q = W_q,$$

где $[M_b]$ и $[M_i]$ – начальные концентрации мономеров; k_{pjxy} – константа скорости роста цепи на активных центрах j -го типа ($j = 1, 2, 3, 4$); x и y – типы концевого звена растущей цепи и мономера, участвующего в реакции, соответственно: b – бутадиеновое звено или молекула бутадиена, i – изопреновое звено или молекула изопрена; μ_{jx}^q – начальная концентрация активных центров j -го типа, на которых растет полимерная цепь с концевым звеном типа x (здесь q – это индекс); W_q – скорость полимеризации.

Уравнение для соотношения относительных активностей активных центров 2-го и 3-го типов (при $q = 1$ записывались аналогичные выражения для активных центров 4-х типов):

$$\frac{k_{p3bb} \mu_{3b}^q [M_b] + k_{p3ib} \mu_{3i}^q [M_b] + k_{p3bi} \mu_{3b}^q [M_i] + k_{p3ii} \mu_{3i}^q [M_i]}{k_{p2bb} \mu_{2b}^q [M_b] + k_{p2ib} \mu_{2i}^q [M_b] + k_{p2bi} \mu_{2b}^q [M_i] + k_{p2ii} \mu_{2i}^q [M_i]} = \frac{S_3^q}{S_2^q},$$

где S_j^q – относительная активность активных центров j -го типа.

Уравнения, отражающие равенство скоростей перекрестного роста цепи:

$$k_{pjib} \mu_{ji}^q [M_b] = k_{pjbi} \mu_{jb}^q [M_i], \quad k_{pjib} \mu_{ji}^q [M_b] = k_{pjbi} \mu_{jb}^q [M_i].$$

Записанные системы уравнений для случаев $q = 1$ и $q \neq 1$ являются замкнутыми. Эти системы уравнений решили аналитически, получив уравнения для расчета концентраций активных центров в явном виде. Например, для случая $q \neq 1$:

$$\mu_{ji00}^q = \frac{r_{ji} (1-q) S_j^q W_q}{[M] k_{pjii} (r_{jb} q^2 + 2q(1-q) + r_{ji} (1-q)^2)}, \quad \mu_{jb00}^q = \frac{q r_{jb} S_j^q W_q}{k_{pjbb} [M] (r_{jb} q^2 + 2q(1-q) + r_{ji} (1-q)^2)},$$

где r_{jy} – константы сополимеризации на активном центре j -го типа.

Рассчитанные концентрации активных центров приведены на рисунке.

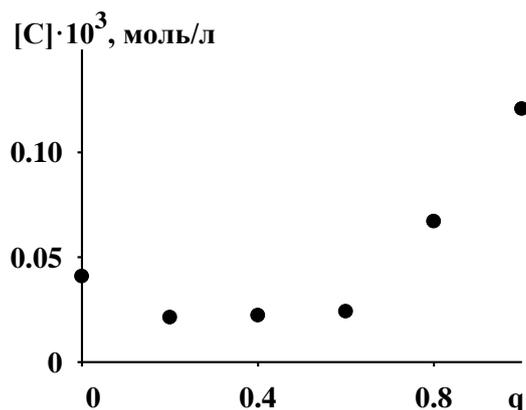


Рисунок. Зависимость концентраций активных центров $[C] = \sum \mu_{jb}^q + \sum \mu_{ji}^q$ в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ от мольной доли бутадиена в мономерной смеси

Таким образом, определены концентрации активных центров в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$. В дальнейшем планируется на основе полученных результатов построить модульную модель кинетики, способную прогнозировать концентрации активных центров в этой реакционной системе с точки зрения процессов адсорбции мономеров на поверхность частиц каталитической системы и рассчитывать молекулярно-массовые характеристики СКДИ на основе полученных концентраций активных центров.

Литература

1. Куперман, Ф.Е. Свойства статистических цис-сополимеров бутадиена с изопреном и шинных резин на их основе/ Ф.Е. Куперман, Л.В. Масагутова // Каучук и резина. – 1990. – №9. – С. 7-10.
2. Федоров, Ю.Н. Новый углеродный каучук с повышенной морозостойкостью / Ю.Н. Федоров, А.В. Подалинский, Т.Е. Юрчук, М.И. Лобач, В.А. Кормер// Производство и использование эластомеров. – 1991. – №1. – С. 6-10.
3. Тайбулатов, П.А. Стереоспецифическая сополимеризация бутадиена с изопреном на титановом катализаторе при формировании реакционной смеси в турбулентных потоках: дис. ... канд. хим. наук / П.А. Тайбулатов. – Уфа, 2011. – 164 с.

ПРОИЗВОДСТВО ПАН-ПРЕКУРСОРА

Нурмухаметова А. Н.*, Зенитова Л. А.**

ООО «Алабуга-Волокно», Umatex Group, Росатом, г. Елабуга, РоссияE-mail: a.nurmukhametova@umatex.com****Казанский научный исследовательский технологический университет,
г. Казань Россия*

Полиакрилонитрильные волокна и нити (ПАН) в настоящее время представляют наиболее распространенный вид промышленно освоенных карбоцепных синтетических волокон. Это связано с особыми свойствами ПАН-волокна: низким коэффициентом теплопроводности, пушистостью, объемностью, которые делают ПАН-волокна практически равноценными заменителями шерсти. Кроме того, этот полимер при определенных условиях обладает способностью к циклизации, что определяет такой ассортимент производства ПАН, как технический жгутик, используемый в качестве сырья для углеродных волокон.

Термин «полиакрилонитрильное волокно» обычно употребляется по отношению к волокнам, содержащим не менее 85 % звеньев акрилонитрила (АН). По отношению к волокнам, доля АН в которых составляет от 35 % до 85 %, употребляется термин «модакриловое (modacrylic) волокно». Модакриловые волокна содержат значительное количество галогенпроизводных мономеров и применяются в случаях, когда необходимо повысить огнестойкость материала.

В работе приведена технологическая схема получения полиакрилонитрильного прекурсора. Процесс построен на базе отработанной технологии и ноу-хау компании Montefibre (ММТ) по производству акрилового волокна с соответствующими модификациями для получения волокна прекурсора с высокими характеристиками.

Технологический процесс получения ПАН включает следующие основные стадии:

- синтез полиакрилонитрила, регенерация растворителя - это осуществляется в цехе полимеризации производства;

- получение прядильного раствора и подготовка его к формованию, формование, ориентационное вытягивание и отделка волокна - прядильно-отделочный цех.

Принципиальная схема технологического процесса получения полиакрилонитрильного прекурсора представлена на рисунке 1.



Риснок 1. Принципиальная схема технологического процесса

Типовая производственная установка состоит из следующих технологических узлов:

- УЗЕЛ 100 резервуарный парк;
- УЗЕЛ 200 участок полимеризации и сушки;
- УЗЕЛ 300 склад и транспортер для полимера;
- УЗЕЛ 500 участок регенерации растворителя;
- УЗЕЛ 600 приготовление прядильного раствора;
- УЗЕЛ 700 участок формования и намотки.

Процесс производства прекурсора состоит из двух основных отдельных этапов:

- производство и хранение сухого полимера до производства волокна прекурсора;
- производство и хранение бобин с прекурсором для производства углеродного волокна.

Секция 3

Секция физико-химии полимеров

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Абрамов В.А., Галяметдинов Ю.Г.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия
E-mail: zulfat.azari@yandex.ru

Использование полимерных гелей в качестве систем доставки лекарственных средств и биологически активных веществ в организм человека через поверхность кожи ограничено сложностью контроля высвобождения терапевтического агента. Одним из способов решения данной проблемы может быть электрофорез лекарственных средств из объема геля, интенсивность которого регулируется изменением приложенного напряжения. Но гели обладают плохой электропроводимостью. Электропроводящие свойства можно увеличить введением углеродных нанотрубок (УНТ), характеризующихся высокими значениями электропроводимости и имеющих большое отношение длины к диаметру, способных образовывать непрерывные сетчатые структуры в объеме геля [1-3].

Целью работы было получение устойчивых дисперсий УНТ для модифицирования гелей на основе редко сшитой полиакриловой кислоты и исследования их реологических и электропроводящих свойств.

В работе использованы многостенные углеродные нанотрубки марки «Таунит» (99,3%мас.) производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов), полученные методом газофазного химического осаждения (CVD) в процессе каталитического пиролиза углеводородов. В качестве поверхностно-активных веществ были использованы ионные (додецилсульфат натрия, додецилбензолсульфонат натрия) и неионогенные (оксиэтилированные изононилфенолы (ОЭНФ), высшие жирные спирты с варьируемой степенью оксиэтилирования, децилглюкозид). Диспергирование УНТ в воде и водных растворах ПАВ осуществлялось ультразвуковой обработкой длительностью от 10 до 60 минут при помощи диспергатора УЗДН-1 при частоте 22 кГц и

мощности 400 Вт. Содержание УНТ в объеме дисперсий было определено методом абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре PerkinElmer «Lambda 35» по калибровочной кривой при длине волны $\lambda=500$ нм.

Гелевые системы получены с помощью гелеобразователя марки TEGO Carbomer 141 (0,3 % мас.). Диспергирование карбомера с дисперсиями УНТ осуществлялось на гомогенизаторе ПЭ-8100 при 150 об/мин в течение 60 минут. Золь-гель переход осуществляли введением триэтаноламина (0,2 % мас.). Удельную электропроводимость гелей определяли на кондуктометре МАРК-603.

В ходе работы было показано, что использование оксиэтилированного изононилфенола со степенью оксиэтилирования $n=12$ при УЗ обработке способствует увеличению содержания углеродного наноматериала в объеме дисперсий в 4 раза и повышению устойчивости коллоидных систем в 8 раз. Установлено, что введение УНТ и ОЭНФ $n=12$ приводит к усилению связей в гелевой системе, увеличению тиксотропных свойств и снижению предела текучести гелей. Показано, что введение нанотрубок вносит более существенное изменение в гелевый каркас и снижает прочность гелей по сравнению с ОЭНФ $n=12$. С увеличением содержания УНТ и ОЭНФ $n=12$ динамический предел текучести снижается в 2,8 раза и в 1,2 раза, соответственно. Показано, что введение УНТ и ОЭНФ $n=12$ приводит к увеличению пластической вязкости и механической стабильности получаемых гелей. Очевидно, это указывает на участие нанотрубок и ОЭНФ в перераспределении энергии связи в гелевой матрице. Установлено, что введение УНТ в гель приводит к снижению времени релаксации ($\lambda=0,02-0,05$ с) по сравнению с базовой композицией ($\lambda=0,06$ с). Способность к релаксации наименее выражена для гелей с ОЭНФ ($\lambda=0,53-2,57$ с), что указывает на незначительный структурирующий эффект при введении НПАВ в гелевую систему. Установлено, что при введении дисперсий УНТ удельная электропроводимость гелей возрастает в 1,9 раза. Показано, что добавка УНТ в

полимерные пленки на стадии получения гелей приводит к существенному возрастанию поверхностной проводимости.

Получены положительные результаты по созданию гелевых систем с использованием дерматологически мягкого ПАВ – децилглюкозида без существенного воздействия на структуру геля и его реологические характеристики. Найдены оптимальные условия диспергирования УНТ в растворах децилглюкозида.

Представленные результаты указывают на то, что устойчивые дисперсии нанотрубок могут быть использованы как модификаторы реологических и электропроводящих свойств гелей при создании систем доставки лекарственных средств и биологически-активных веществ через кожу человека.

Литература

1. Cirillo G., Hampel S., Spizzirri U.G., Parisi O.I., Picci N., Iemma F. // *BioMed Res. Int.* – 2014. – 17.
2. Servant A., Methven L., Williams R.P., Kostarelos K. // *Adv. Healthcare Mater.* – 2013. – Vol.2. – №6. – P. 806–811.
3. Crommelin D.J.A., Park K., Florence A.J. // *Controlled Release.* – 2010. – Vol. 141. – №3. – P. 263-264.

ФЛОКУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ

Губочкина Д.В., Кашина Е.С., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия
E-mail: gubochkina97@mail.ru

Трансформаторное масло является одним из важнейших компонентов для эффективной работы оборудования, предназначенного для передачи электроэнергии. Срок службы трансформатора, в основном, зависит от используемой изолирующей среды, которая бывает двух видов: твердая (крафт-бумага и картон) и жидкая (минеральное масло). В процессе эксплуатации силовых трансформаторов минеральные масла претерпевают ряд изменений, связанных с накоплением продуктов деструкции и окисления углеводородов, продуктов коррозии конструкционных материалов и уплотнения смол, а также внешних загрязнений, наличие которых ухудшают их электроизоляционные свойства и напрямую оказывают влияние на срок службы и эффективность работы силового трансформатора. При этом отработанное трансформаторное масло можно заменить новым или подвергнуть обработке специальными методами очистки, которые позволяют восстановить его диэлектрические свойства. Эффективным направлением очистки служит применение процесса флокуляции с участием флокулирующих агентов: синтетического и природного происхождения, модифицированных полимеров и гибридных органико-неорганических флокулянтов. Для усовершенствования метода флокуляционной очистки нами использованы магнитные наночастицы, позволяющие выделить не только макро-, но и микро- и наноразмерные примеси, содержащиеся в трансформаторном масле, что делает ее перспективной и востребованной при развитии промышленного комплекса, энергетике и ресурсосбережении. В работе были использованы образцы отработанных трансформаторных масел из г. Казани, непригодных для дальнейшей эксплуатации по показателям качества: содержание фурановых

соединений, кислотное число, тангенс угла диэлектрических потерь. С целью усиления эффективности действия флокулирующих добавок нами был проведен синтез магнитного флокулянта на основе наночастиц магнетита, внедренных в структуру катионного сополимера акриламида, состоящий из двух основных стадий. На первом этапе методом соосаждения при температуре опыта 80 °С и в течении 30 мин получали наноразмерные частицы магнетита Fe_3O_4 , структура которых подтверждена методом динамического светорассеяния. На второй стадии осуществлялось нанесение синтетического полимера на синтезированные магнитные наночастицы. В качестве полимера использовали катионный сополимер акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата с концентрацией ионогенных звеньев $\beta = 4\%$ и молекулярной массой $M = 3,8 \cdot 10^6$ (К), эффективный в процессах флокуляции в водных средах.

В режиме стесненного оседания на количественном уровне проанализировано влияние природы, концентрации и флокулирующего поведения синтетического полимера и магнитного флокулянта на его основе на процесс очистки трансформаторного масла в присутствии адсорбента: белой глины. По результатам комплексных физико-химических исследований показано, что наилучшая глубина очистки достигается при использовании системы белая глина – магнитный флокулянт, с флокулирующим эффектом в 200 раз превышающим аналогичное значение для исходного катионного сополимера акриламида.

Надосадочная жидкость, представляющая собой очищенный слой трансформаторного масла, подвергалась анализу на оптическую плотность на спектрофотометре и содержание фурановых соединений. По результатам оптической плотности была получена качественная оценка степени окисленности трансформаторного масла. По данным хроматографического анализа обнаружено значительное снижение суммарного содержания фурановых соединений.

Таким образом, по результатам испытаний предложена система

«адсорбент-флокулянт» на базе белой глины и магнитного флокулянта для контактной флокуляционной очистки отработанного трансформаторного масла.

МАГНИТНАЯ ФЛОКУЛЯЦИЯ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Кашина Е.С., Губочкина Д.В., Голдобина С.С., Проскурина В.Е.,
Галяметдинов Ю.Г.

*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический
университет», г. Казань, Россия
E-mail: shabrova.93@mail.ru*

На сегодняшний день актуальными являются исследования, направленные на разработку и изучение свойств магнитных флокулянтов, сочетающих в себе высокую флокулирующую способность и магнитные свойства. Магнитный флокулянт является полифункциональным материалом, позволяющим осуществлять селективное разделение дисперсных систем с участием взвешенных веществ, обеспечивая выделение конкретного компонента из биологических систем, и может применяться в медицине и биотехнологии в процессах выделения, разделения и очистки различных типов биокомпонентов.

В работе были получены магнитные флокулянты (МФ) на основе магнитных наночастиц и катионных сополимеров акриламида. На первом этапе методом соосаждения получали наноразмерные частицы магнетита Fe_3O_4 , которые в дальнейшем собирали с использованием постоянного магнита и диспергировали в воде Millipore для дальнейшего применения [1]. На второй стадии осуществлялось нанесение синтетических полимеров на синтезированные магнитные наночастицы. В качестве полимеров использовали катионные сополимеры акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата, отличающиеся по значениям концентрации ионогенных звеньев и молекулярной массе ($K1:\beta = 4$ мол. %, $M = 3,8 \cdot 10^6$; $K2: \beta = 25$ мол. %, $M = 0,745 \cdot 10^6$). Методом динамического светорассеяния измерены размеры и дзетта-потенциал синтезированных частиц магнетита и МФ на их основе.

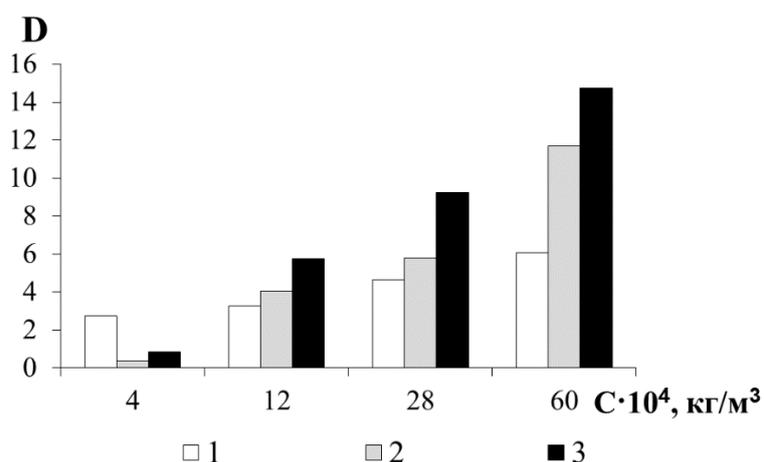


Рисунок 1. Изменение флокулирующего эффекта на суспензии диоксида титана при введении:
1 – К1; 2 – МФ; 3 – МФ при воздействии магнитного поля

На количественном уровне проанализировано влияние органической составляющей на флокуляцию модельной дисперсной системы в режиме стесненного оседания. В качестве модельной системы использовали суспензию диоксида титана со средним радиусом частиц $\bar{R} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ м и плотностью $\rho = 3,59 \cdot 10^3$ кг/м³. При сравнительном анализе эффективности действия индивидуальных полимеров и магнитных флокулянтов выявлено, что МФ имеют более высокие значения флокулирующего эффекта, так для МФ на основе К1 превышает в 2,3 раза значение для К1 и в почти 2 раза для МФ на основе К2. А если сравнивать эффективность полимерной оболочки, то образец К1 с меньшим значением ионогенных звеньев, оказался более эффективным.

Синтезированные высокоэффективные флокулянты на основе магнитных наночастиц являются многофункциональными и безопасными реагентами для применения в различных областях.

Литература

1. Wang C., Wang Y., Ouyang Z., Shen T., Wang X. // Separation Science and Technology. – 2018. – V. 53. – P. 814-822.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА
В РЕЗИНАХ НА ОСНОВЕ КАУЧУКА СКМС-30 АРКМ-15

Петрова* О.О., До Тхи Къеу* Лоан, Карасева* Ю.С., Черезова* Е.Н.,
Кувшинова**Л.А., Удоратина** Е.В.

*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия. E-mail: karaseva_j@mail.ru

**Институт химии Коми НЦ УрО РАН ФГБУН ФИЦ «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», г. Сыктывкар, Россия
E-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Технический гидролизный лигнин входит в число крупнотоннажных отходов гидролизного производства целлюлозы. Вследствие того, что технический лигнин состоит из трудногидролизуемых полисахаридов, редуцирующих веществ (моносахариды, фурфурол), смол, зольных элементов, остатков серной и органических кислот [1], он мало реакционноспособен. Вследствие этого для повышения его поверхностной активности и улучшения распределения в массе каучука требуется химическая или физическая модификация [2–4].

В данной работе исследовано влияние добавок на основе гидролизного лигнина, обработанного $TiCl_4$ в гексане с содержанием Ti 100 мг/г (L-100) или подверженного механическому перемалыванию (L), на вулканизационные, физико-механические и адгезионные свойства резин на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15.

Предварительно просеянные (диаметр ячеек сита 0,125 мм) добавки вводили в количестве 1,0–5,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Состав резиновой смеси, мас.ч.: бутадиен-стирольный каучук СКМС-30 АРКМ-15 – 100,0; сера техническая – 2,0; альтакс – 1,5; дифенилгуанидин – 0,3; стеарин технический – 2,0; белила цинковые – 5,0; технический углерод П-324 – 50,0; модифицированный лигнин – 0÷5,0.

Изучение кинетики вулканизации резиновых смесей проводили по ГОСТ 12535-84 при температуре камеры 151 °С в течение 60 мин. Установлено, что введение добавки L-100 не оказывает существенного влияния на кинетику

вулканизации резиновых смесей не зависимо от дозировки. Минимальный и максимальный крутящие моменты и время достижения оптимума вулканизации остаются на уровне контрольного образца. В случае образцов, содержащих более 1,0 мас.ч. механически измельченного лигнина L, данные параметры возрастают по сравнению с контрольным образцом.

Вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе с электрическим подогревом плит при температуре 151 °С. Упруго-прочностные свойства оценивали по ГОСТ 270-75. Адгезионные свойства резин, содержащих испытываемые добавок, определяли по прочности связи резина-латунированный металлический корд 4Л15 по ГОСТ 14863-69. Твердость по Шору А определяли по ГОСТ 263-75. Эластичность по отскоку определяли по ГОСТ 27110-86. Испытания на ускоренное старение проводили по ГОСТ ISO 188-2013.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что механически обработанный (L) и Ti-модифицированный (L-100) гидролизный лигнин не оказывают существенного влияния на твердость по Шору А и эластичность по отскоку. Данные параметры остаются на уровне контрольного образца независимо от их количества. Условная прочность при растяжении в случае использования L и L-100 возрастает на 40 %. Значения относительного удлинения при разрыве вулканизатов, содержащих изучаемые добавки L и L-100, увеличиваются на 20 % и 60 % соответственно.

Выявлено, что введение изучаемых добавок увеличивает прочность связи резина-латунированный корд и резина-анидный корд. Значения прочности связи резина-латунированный корд для механически обработанного гидролизного лигнина L увеличиваются на 40 %, для Ti-модифицированного L-100 – на 20 %. Параметр прочность связи резина-анидный корд у образцов, содержащих в своем составе L и L-100, возрастает по сравнению с контрольным образцом на 60 % и 20 % соответственно.

Далее вулканизаты были подвергнуты термостарению (100 °С, 72 час.). Показано, что введение исследуемых добавок повышает термоокислительную

стабильность резин по сравнению с контрольным образцом. Следует отметить, что значения прочности связи резина–латунированный корд после старения для L увеличиваются на 75 %, а для L-100 – на 200 % по сравнению с контрольным образцом. Параметр прочность связи резина–анидный корд у образцов с L возрастает на 44 %, а для образцов с L-100 – на 33 %.

Таким образом, исследованные модифицированные гидролизные лигнины могут быть рекомендованы для усиления прочности связи резина–корд и повышения термоокислительной стабильности резин.

Список используемых источников

1. Агеев, Л.М. Химико-технический контроль и учет гидролизного и сульфитно-спиртового производства / Л.М. Агеев, С.И. Корольков. – Москва, Ленинград: Гослесбумиздат, 1953. – 402 с.
2. Хитрин, К.С. Фосфорилированные и амидированные лигнины для стабилизации полимеров/ К.С. Хитрин, В.В. Киреев // Пластические массы. – 2006. – №4. – С. 28-30.
3. Нигматуллина, А.И. Результаты изучения гранулометрического состава древесных наполнителей современными методами / А.И. Нигматуллина, Л.Ю. Закирова, А.В. Лысянский // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 1. – С. 62–66.
4. Изучение влияния Ti-содержащих лигниновых порошковых материалов на комплекс свойств резин на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15 / Ю.С. Карасева, Е.Н. Черезова, Л.А. Кувшинова, М.В. Канева, Е.В. Удоратина, А.Д. Хусаинов, И.Ф. Закиров // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 1. – С. 62–66.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАРБОСИЛАНОВОГО ДЕНДРИМЕРА РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ

Хуснутдинова Н.Р., Маркелов Д.А.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,

г. Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nai.khus@yandex.ru

Дендримеры представляют собой сильно разветвленные синтетические полимеры, обычно организованные по трем структурным блокам: центральный блок – источник точек ветвления; повторяющиеся блоки и функциональные группы в качестве конечной структуры. Дендримеры используются в различных областях химии полимеров, биологии и медицины [1]. Изучение структурных свойств дендримеров очень важно для понимания их физического поведения и взаимодействия с окружающей средой и другими соединениями.

Исследование диффузионных свойств дендримеров в растворах или в расплаве методами молекулярной динамики сталкивается с различными проблемами, которые могут быть обусловлены как артефактами моделирования, так и довольно протяженным во времени субдиффузионным режимом. Проводимые исследования диффузии направлены на изучение этих проблем. Для этого использовался полибутиловый карбосилановый дендример различных генераций (G2-G4) в растворе хлороформа.

Для того чтобы начальная конфигурация системы не влияла на результаты, проводится процедура перемешивания. Необходимым условием хорошего перемешивания является смещение макромолекулы на $2R_g$, для чего проводится начальное моделирование раствора с дендримером, что позволяет среднеквадратичному смещению (MSD) значительно превзойти значение $(2R_g)^2$. Полученные конечные конфигурации используются для дальнейшего моделирования равновесной траектории, причем время моделирования зависит от генерации дендримера.

Для установки факта выхода на диффузионный режим использовался следующий критерий: тангенс угла наклона функции $MSD(t)$ от времени смещения t в двойной логарифмической шкале, должен быть равен 1:

$$MSD = 6Dt^\alpha, \alpha \approx 1$$

По результатам моделирования дендримеров различных генераций, можно утверждать, что для исследования диффузионных свойств дендримеров в растворе необходимо использовать промежуток не более 5 % от всей траектории, удостоверившись, что наклон функции $MSD(t)$ в двойной логарифмической шкале близок к 1. Также, размеры ячейки не должны влиять на диффузию макромолекулы. Для проверки этого условия были промоделированы ячейки с разным количеством растворителя (рис.). При этом размеры моделирования варьировались от 4 Rg до 8 Rg. Были установлены минимальные размеры ячейки, которые необходимы для корректного вычисления коэффициента диффузии.

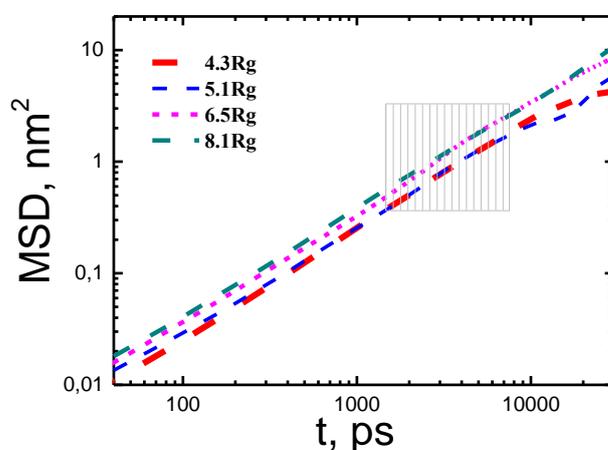


Рисунок 1. Среднеквадратичное отклонение как функция времени для кубических ячеек различных размеров в двойном логарифмическом масштабе.

Отдельно обозначен диапазон диффузионного режима

Моделирование проводилось в вычислительно ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00087).

Литература

1. MolinaN. etal. Dendrimeric antigens for drug allergy diagnosis: A new approach for basophil activation tests // Molecules. – 2018. Doi: 10.3390/molecules23050997.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИКЕТОНОВ

Шаймухаметова И.Ф.*, Богданова С.А.*, Голодков О.Н.***, Аллаяров С.Р.**

* ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия

E-mail: i.farsovna@yandex.ru

**Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

Получение новых полимеров с функциональными группами в поверхностном слое является актуальной задачей. К таким полимерам относятся поликетоны – сополимеры на основе монооксида углерода. Присутствие в полиолефиновой цепи карбонильной группы повышает способность полимера к фото- и биодеструкции, увеличивает адгезионные свойства, а также неограниченно расширяет возможности модификации полиолефинов путем проведения реакций в полимерных цепях и получения продуктов с новым комплексом свойств [1].

Представляют интерес поликетоны, которые производятся в промышленном масштабе. Алифатический тройной сополимер этилена, пропилена и оксида углерода марки Carilon представляет собой относительно новый класс полимеров с уникальными свойствами. Он имеет высокую прочность на разрыв, ударную вязкость и высокую стойкость к истиранию. Этот материал напрямую конкурирует с другими пластиками, такими как полиамиды. Он обладает хорошими барьерными свойствами по отношению к топливу и кислороду, а также высокой химической стойкостью.

Целью данной работы являлось определение поверхностных энергетических характеристик пленок поликетона Carilon (производства компании Shell), а также образцов этого полимера, модифицированных оксимированием поверхности. Свободная поверхностная энергия (СПЭ), ее кислотно-основная и дисперсионная составляющие, а также полярность поверхности определялась по данным измерения смачивания поверхности образцов десятью тестовыми жидкостями на основании концепции

аддитивности Фоукса с использованием уравнений Оуэнса-Вэндта. Краевой угол смачивания определяли при 20°C методом сидящей капли при помощи катетометра КМ-8, снабженного микрометрической насадкой. Шероховатость образцов определялась с помощью профилограмм, полученных на профилографе-профилометре П-203. Облучение образцов сополимера γ -лучами ^{60}Co проводилось нами на Уникальной Научной Установке «Гамма-100» ИПХФ РАН с мощностью дозы, равной 4 Гр/сек при 300 К.

Анализ результатов показал, что поликетон Carilon обладает высокими значениями СПЭ и полярности поверхности. Так, кислотно-основная составляющая СПЭ равна 6,74 мН/м. Оксимирование поверхности, которое проводилось выдержкой образцов в растворе гидроксиламина, приводит к уменьшению полярности. Отмечены высокие значения параметра кислотности, определенные методом Э. Бергер, свидетельствующие, что в поверхностном слое преобладают функциональные группы кислотного характера.

Установлено, что облучение образцов поликетона гамма – лучами дозой 70 и 150 Мрад приводит к изменению практически всех поверхностных энергетических характеристик. Кислотно-основная составляющая СПЭ γ_s^{ab} после облучения возрастает в 4 раза, что, очевидно, связано с радиационным окислением поверхности. Полярность поверхности x^p возрастает в 3 раза. Для этого полимера при облучении существенно уменьшается и дисперсионная составляющая γ_s^d , что, возможно, указывает на разрыхление и аморфизацию поверхностного слоя. Полярность поверхности и полная СПЭ возрастают при увеличении дозы облучения. Полученные результаты свидетельствуют о невысокой радиационной устойчивости поликетона Carilon.

Литература

1. Белов Г.П. Каталитическая сополимеризация олефинов с монооксидом углерода // Высокомолек. соед. – Б. – 1998. – Т. 40. – №3. – С. 503-517.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА ПЕКТИНОВЫХ БИОПОЛИМЕРОВ

Холин К.В.^{***}, Хризанфоров М.Н.^{*}, Минзанова С.Т.^{***}

Нефедьев Е.С.^{**}, Кадиров М.К.^{**}

**Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,
г. Казань, Россия. E-mail: kholin06@mail.ru*

***ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический
университет», г. Казань, РФ*

В водных растворах взаимодействие между ионами металлов (например, Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}) и полисахаридами обычно приводит к образованию гидрогелей со свойствами, зависящими от природы и количества катионов металла[1,2]. Важное место среди полисахаридов занимает пектин, встречающийся в клеточных стенках большинства растений, и способный связывать поливалентные катионы и формировать гели. Способность пектина связываться с ионами переходных металлов обусловлена наличием в нем карбоксильных групп и зависит от степени его метоксилирования.

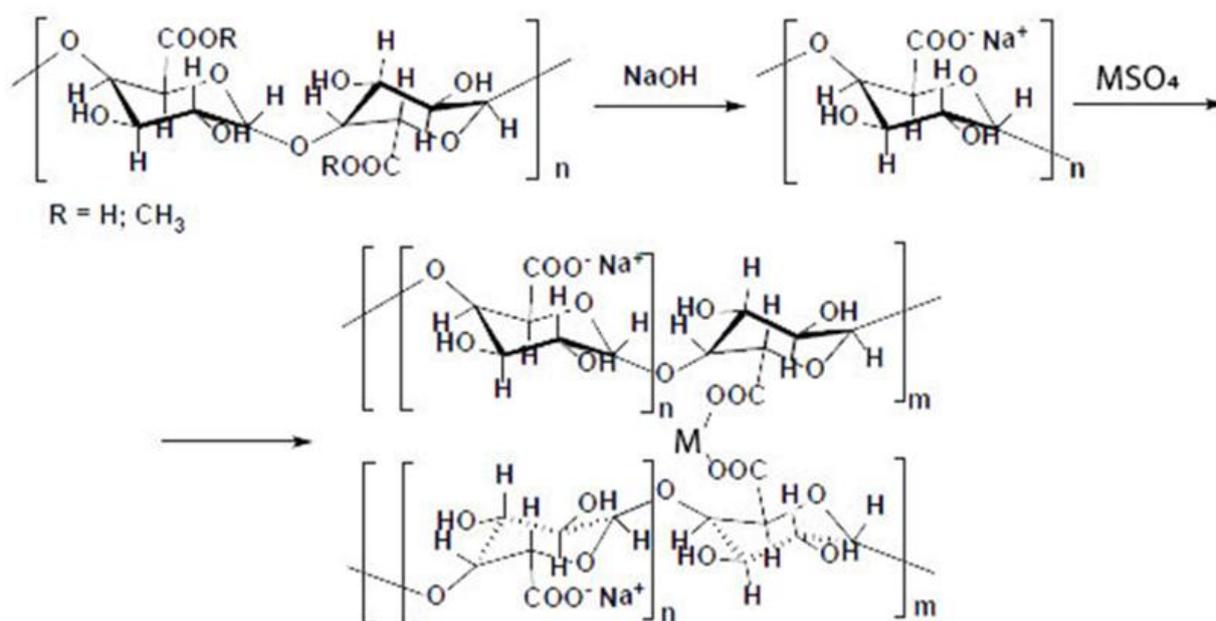


Рисунок 1. Схема получения функционализированных ионами Cu(II) и Fe(II) пектиновых биополимеров

Мы впервые предлагаем функционализированные ионами Cu(II) и Fe(II) пектиновые биополимеры в качестве потенциальных гетерокатализаторов восстановления CO₂ и выделения водорода из воды. Для проведения гетерокатализа были подобраны два способа нанесения комплексов на стеклоуглеродный электрод: электрофоретическое нанесение комплексов пектата натрия и нанесение углеродно-пастового композита на основе ионного геля в смеси с комплексом. Изучалось влияние способа нанесения комплексов на гетерокатализ обеих реакций, некоторые характеристики электрокатализаторов, а также получаемые продукты и их выходы. Найденное значение частоты оборотов катализатора ПГ-NaCu при электрофоретическом методе нанесения на стеклоуглерод в водном растворе насыщенном CO₂ при атмосферном давлении составляет 61000 с⁻¹, что является одним из самых высоких значений для известных катализаторов восстановления CO₂.

Литература

1. Assifaoui A. et al. Structural behaviour differences in low methoxy pectin solutions in the presence of divalent cations (Ca²⁺ and Zn²⁺): a process driven by the binding mechanism of the cation with the galacturonate unit // *Soft Matter*. – 2015. – Vol. 11. – №. 3. – P. 551-560.
2. Dronnet V. M. et al. Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp // *Carbohydrate Polymers*. –1997. – V. 34. – №. 1-2. – P. 73-82.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНО-ОРГАНИЗОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА В-ДИКЕТОНАТА ТЕРБИЯ
С ЗАМЕЩЕННЫМ ТИОКАЛИКС[4]АРЕНОМ

Зими́на М.В.*, Селиванова Н.М.*, Падня П.Л.**,*

Стойков И.И.**,* Галяметдинов Ю.Г.*

* *ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия*

E-mail: marina-ls@list.ru

** *ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань, Россия*

На современном этапе развития областей биомедицины и молекулярной электроники одним из наиболее перспективных и привлекательных направлений исследования является разработка оптических лантаноидсодержащих сенсоров для супрамолекулярных систем, инкорпорированных в структуру лиотропной мезофазы.

Предложен подход к созданию эффективных люминесцентных сред с использованием комплекса β-дикетоната тербия и замещенного *n*-трет-бутилтиокаликса[4]арена, содержащего четвертичные аммониевые фрагменты с аминокислотными заместителями по нижнему ободу (рис.). Смешанно-лигандный комплекс инкорпорировали в структуру лиомезофазы на основе блок-сополимера плуроник P123 с этиленгликолем (C₂H₆O₂) (рис.). Исследованы ЖК свойства системы и установлены концентрационные пределы включения комплекса в лиомезофазу (P123-C₂H₆O₂). Структура лиомезофаз была исследована методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Методом ИК-спектроскопии оценены межмолекулярные взаимодействия компонентов систем. Анализ люминесцентных свойств показал наличие интенсивной люминесценции характеризующейся наличием 4 пиков, соответствующих излучательным переходам иона Tb^{III} (рис. 1в).

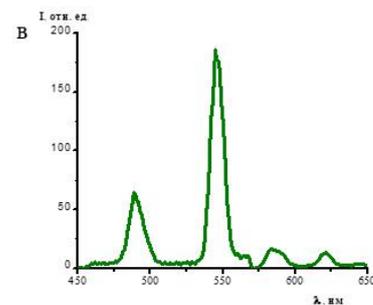
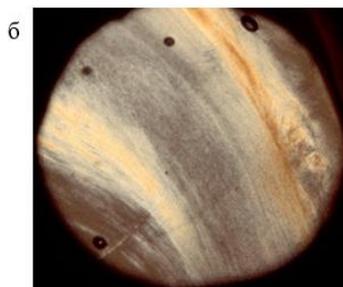
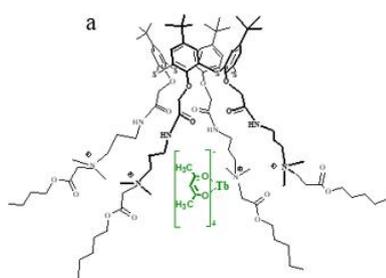


Рисунок. Строение комплекса $[Tb(acac)_4(Calix)]-a$, текстура, наблюдаемая в поляризованном свете (увеличение 100) – б; спектр люминесценции образца системы $P123-C_2H_6O_2-[Tb(acac)_4(Calix)]-в$

Таким образом, полученные «мягкие» композиты можно рассматривать как потенциальные среды, открывающие новые направления для создания многофункциональных люминесцентных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ БИСФЕНОЛА F

Тарасов И.В., Полунин С.В., Соболева Л.А., Константинова А.Н.,
Жуков Р.О., Сиротин И.С.

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия
E-mail: itarasov@mustr.ru*

Эпоксидные смолы имеют много достоинств, однако достаточно высокая горючесть ограничивает области их практического применения. Перспективными способами повышения термостойкости и огнестойкости эпоксидных смол является их модификация органофосфазенами [1], однако [1] представляет преимущественно научный интерес в связи с трудоемкостью и дороговизной процесса получения органозамещенных циклофосфазенов, [2] является более технологичным и простым, но получаемые смолы обладают относительно высокой вязкостью. Поэтому в настоящее время актуальна задача разработки более простых и технологичных способов синтеза функциональных органофосфазенов, обладающих при этом более низкой вязкостью для повышения технологичности.

В настоящей работе был осуществлен (рис. 1) одностадийный синтез модифицированных эпоксидных олигомеров, содержащих органопроизводные гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ). Реакцию проводили при мольном соотношении ГХФ и бисфенола F равном от 1:24 до 1:6 в избытке эпихлоргидрина и гидроксида калия или натрия. Полученные эпоксидные олигомеры представляли смесь низкомолекулярного олигоэпоксида с молекулярной массой в пределах 300-1000 с преобладанием диглицидилового эфира бисфенола F и высокомолекулярной фосфазеновой фракции (средняя молекулярная масса около 1500 по данным масс-спектрометрии MALDI-TOF и ГПХ). В полученном продукте с использованием комбинации методов ЯМР (на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P) и масс-спектрометрии MALDI-TOF выявлен характер замещения атомов хлора в фосфазеновом цикле с преимущественным

образованием гекса- и пента- замещённых производных с одним спиро- либо анса-фрагментом (рис. 1).

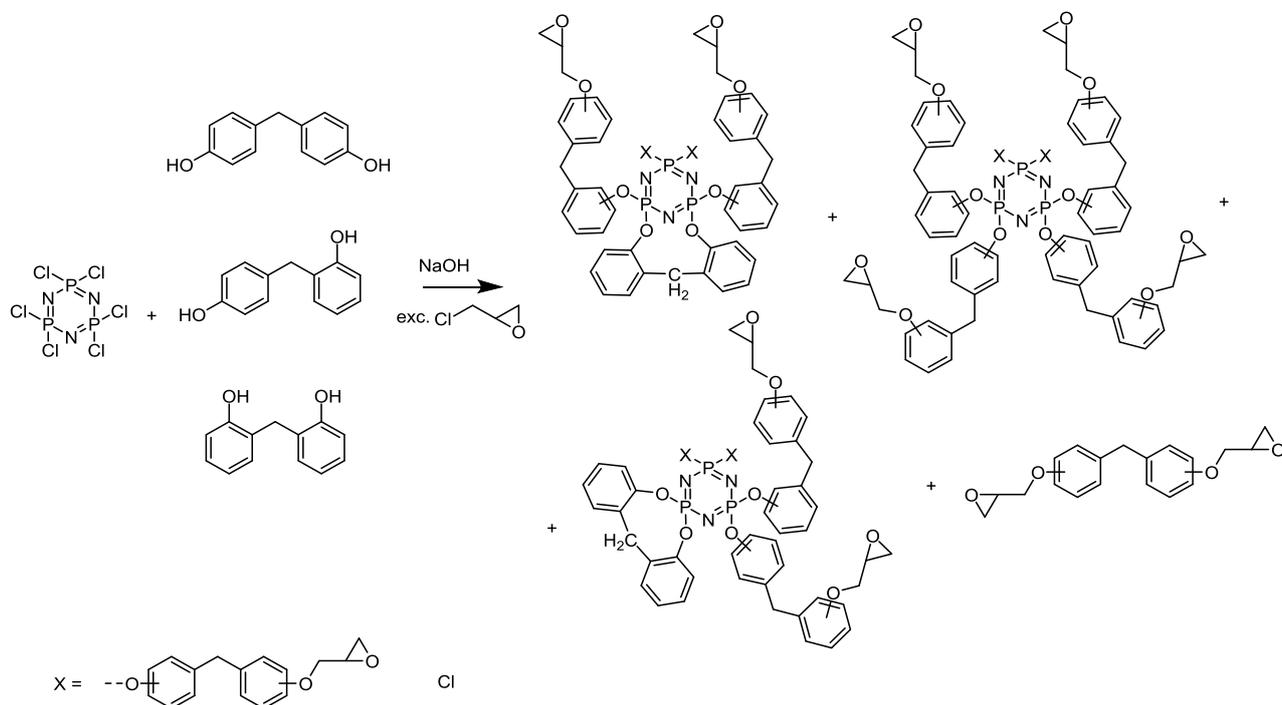


Рисунок 1. Схема синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе бисфенола F

Полученные фосфазенсодержащие смолы содержали до 4 % фосфора, имели меньшую вязкость в сравнении с аналогичными олигомерами на основе бисфенола А, также полученные смолы обладают повышенными теплостойкостью (рис. 2) и прочностью по сравнению с базовыми эпоксидными олигомерами на основе бисфенолов А и F при отверждении 4,4-диаминодифенилсульфоном (ДДС) при 180 °С в течение 8 ч, и могут в будущем найти применение в качестве компонентов связующих для полимерных композиционных материалов с пониженной горючестью, повышенной теплостойкостью и механическими свойствами.

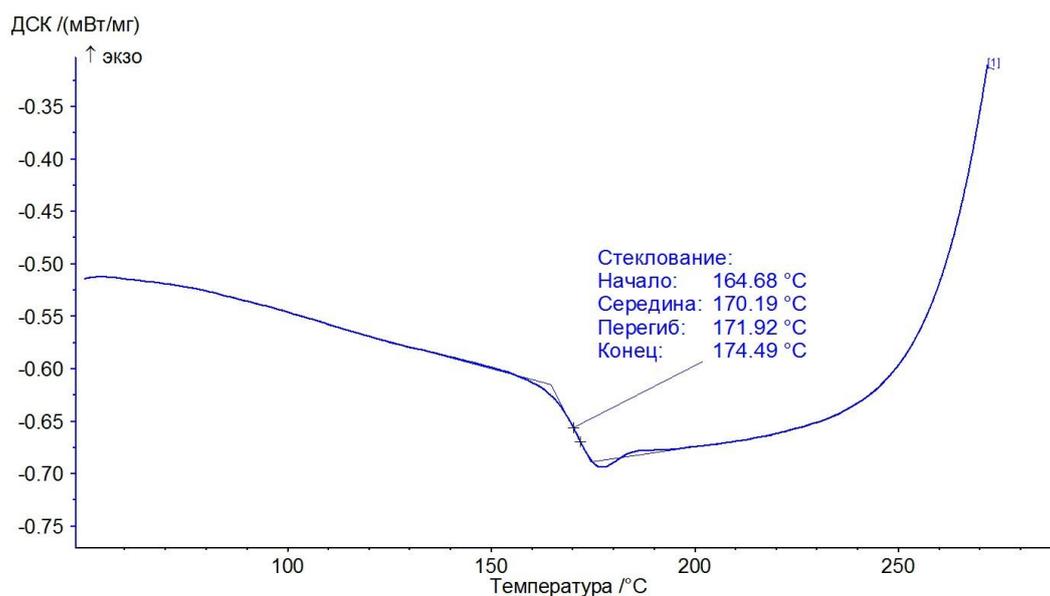


Рисунок 2. Кривая ДСК для отверждённого образца: ФЭО:ДДС = 10,1:3

Литература

1. Shui-Yu Lu. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // Prog. Polym. Sci. – 2002. – №27. – P. 1661–1712.
2. Sirotin I.S. et al. Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers // Polym. Sci. Ser. B. – 2014. – Vol. 56. – № 4. – P. 471–476.

Секция 4

Композиционные материалы,

переработка и применение

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА СВОЙСТВА ОТВЕРЖДАЕМЫХ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХЛОРБУТИЛКАУЧУКА

Ахмедгораева А.Р., Вафина Э.Р., Имамутдинов И.В., Галимзянова Р.Ю.,
Хакимуллин Ю.Н.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия*

E-mail: a_akhmedgoraeva@mail.ru

В современном строительстве в больших объемах используются полимеры для герметизации разнообразных стыков и швов. Одной из областей применения герметиков является герметизация стеклопакетов. К герметикам в этой области предъявляются следующие требования: высокая устойчивость к действию солнечного излучения, высокая влагостойкость, высокая газопаронепроницаемость, хорошая адгезия к различным материалам, экологичность, эксплуатация в широком диапазоне температур, простота нанесения, длительный срок эксплуатации.

Задача первого контура обеспечение газонепроницаемости стеклопакета, поэтому в качестве герметика все производители используют неотверждаемые герметики на основе БК и ПИБ. Второй контур отвечает за конструкционную прочность стеклопакета. Для герметизации второго контура первоначально применяли так называемые холт-мелт герметики на основе БК, но в связи с хладотекучестью таких композиций со временем наибольшее распространение несмотря на их более высокую стоимость получили отверждаемые 2-х компонентные герметики на основе полисульфидных, уретановых и в меньшей степени силиконовых герметиков.

Поэтому практический интерес получила разработка однокомпонентных «hot-melt» герметиков на основе химически модифицированных каучуков способных отверждаться на холоде без добавления отверждающего агента в присутствии влаги воздуха по принципу силанольной конденсации.

В качестве эластомера использовался силанмодифицированный хлорбутилкаучук с силанольными группами блокированными метиловым спиртом.

Установлено, что отверждение таких герметиков происходит при обычных температурах без прогрева. Скорость отверждения зависит от влажности окружающей среды в результате образования трехмерной структуры. Такие герметики после полного отверждения не обладают хладотекучестью, а физико-механические свойства находятся на уровне вулканизированных резин.

Исследовалось влияние технического углерода (ТУ) марок П-803, П-324, различных марок мела, каолина, диоксида титана.

Как и ожидалось, наибольший усиливающий эффект проявляют тех. углерод, диоксид титана. В меньшей степени это проявляется при использовании каолина и мелов.

Введение в композицию технического углерода приводит к увеличению прочности при разрыве и уменьшению относительного удлинения. ТУ марки П-803 менее активен по сравнению с маркой П-324, чем и можно объяснить, что условная прочность при разрыве композиций с маркой П-324 выше.

Установлено, что с повышением содержания карбоната кальция независимо от его природы наблюдается повышение прочности герметиков. Наиболее выраженный эффект наблюдается в случае использования Winnofil SPT.

Высокой адгезионной прочностью обладают композиции с содержанием каолина, максимальное значение адгезии образцов с каолином практически в два раза выше, чем у композиций с ТУ и диоксидом титана.

Таким образом, показана возможность введения наполнителей в отверждаемые герметики на основе хлорбутилкаучука с получением вулканизатов с хорошим уровнем свойств.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ СИЛИКАГЕЛЯ, ЦЕОЛИТА И АЛЮМОГЕЛЯ В ПОЛИУРЕТАНАХ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Бахриддинов С.Ф., Сафиуллина Т.Р., Зенитова Л.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия*

Большое количество неутилизованных промышленных отходов, к которым можно отнести сорбенты, формованные реагенты, катализаторы, являются хорошими ресурсами для вторичного использования в качестве наполнителей во многих композиционных материалах [1].

Целью данной работы является изучение возможности получения литевых полиуретанов (ПУ) на основе СКУ-ПФЛ-100 и твердых отходов нефтехимических производств (ТОНП) – оксида кремния (силикагеля), оксида алюминия (алюмогеля) и цеолита.

Актуальность данной темы заключается в том, что использование ТОНП в качестве наполнителей ПУ позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, удешевить получаемые материалы и расширить спектр их применения.

Для синтеза базового и наполненных ПУ холодного отверждения использовались форполимер СКУ-ПФЛ-100 (ТУ 38.103-137-78); твердые отходы в качестве наполнителя: силикагель (ГОСТ 3956-76); оксид алюминия (ГОСТ 8136-85), цеолит (ТУ 2163-001-1267836-2001), отверждающий агент 4-4'-метилден-бис-(о-хлоранилин) (Куралон) (ТУ 6-14-9-80).

Наполнители предварительно измельчались на шаровой мельнице, просеивались через сита до размеров менее 45 мкм. Размеры частиц просеянных наполнителей определялись с помощью системы для характеристики наночастиц Malvern Zetasizer Nano-ZS. Затем наполнители просушивались для удаления свободной и молекулярной влаги при температуре от 150 до 160 °С, а затем вводились в полимерную матрицу в процессе синтеза ПУ холодного отверждения (СКУ-ПФЛ ХО) по стандартной методике. Содержание наполнителей варьировалось

от 0 до 50 %масс. Полученные образцы подвергались физико-механическим испытаниям в соответствии с ГОСТ 270-75, ГОСТ 27110-86, ГОСТ 263-75 [2].

По результатам физико-механических испытаний были выведены оптимумы наполнения: силикагель – 30%масс.; алюмогель – 10 %масс., цеолит – 20 %масс.

Так как СКУ-ПФЛ ХО используются в качестве герметизирующих и покровных материалов, соприкасающихся с различными средами, в том числе и агрессивными, то было изучено поведение образцов в среде некоторых растворителей [3]. Были проведены исследования по набухаемости образцов СКУ-ПФЛ ХО в водной и бензиновой средах при стандартной температуре. Были рассчитаны степень набухания, скорость набухания и константа скорости набухания наполненных и ненаполненных образцов.

Также были изучены показатели старения данных образцов ПУ. При проведении испытания на старение образцы ПУ находились в помещении лаборатории при нормальных условиях окружающей среды и не испытывали на себе воздействий, которым подвергаются материалы при эксплуатации. Старению образцы подвергались в течение 5 лет.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Определены оптимумы наполнения ПУ холодного отверждения на основе СКУ-ПФЛ-100, которые составляют: силикагель – 30%масс., алюмогель – 10 %масс., цеолит – 20 %масс.

2. Выявлено, что наполненный СКУ-ПФЛ холодного отверждения независимо от природы наполнителя имеет хорошую стойкость к бензиновым средам и невысокую гидролитическую стойкость.

3. Исследованы физико-механические показатели наполненных полиуретановых композиций после старения в нормальных климатических условиях в течение 5 лет, рассчитаны основные показатели качества материалов с использованием пакета Microsoft Office Excel.

4. Нами показано, что после старения образцы с наполнением 10-20 %масс. цеолита имеют удовлетворительные показатели старения и их

рекомендуется использовать при долговременной эксплуатации ПУ материала. При этом возможно использование ПУ с содержанием цеолита 40% масс. при условии ежегодной замены последнего.

5. Использование силикагеля в СКУ-ПФЛ холодного отверждения в количестве 10 %масс. практически не приводит к потере физико-механических свойств после старения. Поэтому его рекомендуется использовать именно в таком концентрационном интервале, так как данные материалы более долговечны, чем остальные образцы. Однако, возможно использование ПУ с 20-30% масс. наполнением силикагеля на неотвественных узлах конструктивных материалов, где возможна его материала через 1-2 года.

6. Проведение испытаний на старение наполненных алюмогелем образцов не представлялось возможным из-за их структуры, поэтому нами даны рекомендации применения наполнителя – алюмогеля в ПУ типа СКУ-ПФЛ холодного отверждения в пределах 10 %масс. Срок эксплуатации таких герметиков не должен превышать 1-2 лет.

Литература

1. Ковалевская И.В. Комплексный подход к проблеме обезвреживания отхода нефтехимической и нефтегазовой отрасли – силикагеля/Ковалевская И.В., Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова, А.З. Ахметова, Л.Н. Саттарова//Вестник Казан. технол. ун-та, т.15, в.20, 2012.- с. 140-144 .
2. Ковалевская И.В. Модификация полиуретановых герметиков дисперсными неорганическими наполнителями/ Хусаинова Г.Р., Сафиуллина Т.Р., Зенитова Л.А // Вестн. казан. технол. ун-та. – 2010. №1. – с. 225-233.
3. Бурькин А.Д. Утилизация твердых промышленных отходов как альтернативный способ модификации полимеров /А.Д. Бурькин, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова // Процессы, технологии, оборудование и опыт переработки отходов и вторичного сырья: сб. трудов III Всероссийской науч.-практ. конф., Самара, 8-10 апреля 2008 г. – Спец. вып. Изв. Самарского науч. центра РАН. – Самара: Изд-во Самарского науч. центра РАН, 2008. – С. 16-20.

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ ПАВ СИЛИКАТАМИ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Готлиб* Е.М., Валеева** А.Р., Нцуму* Р.Ш., Галимов** Э.Р.

**Казанский национальный исследовательский технологический университет
г. Казань, Россия. E-mail: egotlib@yandex.ru*

***Казанский национальный исследовательский технический университет им.
А.Н. Туполева, г. Казань, Россия. E-mail:alina.valeeva@yandex.ru*

Введение. Исследования независимых авторов [1,2] указывают на плохую совместимость зола рисовой шелухи (ЗРШ) с полимерной матрицей. При этом, поверхностно-активные свойства наполнителей являются определяющим фактором при молекулярном взаимодействии на межфазной границе. Эффективным и традиционным способом их регулирования является применение ПАВ различного строения, содержащих реакционноспособные группы, обеспечивающие сродство поверхности кремнезема с полимером [2].

Экспериментальная часть. В качестве наполнителя композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отвержденной аминофенолом АФ-2 (ТУ 2494-052-00205423-2004), применялась ЗРШ, полученная сжиганием рисовой шелухи при температуре 500 °С, неактивированная и обработанная ПАВ класса четвертичных аммонийных солей (ЧАС): АЛКАПАВ 1214С.50 Алкилтриметиламмоний хлорид (ТУ 2482-004-04706205-2005), КАТАПАВ 1618С.50 Алкилбензилдиметиламмоний хлорид (ТУ 2482-003-04706205-2004); ТАБАХ Триоктилбензиламмоний хлорид 50% (ТУ 2482-015-04706205-2008); КАТАПАВ 1214С.50 Бензилдиметиламмоний хлорид, (ТУ 2482-003-04706205-2004);ОКСИПАВ А1214С.50 Алкилдиметиламинооксид, (ТУ 2482-007-04706205-2006).

рН водных суспензий ЗРШ определялись методом рН-метрии с помощью комбинированного измерителя марки SevenMulti (ГОСТ 21119.3-91); золь-гель анализ проводился в аппарате Сокслета в кипящем ацетоне (ГОСТ 18694-80); износостойкость образцов определялась на вертикальном оптиметре ИЗВ-1, а твердость - по методу Шора по ГОСТ 24621-91; определение коэффициента

статического трения проводилось по стандартной схеме испытания «шарик-диск» (ASTM G99–959, DIN50324 и ISO 20808).

Обсуждение результатов. Определение pH водных суспензий показало, что поверхностные свойства ЗРШ зависят от химического строения применяемых ПАВ (табл. 1).

Таблица 1. pH водной суспензии ЗРШ, неактивированной и обработанной ПАВ

№п/п	Наименование ПАВ	pH
1	ЗРШ 500 °С	9,95
2	ЗРШ 500 °С, обработанная КАТАПАВ 1214. С 50	9,38
3	ЗРШ 500 °С, обработанная ТАБАХ	8,71
4	ЗРШ 500 °С, обработанная ОКСИПАВ А 1214.50С	10,09
5	ЗРШ 500 °С, обработанная АЛКАПАВ 1214.50С	9,38
6	ЗРШ 500 °С, обработанная КАТАПАВ 1618. С 50	9,51

Все катионактивные ЧАС снижают pH ЗРШ. Наибольший эффект оказывает ТАБАХ (табл.1). Исключением является применение неионогенного ОКСИПАВА 1214.50С, повышающего этот показатель. Все исследованные образцы ЗРШ, активированные ЧАС, имеют щелочную природу поверхности, но самые высокие значения pH характерны для золы, обработанной ОКСИПАВ.

Установлено, что ЗРШ обеспечивает уменьшение износа и коэффициента статического трения эпоксидных композиций [3] с одновременным ростом их твердости (табл. 2). Активация ЗРШ ЧАС снижает модифицирующий эффект золы рисовой шелухи и способствует уменьшению содержания золь-фракции.

Таблица 2. Физико-механические свойства ЗРШ, неактивированной и обработанной ПАВ

№ п/п	Наименование ПАВ	Содержание геля, %	Износ, $\times 10^{-6}$	Твердость, HD	Коэффициент статического трения
1	Контроль	84,58	19	46,01	0,1935
2	ЗРШ 500 °С	92,22	12,2	50,16	0,07595
3	ЗРШ 500 °С, обработанная КАТАПАВ 1214. С 50	74,4693	13,1	40,6	0,06489

4	ЗРШ 500 °С, обработанная ТАБАХ	72,5969	13,8	40,01	0,1256
5	ЗРШ 500 °С, обработанная ОКСИПАВ А 1214.50С	71,3842	14,2	43,9	0,08
6	ЗРШ 500 °С, обработанная АЛКАПАВ 1214.50С	72,4971	16	46,47	0,0879
7	ЗРШ 500 °С, обработанная КАТАПАВ 1618. С 50	68,8694	12,2	43	0,061

Объяснение этого экспериментального факта требует дополнительных исследований. Вероятно, ЧАС оказывают существенное влияние на процесс формирования и характеристики сетчатой структуры.

Заключение. Модификация ЗРШ приводит к снижению износа и коэффициента статического трения, а также повышению твердости эпоксидных материалов. Применение ЧАС для активации поверхности этого наполнителя снижает его модифицирующий эффект, не зависимо от химического строения ПАВ.

Литература

1. P. T. Tran, J.-C. Bénézet, and A. Bergeret, «Rice and Einkorn wheat husks reinforced poly (lactic acid) biocomposites: effects of alkaline and silane surface treatments of husks,» *Industrial Crops and Products*, vol. 58, pp. 111–124, 2014
2. K. Majeed, A. Hassan, and A. A. Bakar *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 30, no. 2, pp. 120–140, 2014.
3. Готлиб Е.М. Зола рисовой шелухи как наполнитель эпоксидных материалов / Е.М. Готлиб, Е.С. Ямалеева, И.М. Твердов, А.Р. Валеева, Т.Н.Ф. Ха // Сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» / отв. ред. Н.Е. Темникова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. - Казань: КНИТУ, 2020. - С. 7.

БИОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Горбачев А. В., Файзуллин И. З., Вольфсон С. И., Канарский А. В.,
Захаров И. В.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия*

E-mail: alexandergorbachow@gmail.com

Одним из ключевых направлений в создании прогрессивных материалов, отвечающих современным требованиям экологической безопасности и обладающих уникальными функциональными свойствами, является расширение использования полимерных композиционных материалов, армированных растительными наполнителями [1].

Конструкционные свойства армированных полимеров во многом определяются межфазными взаимодействиями [2]. Например, высокие физико-механические показатели обеспечиваются увеличением адгезионного воздействия путем направленного регулирования процессов на границе контакта матрица – наполнитель. Все большее применение находят химические способы модификации наполнителей: сополимеризация с мономерами другой химической структуры, прививка боковых цепей, присоединение или отщепление функциональных групп. Однако применение этих методов сопровождается некоторыми техническими трудностями [3].

Новые возможности открывает биохимическая модификация растительных наполнителей. Модификацию наполнителей в работе проводили ферментным препаратом Оллзайм Вегпро (Alltech, США), которая состоит в гидролизе гемицеллюлозы. При этом гидрофобные компоненты сырья, такие как лигнин, липиды (жиры) становятся более доступными для взаимодействия с гидрофобным полипропиленом [4]. В качестве полимерной матрицы композиций использовался промышленный полипропилен (ПП) марки 1316М (ПАО «Нижекамскнефтехим»). В качестве наполнителей были выбраны древесная мука, измельченная шелуха подсолнечника и риса.

Для выявления оптимальных условий обработки наполнителя ферментным препаратом были проведены различные режимы смешивания. Ход

процесса смешения фиксируется на плотограмме зависимости крутящего момента от времени, согласно которой было выявлено оптимальное время смешения и отсутствие деструкции ферментного препарата.

Обработку наполнителя, а затем и сами полимерные композиции получали в смесительной камере «Measuring Mixer 350E» пластикордера «Plasti-Corder®Lab–Station» (Германия). Образцы для испытаний готовились на литьевой машине «Krauss Maffei ClassiX 50-180» (Германия).

В ходе физико-механических испытаний композиций было выявлено, что биохимическая модификация растительного наполнителя ферментным препаратом Оллзайм Вегпро (Alltech, США) позволяет улучшить физико-механические свойства композиций. Установлено, что при модификации наполнителя ферментом увеличивается прочность композиций при растяжении по сравнению с контрольным образцом без фермента: на 18 % – у композиций с древесной мукой, на 8 % – с шелухой подсолнечника, с шелухой риса – незначительно. Ударная вязкость по Шарпи увеличилась во всех образцах, максимальный показатель вязкости показал образец с древесной мукой (на 30%). На плотность и твердость композитов обработка наполнителя повлияла незначительно.

Таким образом, предложенный подход позволяет перейти к новой технологии получения экологичных полимерных композиционных материалов. Работа позволяет, так же, решить проблему утилизации отходов лигноцеллюлозной биомассы, которые занимают огромные территории и влияют на экологию. Дальнейшее исследование необходимо направить на оптимизацию расхода выбранного ферментного препарата и режима биомодификации для каждого вида наполнителя.

Литература

1. Файзуллин И. З. и др. Влияние наполнителей и технологических добавок на реологические свойства древесно-полимерных композитов //Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №. 10.
2. Volfson S. I. et al. The physicomechanical and rheological characteristics of wood–polymer composites based on thermally and mechanically modified filler //International Polymer Science and Technology. – 2017. – Т. 44. – №. 2. – С. 49-54.
3. Morozova E. M. et al. Influence de l'apprêtage des fibres organiques sur les propriétés des plastiques //Plastičeskie massy. – 1987. – №. 5. – С. 21-22.
4. Ротмистров М. Н., Гвоздяк П. И., Ставская С. С. Микробная деструкция синтетических органических веществ. – Наукова думка, 1975.

СИНТЕЗ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, НАПОЛНЕННЫХ ШУНГИТОМ

Данильченко А., Моряков М., Кияненко Е.А., Зенитова Л.А.
*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г.Казань, Россия. E-mail: kiyanenکو.lena@yandex.ru*

Рост требований рынка к физико-механическим характеристикам лакокрасочных покрытий, сложность условий эксплуатации, развитие синтеза различных полимеров дают толчок к разработке новых и модификации существующих покрытий.

В процессе эксплуатации суда подвергаются интенсивному воздействию различных коррозионно-активных сред: морской и пресной воды, солевого тумана, атмосферных климатических факторов, промышленных выбросов. Сложные условия эксплуатации предъявляют повышенные требования к надёжности систем лакокрасочных покрытий, применяемых для защиты от коррозии корпуса судна [1].

В настоящее время эксперты оценивают российский рынок лакокрасочных материалов (ЛКМ) для судостроения в 1,5÷2,0% от объема мирового рынка. Потребление материалов и покрытий растет на 5÷10% в год, более половины ЛКМ, продающихся у нас, относят к произведенными в России. При этом необходимо отметить, что процесс импортозамещения продвигается достаточно тяжело.

Области применения покрытий:

- подводная часть корпуса судна и днище;
- пояс переменных ватерлиний;
- боковые кили и другие выступающие части корпуса;
- надводный борт, надстройки и рубки снаружи, мачты, открытые палубы, палубные механизмы и т.д.;
- вкладные цистерны и трубопроводы под котловую воду, нефтепродукты, топливо, масло, фекальные стоки и т.п.

Полиуретан является синтетическим материалом, одной из разновидностей эластомеров. Он имеет повышенную стойкость к воздействию агрессивных сред, высоких и низких температур [2]. Благодаря этим свойствам широко применяется в различных сферах промышленности.

К основным преимуществам полиуретанового лака для металлических поверхностей относятся:

- высокая адгезия к негрунтованному металлу;
- устойчивость к агрессивным воздействиям атмосферы, пресной и морской воде и другим разрушающим факторам;
- небольшое время высыхания – от 2 часов в зависимости от типа ПУ лака.

Недостатки полиуретановых лакокрасочных материалов:

- высокая стоимость по сравнению с другими видами лакокрасочных материалов;
- доля полиуретановых красок на рынке невелика, на рынке они представлены относительно мало, поэтому найти подходящий по свойствам состав может быть непросто [3].

В данной работе проведен синтез полиуретанового лака на основе простых полиэфиров, форполимера СКУ-ПФЛ-100, отвердителя МОКА, наполненных шунгитом.

Для получения образцов полимерного композиционного материала (ПКМ) полиуретан наполняли шунгитом в количестве от 5 до 50 % масс.

На рисунке 1 представлены кривые термогравиметрического анализа образцов полиуретана, наполненного в количестве 0, 10, 30, 50 % масс. Выявлено, что начало деструкции образца ПУ наблюдается при температуре 238 °С, при этом введение шунгита не ухудшает термостойкости композиций вплоть до наполнения в количестве 50 % масс., но значительно уменьшает себестоимость образцов ПУ.

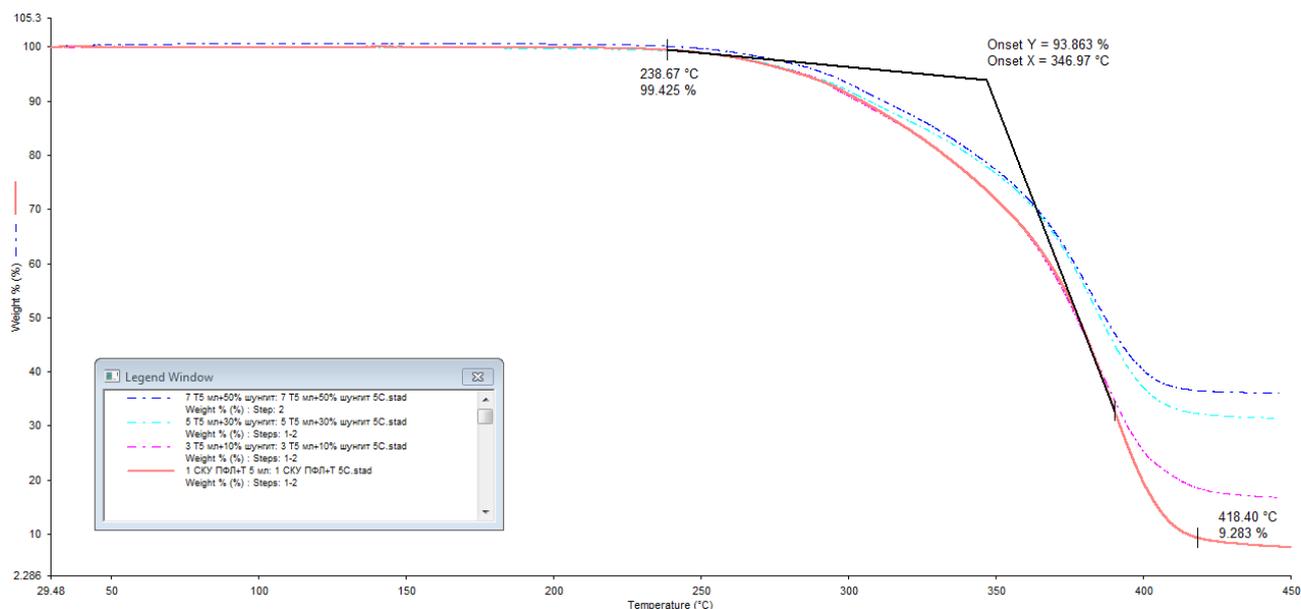


Рисунок 1. Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) образцов полиуретана, наполненного шунгитом в количестве 0, 10, 30, 50 % масс.

Полученные покрытия на основе полиуретана, наполненные шунгитом, имеют высокие физико-механические показатели: прочность на растяжение, на разрыв, твердость, адгезию, а также стойкость к агрессивным средам.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-29-18051.

Литература

1. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М.Л. Кербер и др., под ред. академика А.А. Берлина. – Изд-во: ЦОП Профессия, 2018. – С.640.
2. Зонненшайн М.Ф. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение / М.Ф. Зонненшайн. – Изд-во: ЦОП Профессия, 2018. – С.576.
3. Нотон Б. Применение композиционных материалов в технике. Серия «Композиционные материалы», т. 3 / Пер. с англ.; под ред. С.Е. Салибекова. — М.: Машиностроение, 1978. — 270 с.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПГА

Илалова Г.Ф., Сафиуллина А.Х., Галяветдинов Н.Р., Сафин Р.Р.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г. Казань, Россия. E-mail: guzel.ilalova1995@gmail.com*

В настоящее время интенсивный рост количества отходов из полимерных упаковок создает глобальную проблему загрязнения окружающей среды, а вторичная их переработка или их правильная утилизация требует больших трудозатрат, капиталовложений и дорогостоящего оборудования [1, 2]. Одним из перспективных направлений снижения нагрузки на экологию является создание биodeградируемых полимерных композитов и материалов [3,4] с высокими прочностными показателями.

С целью решения данных проблем, были проведены исследования, направленные на получение биоразлагаемых композитов. Для создания опытных образцов были использованы древесный наполнитель в виде тонкодисперсной муки и связующее - биodeградируемый полимер полигидроксиалканоат (ПГА) в виде полимерной крошки. В результате смешения полимера с древесным наполнителем в обогреваемом смесителе «Брабендер» была получена полимерная композиция. Далее, на инъекционной литьевой машине методом литья под давлением были изготовлены опытные образцы следующим образом: перерабатываемый термопласт нагревается и плавится в материальном цилиндре при температуре 160°C, из которого впрыскивается в предварительно замкнутую форму под действием поршня.

Дальнейшие испытания опытных образцов композита проводились на Копере UGT-7045-MDL для определения ударной вязкости и на Универсальной испытательной машине UAI-7000 M. Маятниковый копер используется для определения ударной вязкости по Шарпи и Изоду. Напольная испытательная машина применяется для испытаний на растяжение, сжатие, сдвиг и прочность на разрыв.

На рисунке 1 представлены графические зависимости ударной вязкости по Шарпи и Изоду. С ростом количества наполнителя в композите до 60%, наблюдается снижение ударной вязкости как по Изоду, так и по Шарпи. Далее наблюдается небольшое повышение данных значений, что может объясняться увеличением взаимодействия древесных частиц между собой.

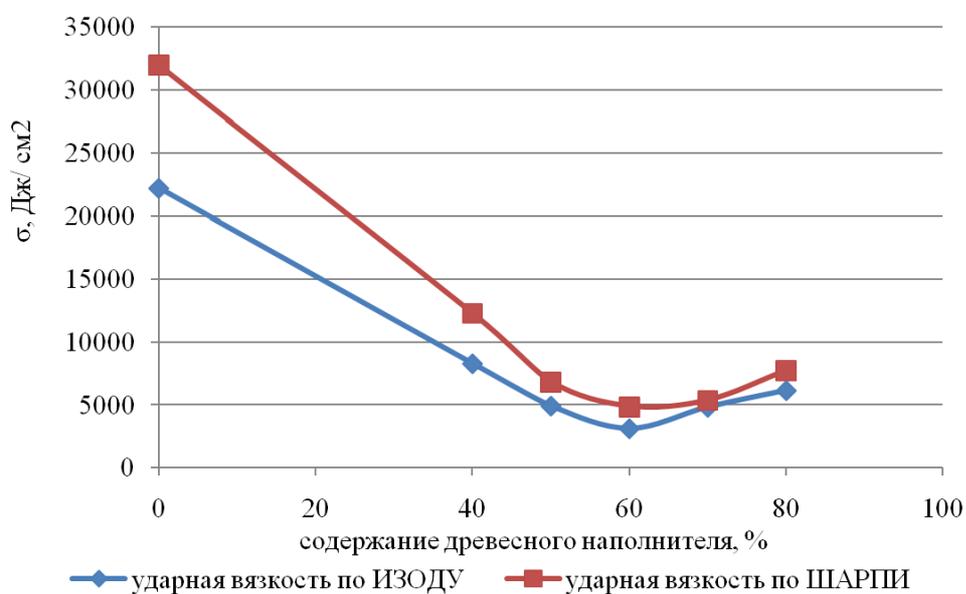


Рисунок 1. Графики зависимости ударной вязкости по Шарпи и Изоду

Кроме того, были проведены исследования на растяжение и на изгиб, в ходе которых были получены результаты показатели модулей упругости: с увеличением содержания наполнителя до 40 %, модуль упругости при растяжении увеличивается, затем наблюдается его снижение, в то время, как модуль упругости при изгибе постоянно растет, что является характерным для многих древесно-наполненных полимеров. Также, в ходе проведения экспериментов, были получены результаты прочности на растяжение, которые показали снижение данного показателя при увеличении содержания наполнителя в образцах. Согласно результатам, после достижения композитом 40 %-ного содержания наполнителя происходит значительное снижение физико-механических характеристик композита. Кроме того, были получены экспериментальные данные относительного удлинения образцов композита при максимальном их напряжении, которые показали значительную разницу в

показателях относительного удлинения между образцами из чистого полимера (ПГА) и древесно-наполненными образцами.

В ходе проведенных экспериментальных исследований были получены графические результаты, которые показали возможность применения древесного наполнителя в производстве дешевых биоразлагаемых композитов для упаковочной продукции. Было выявлено, что в диапазоне содержания древесного наполнителя в пределах 40% материал обеспечит высокие прочностные характеристики с возможностью создания из него прочной упаковочной продукции. Кроме того, добавление в состав композита экологически безопасного растительного наполнителя обеспечивает высокую скорость ее биodeградации в естественных условиях, снижая тем самым экологическую нагрузку на окружающую среду.

Литература

1. W. Jia, R. H. Gong, C. Soutis & P. J. Hogg 2014 Biodegradable fibre reinforced composites composed of polylactic acid and polybutylene succinate *Plastics, Rubber and Composites Macromolecular Engineering* (vol. 43(3)) pp 82–88.
2. Thomas Wittek, Toshio Tanimoto 2009 Biodegradable Starch-Based Resin Reinforced with Continuous Mineral Fibres *Processing Characterisation and Mechanical Properties Advanced Composite Materials* (vol. 18(2)) pp 167-185.
3. Sabirova, G.A., Safin, R.R., Galyavetdinov, N.R., Shaikhutdinova, A.R. 2019 Research of biodegradable wood completed composite materials based on polylactide *Journal of Physics: Conference Series* (vol. 1399 (4)) pp 044117.
4. Safiullina A.Kh., Safin R.R., Mukhametzyanov Sh.R., Sabirova G.A., Shaikhutdinova A.R. 2020 Ozone processing as a method for increasing adhesional properties of wood 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2020 pp. 403-410.

ХИНОЛОВЫЕ ЭФИРЫ И ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКОВ

Ключников* О. Р., Ключников** Я.О.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия. E-mail: olegknitu@ya.ru

**ООО «Олепластика», г. Казань, Россия. E-mail: info@oleplstica.ru

Открытие Зорик В.В. с соавт. [1] хиноловых эфиров (ЭХ) позволило заменить гетерогенную систему вулканизации *n*-хинондиоксим + MnO₂ и далее с успехом применять хиноловые эфиры в разработке эластомеров и клеев [2-6].

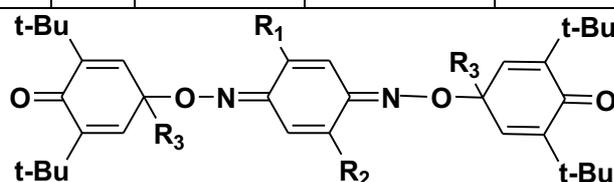
В качестве величины характеризующей реакцию способность хиноловых эфиров было предложено использовать величину T_{кр} (критическую температуру), определяемую из экспериментально найденных аррениусовских параметров [7], при которой константа скорости вулканизации $k = 1 \cdot 10^{-6}$, с⁻¹.

$$T_{кр} = \frac{E}{19,142 \cdot (6 + \lg A)} - 273,15, \text{ } ^\circ\text{C}$$

Активационные характеристики, условия и T_{кр} представлены в таблице.

Таблица. Условия и характеристики реакции вулканизации каучуков

№, шифр	ЭХ, R ₁ , R ₂ , R ₃	T _{пл.} , °C	Каучук	T _{вулка-} низации, °C	E [#] ± 2, кДж/моль	lgA ± 0,2	T _{кр} ± 4, °C
ЭХ-1	H, H, t-Bu	168	СКИ-3	100 - 130	90,0	10,1	18,4
			СКЭПТ-40 ЭНБ	100 - 130	89,7	9,7	25,4
ЭХ-2	H, H, O-Me	165	СКИ-3	100 - 130	83,7	9,4	11,8
ЭХ-10	Me, i-Pr, t-Bu	199	СКИ-3	110 - 140	135,6	15,7	53,3
4	Me, i-Pr, Me	137	СКИ-3	100 - 130	119,6	13,9	40,1
5	O-Et, H, t-Bu	168	СКИ-3	100 - 120	114,6	13,5	34,3
6	O-Oct, H, tBu	130	СКИ-3	100 - 130	109,6	12,6	34,3
7	Me, H, t-Bu	170	СКИ-3	100 - 120	116,7	13,3	42,5

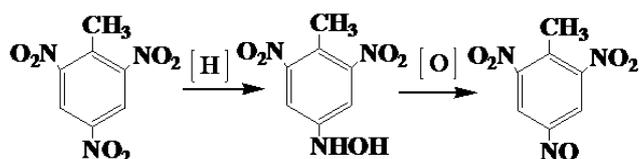


Из таблицы видно, что введение алкильных и алкоксильных заместителей

в хинондиоксимное кольцо приводит к снижению реакционной способности ($T_{кр}$) хиноловых эфиров. Наибольшей величиной $T_{кр}$ в ряду исследованных соединений обладает ЭХ-10, что связывается нами с более высоким расчетным значением заряда на кислородах нитрогруппы *тимо*-динитрозобензола, и увеличением барьера в реакции присоединения- вулканизации.

Значение $T_{кр}$ имеет и технологический смысл- предельную, критическую температуру хранения сырых резин, клеев или не вулканизированных изделий.

Повысить вулканизирующую активность хиноловых эфиров можно сдвинув равновесие нейтрализацией образующихся феноксильных радикалов из ЭХ, для этой цели в работе [8] был опробован ряд *моно*-нитрозоаренов, что позволило снизить $T_{кр}$ на 10÷20 °С. Наиболее эффективно проявили себя 4-нитрозо-N,N'-диэтиланилин для СКИ-3 и 1,3,5-трихлорнитрозобензол для СКЭПТ-ЭНБ. Сделан прогноз о высокой ускоряющей способности 4-нитрозо-2,6-динитротолуола, с возможностью его получения по схеме:



Интересным направлением использования хиноловых эфиров стала разработка нового эластомерного арт-материала - отверждаемого в резину пластилина [9, 10] для 3D творчества. На рисунке показана первая объемная резиновая картина формата А0 по мотивам В. Ван-Гога «Звездная ночь», вулканизованная в воздушном термостате при 100 °С за 30 минут ИК-излучением 16 ламп накаливания 75-95 Вт.



Литература

1. Зорик В.В., Комаров В.Ф., Зорик С.Ф., Королёв Г.В. Хинолидные эфиры – новые вулканизующие агенты бутилкаучука // Каучук и резина, -1978. -№6. -С. 15-19.
2. Жарков А., Яскин А. Пионеры отечественного ракетостроения// Бийский Вестник, № 4 (40). -2013. –С. 41.
3. Яскин А.В. Конструкции и отработка ракетных двигателей на твёрдом топливе: учебное пособие / Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. - Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. - 200 с.
4. Левченко С.И. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Зависимость вулканизации эластомеров хиноловыми эфирами. –Днепропетровск, ДФНИИРП. -1987. -16с.
5. Ключников О.Р. С-нитрозо-N-оксидные системы вулканизации непредельных каучуков / Дисс. докт. хим. наук. -Казань, КГТУ, 2005. -236 с.
6. Люсова Л.Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных клеевых композиций / Дисс. докт. тех. наук. -М. 2007.
7. Ключников О.Р., Макаров Т.В., Вольфсон С.И., Дебердеев Р.Я. Строение и реакционная способность хиноловых эфиров в реакции вулканизации каучука СКИ-3 // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Вып. X. Часть 3. –Казань, Изд-во КГУ. -2003. -С. 251 - 254.
8. Ключников Я.О., Ключников О.Р., Вольфсон С.И. *Моно*-нитрозоарены в качестве ускорителей вулканизации непредельных каучуков хиноловым эфиром ЭХ-1 // Вестник Казан. технол. ун-та. -2012. -№ 16. -С. 106-108.
9. Патент РФ 2575652. МПК В29С35/08, В44С3/04, С08L21/00. Отверждаемый пластилин Ключниковых / Ключников О.Р., Ключников Я.О., Ключников И.О., Ключникова В.С. Оpubл. 2016, Бюл. № 5.
10. Klyuchnikov O.R. Development of the direction of vulcanization of elastomers with quinol ethers // International Conference “Scientific research of the SCO countries: synergy and integration”. September 16, 2020. Beijing, PRC. -Part 1: Participants’ reports in English. -P. 80-88.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕР НА СВОЙСТВА ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кочетков В.Г., Каблов В.Ф., Новопольцева О.М.,
Кейбал Н.А., Залыбина А.И.

*Волжский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»,
Волжский, Россия. E-mail: vg.kochetkov@mail.ru*

Защиту конструкций специального назначения, работающих в условиях высокотемпературного воздействия, осуществляют с помощью жертвенных огнетеплозащитных эластомерных покрытий. Данные изделия работают при экстремальных температурах не только в статических, но и в динамических условиях, а, следовательно, они должны иметь достаточно высокие физико-механические и теплофизические показатели.

Известно [1], что введение микросфер в состав эластомерных огнетеплозащитных материалов способствует повышению характеристик последних, снижению их плотности. Однако для улучшения распределения микросфер в эластомерной матрице необходимо повышение их сродства к полимеру путем создания на их поверхности буферного слоя. Решение этой задачи и обеспечение равномерной доставки модификатора в зону контакта материала с тепловым потоком, возможно за счет создания на поверхности микросфер слоя из полифениленоксида (ПФО). ПФО обладает высокой термостойкостью и низкой плотностью, что делает перспективным его применение для защиты конструкций в авиаракетостроении. Его введение в состав полимерной композиции напрямую не возможно ввиду высокой температуры плавления (выше температуры переработки каучука) и твердости.

Целью работы являлось исследование влияния введения модифицированных алюмосиликатных микросфер (МСФ) (с фракционным составом 20–100 мкм и толщиной стенки 5–10 % от диаметра) на комплекс вулканизационных, физико-механических, теплофизических и

огнетеплозащитных свойств резин на основе этиленпропилендиенового каучука, содержащих 30 мас. ч. наполнителя (сажа белая БС-120) и серную вулканизирующую группу.

Модификацию поверхности микросфер проводили 5%-ным раствором полифениленоксида в стироле при постоянном перемешивании и последующем высушивании до постоянной массы. Для усиления связи модификатор – поверхность микросфер предварительно проводилась обработка микросфер силаном Si-694. В состав модифицирующей добавки дополнительно вводили 0,1 мас. ч. фуллеренов C_{60} . Модифицированные таким образом микросферы вводились в резиновую смесь в количестве 1, 3 и 5 мас. ч.

Сохранение слоя модификатора на поверхности микросфер подтверждается данными морфологического анализа, проводимого с помощью электронного сканирующего микроскопа Versa 3D.

Исследование реометрических характеристик (ASTMD 2084–79) проводилось на реометре MDR 3000 Professional, физико-механические показатели определялись с помощью разрывной машина Shimadzu AG-Xplus. Для оценки огне- и теплостойкости образцов в соответствии с разработанной методикой определялись следующие параметры: зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазмотрона, потеря массы образца и скорость линейного горения. При высокотемпературном прогреве на поверхности образца создавалась температура порядка 2000 °С.

Введение модифицированных МСФ практически не влияет на показатель скорости вулканизации, максимальный и минимальный крутящие моменты и не ухудшает вулканизационные характеристики при 165 °С. При этом происходит некоторое снижение физико-механических показателей композиций, однако они все равно остаются выше нормативных значений, характерных для промышленно применяемых эластомерных теплозащитных материалов.

Обработка поверхности микросфер раствором полифениленоксида позволяет улучшить огнетеплозащитные характеристики композиций. При

воздействии пламени плазматрона на контрольный образец практически не образуется коксовая шапка, а у образцов, содержащих модифицированные алюмосиликатные микросферы, образуется плотный негорючий коксовый слой, защищающий образец от дальнейшей деструкции. Создание слоя полифениленоксида на поверхности микросфер незначительно влияет на диаметр пор в коксовом слое, однако увеличивается их общее количество. Дополнительное введение в состав модифицирующей добавки фуллеренов способствует увеличению доли пор с меньшим диаметром.

Эффективность исследуемых добавок подтверждается методами ДТА и ТГА. Происходит увеличение площади эндотермического пика и уменьшение потери массы образца. Взаимодействие поверхности микросфер с полимерной матрицей улучшается за счет введения модификатора. В отсутствие скоростного теплового потока за счет наличия на поверхности микросфер модификатора происходит образование более плотной коксовой структуры, что препятствует уносу массы вещества.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-1802.2020.3) на оборудовании, приобретенном по Программе стратегического развития ВолгГТУ на 2012–2016 гг.

Литература

1. Kablov, V.F., Novopol'tseva, O.M., Kochetkov, V.G., & Pudovkin, V.V. (2017). Physicomechanical, thermal, and flame-retardant properties of elastomer compounds based on ethylene-propylene-diene rubber and filled with hollow aluminosilicate microspheres. *Rus. J. Appl. Chem.*, 90(2), 257-261. doi:10.1134/S107042721702015X

ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ,
НАПОЛНЕННЫЕ МИНЕРАЛЬНЫМИ МИКРОВОЛОКНАМИ,
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Крюкова Д.А., Кочетков В.Г., Новопольцева О.М., Кейбал Н.А., Каблов В.Ф.
*Волжский политехнический институт (филиал) ФГОУ ВО «Волгоградский
государственный технический университет», Волжский, Россия*
E-mail: dasha.antarius@yandex.ru

Использование эластомерных композиций в качестве огнетеплозащитных материалов (ОТЗМ) кратковременной защиты позволяет существенно уменьшить вес изделия, не снижая прочностные свойства, что особенно важно для ракетной и авиационной промышленности. При этом «жертвенные» слои эластомерных защитных покрытий имеют низкую эрозионную стойкость при больших скоростях газового потока. Данный недостаток может быть устранён введением в их состав наполнителей волокнистой структуры. Однако введение значительного количества волокон приводит к ухудшению ряда характеристик, таких как прочность, перерабатываемость и т.д. Улучшить распределение наполнителя в эластомерной матрице, а также повысить стойкость материала к горению можно с помощью модификации. В качестве модификаторов в настоящее время используются антипирены нового поколения, а выбор соответствующего модификатора позволяет инициировать коксообразование и структурные превращения в материале не только в области контакта с высокотемпературным газовым потоком, но и по всему объему ОТЗМ.

Для тепловой защиты изделий давно и широко применяются асбестовые волокна, отрицательными характеристиками которых является их высокая токсичность. Наряду с ними в последнее время большое распространение для производства ОТЗМ получили углеродные волокна, характеризующиеся высокой термостойкостью. При этом одним из сдерживающих факторов их применения является их высокая стоимость. Поэтому была проведена оценка рынка волокнистых наполнителей, большая часть которых представлена минеральными волокнами, основным компонентом в составе которых является

диоксид кремния и оксид алюминия. Кроме того, наличие небольших количеств других оксидов, например, оксидов бора и магния, позволяет им выступать в качестве антипирирующих добавок.

Целью исследования является создание ОТЗМ, содержащих минеральные микроволокна (МВ), модифицированные фосфорсодержащими соединениями.

Исследовано влияние природы МВ (каолиновых, керамических, кварцевых, кремнезёмных, углеродных и асбестовых) на комплекс вулканизационных, физико-механических, теплофизических и огнезащитных свойств резин на основе СКЭПТ-40 с серной вулканизирующей группой.

В качестве модифицирующих агентов применяли такие известные эффективные ингибиторы горения как фосфорборсодержащий олигомер ФБО (продукт взаимодействия диметилфосфита и борной кислоты) и фосфорхлорсодержащий диметакрилат ФОМ-II (продукт взаимодействия дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты и глицидилметакрилата). Для повышения межмолекулярного взаимодействия системы «волокно – эластомерная матрица» вводили гексахлор-*n*-ксилол (ГХПК).

Введение фосфорсодержащих соединений приводит к ряду важных физико-химических превращений, прежде всего к интенсификации процесса коксообразования в материале. Кроме того, в процессе их пиролиза формируется термостойкие слои фосфатов, что также ведет к образованию упрочненного кокса, предотвращая поступление кислорода в зону горения. Важным эффектом при вводе фосфорсодержащих соединений является увеличение вспучивания пенококса, что улучшает теплозащитные свойства материала.

Исследование вулканизационных характеристик (MDR 3000 Professional) показало, что введение модифицированных МВ приводит, как и следовало ожидать, к некоторому снижению скорости вулканизации и к незначительному изменению разницы крутящих моментов, что практически не влияет на технологию изготовления ОТЗМ.

Модификация МВ как ФБО, так и ФОМ-II, приводит к снижению прочности вулканизатов (в среднем на 12 и 15 %, соответственно), что вероятно

происходит за счёт концентрации напряжений на границе раздела «волокно – эластомерная матрица» из-за неравномерности их распределения в объёме материала. Однако при введении ГХПК прочность вулканизатов повышается до уровня контрольного образца благодаря увеличению степени диспергирования ингредиентов в каучуке (оценку производили по методике [1] с использованием прибора Disper Tester 3000 и оптического микроскопа Нірох КН-7700). При этом повышается устойчивость образцов к эрозионному уносу, о чём свидетельствует увеличение времени начала отслаивания кокса в среднем в 1,5 раза в обоих случаях, и повышается выход коксового остатка на 1,5 и 2,5 %, соответственно (оценку производили с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии на дериватографе Q-1500D со скоростью нагрева 10 °/мин).

Более надёжную теплозащиту обеспечивают кварцевые МВ, модифицированные ФБО, а по комплексу упруго-прочностных и теплозащитных свойств эффективнее каолиновые волокна модифицированные как ФБО, так и ФОМ-II.

Таким образом, установлено, что введение в состав эластомерных композиций МВ, модифицированных фосфорсодержащими соединениями, совместно с ГХПК обеспечивает не только повышение стойкости к горению и эрозионному уносу, но и улучшает распределение волокон в эластомерной матрице, что в свою очередь повышает прочность материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-1802.2020.3) на оборудовании, приобретенном по Программе стратегического развития ВолгГТУ на 2012-2016 гг.

Литература

1. Kablov, V.F., Novopol'tseva, O.M., Kochetkov, V.G., & Pudovkin, V.V. (2017). Physicomechanical, thermal, and flame-retardant properties of elastomer compounds based on ethylene-propylene-diene rubber and filled with hollow aluminosilicate microspheres. *Rus. J. Appl. Chem.*, 90(2), 257-261. doi:10.1134/S107042721702015X

УГЛЕРОД-ПОЛИМЕРНАЯ ТКАНЬ ДЛЯ ГАЛАНТЕРЕЙНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Лапочкин И.А., Бакирова И.Н.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия. E-mail: ilia0909@mail.ru*

В России, в том числе в РТ – на ООО "АЛАБУГА-ВОЛОКНО", в промышленном масштабе производится углеродное волокно и его производные. Основным потребителем углеволокна на отечественном рынке является тяжелая промышленность. В значительных количествах оно поставляется на экспорт, что даёт не высокую рентабельность по сравнению с изделиями на его основе. В этой связи проблема поиска новых сфер применения углеволокна является актуальной.

Анализ рынка России, стран СНГ и ближнего зарубежья показал, что в настоящее время очень мало предприятий, профилирующихся на производстве галантерейных изделий из углеродной ткани. Предложение таких предприятий и зарубежных компаний близится к элитному ценовому сегменту и часто является весьма скромным в количественном отношении. В большинстве своём на отечественном рынке представлены изделия из углепластика в виде чемоданов. Однако, обладая повышенной жесткостью и твердостью, такой углепластик проблематично использовать в повседневной жизни наравне с кожаной галантереей, для которой важна эластичность материала. На российском рынке потребления в редких случаях встречаются и галантерейные изделия из углерод-полимерной ткани зарубежных производителей.

Целью работы является разработка отечественного бренда эластичной углерод-полимерной ткани для изготовления кожгалантерейных изделий взамен импортных аналогов.

Углерод-полимерная ткань – материал, альтернативный натуральной коже, экокоже, искусственной коже и другим представленным сегодня на рынке материалов для изготовления галантерейных изделий. Предварительные наши экспериментальные исследования по выбору эластичного полимерного

связующего для пропитки углеродной ткани показали, что для этих целей наиболее пригоден полиуретан. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на разработку новых и апробацию известных составов полиуретана, с целью получения конечного материала, максимально удовлетворяющего требованиям эстетики и эксплуатации.

Были апробированы следующие составы:

- полиуретан, полученный смешением форполимера на основе олигооксипропиленгликоля молекулярной массы (ММ) 1000 и 2,4-толуилендиизоцианата с раствором 4,4'-метилен-бис-о-хлоранилин (ПУ-1); полученная углерод-полиуретановая ткань имела матовую поверхность, образцы обладали повышенной жесткостью и при испытании на изгиб наблюдалось их хрупкое разрушение;

- полиуретан, полученный смешением раствора простого олигоэфира с полиизоцианатом (ПУ-2); углерод-полиуретановая ткань отличалась глянцевой поверхностью, при проверке на изгиб образцы разрушались;

- полиуретановый латекс на основе простого олигоэфира (ПУ-3); полученные образцы оказались хрупкими;

- оригинальная разработка – состав, полученный смешением раствора сложного олигоэфира с полиизоцианатом (ПУ-4); поверхность углерод-полиуретановой ткани глянцевая, образцы эластичные, выдерживающие многократный изгиб без разрушения.

В дальнейшем планируется расширить спектр полиуретановых связующих для пропитки углеродной ткани. В частности, для получения материала с матовой поверхностью, подобно образцу на основе ПУ-1, но выдерживающего испытания на многократный изгиб, предполагается в рецептуре ПУ-1 использовать форполимер на основе олигооксипропиленгликоля ММ 1800 взамен форполимера на основе аналогичного олигоэфира ММ 1000. Более высокая ММ олигоэфира обеспечит получение полиуретана с меньшей плотностью сетки, что, очевидно, позволит повысить эластичность материала.

По результатам испытаний составы ПУ-1, ПУ-2 и ПУ-3 были исключены для пропитки углеродной ткани, поскольку полученный материал не выдерживал испытания на многократный изгиб.

Состав ПУ-4 позволяет получать углерод-полимерную ткань, которая в наибольшей степени удовлетворяет требованиям для изготовления кожгалантерейных изделий. Из данного материала по специально разработанному дизайну были изготовлены опытные образцы изделий, предназначенные для хранения и транспортировки личных вещей и принадлежностей: сумки, кошельки, портмоне, рюкзаки, портфели, кейсы и др., представленные на рисунке.



Рисунок. Изделия из углеродной ткани, пропитанной полиуретановым связующим

К преимуществам углеродной ткани, пропитанной полиуретановым связующим, и изделиям на ее основе относятся:

- легковесность;
- высокая износостойкость;
- качество и элитарность дизайна;
- олеофобность поверхности;
- стойкость к процарапыванию;
- способность к экранированию от воздействия электромагнитного излучения (актуально для защиты от взлома пластиковых банковских карт и телефонов).

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШИННОГО РЕГЕНЕРАТА В СОСТАВЕ РЕЗИН

Миннегалиев И.И., Потапов О.А., Панфилова О.А.,
Охотина Н.А., Вольфсон С.И.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: ilnaz.minnegaliev@mail.ru

Шины для всех видов транспорта, которые являются самым крупнотоннажным изделием резиновой промышленности, со временем по тем или иным причинам теряют технические характеристики, но полимерная основа резиновых смесей при этом изменяется незначительно, а, следовательно, может быть повторно использована. Возможность вторичного применения изношенных резиновых изделий после превращения их в порошкообразный или пластичный материал, способный смешиваться с новым каучуком, широко используется для изготовления других материалов. Это кровельные покрытия, подрельсовые подкладки, межрельсовые переходы, покрытия для спортивных сооружений, асфальтобетонные и гидроизоляционные покрытия в дорожном строительстве и др. [1].

На регенератных заводах покрышки после отделения обода и металлокордных слоев измельчаются, крошка сепарируется для отделения металла и текстиля и используется в качестве полуфабриката для изготовления резиновых покрытий, либо направляется на процесс девулканизации.

Термомеханическая девулканизация проводится в червячном девулканизаторе, конструкция которого и условия обработки обеспечивают образование тонкой пленки, подвергающейся воздействию больших механических сил высокой температуры за счет тепловыделения при деформировании непосредственно в массе резины. Продолжительность пребывания резины в девулканизаторе не превышает 6-8 мин, температура смеси в рабочей камере около 200 °С. На выходе из машины девулканизат быстро охлаждается и поступает на механическую обработку, где его

пропускают либо через вальцы, либо экструдер в зависимости от дальнейшего применения [2].

В работе представлены результаты исследования возможности использования термомеханического регенерата производства ООО «Бонус-Кама» (г. Менделеевск, РТ) для замена части каучука в составе полимерных композиций различного назначения. Объектами исследования являлись стандартные ненаполненные резиновые смеси на основе изопренового каучука СКИ-3 и три образца шинного регенерата: регенерат ПР (мелкодисперсная крошка на основе шероховки протекторной части автопокрышек), регенерат СШ (крошка на основе измельченных покрышек) и регенерат РЭ (цилиндрический блок после обработки крошки на стрейнере).

Резиновые смеси изготавливались на вальцах или в роторном смесителе пластикордера Брабендер, исследовалась полная или частичная замена каучука на регенерат. Резиновые смеси на основе регенерата в виде крошки удалось изготовить только на вальцах, регенерат РЭ гладко смешивался и на вальцах, и в роторном смесителе. В смесях на основе регенерата в виде крошки визуально наблюдались включения крошки.

В случае резин при замене части каучука на любую полимерную добавку большое значение имеет не только хорошее совмещение компонентов, но и возможность их совулканизации для получения прочного композита. Для оценки вулканизуемости были изготовлены резиновые смеси на основе 100 % регенерата в присутствии двух вулканизирующих систем (сера+дибензтиазолилдисульфид (альтакс)+ дифенилиминоочевина (ДФГ) и сера +N-циклогексил-2-бензтиазолил-сульфенамид (сульфенамид Ц). Испытания на реометре Монсанто 100 S при 160 °С показали, что вулканизация смесей на основе регенерата протекает, но скорость процесса заметно ниже, чем для контрольного образца СКИ-3.

Результаты оценки деформационно-прочностных свойств вулканизатов, полученных при 160 °С в течение 20 мин, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства вулканизатов смесей на основе 100 % регенерата

Показатели	Вулканизирующая группа				
	Сера+альтакс+ДФГ		Сера+сульфенамид Ц		
	СКИ-3	ПР	СКИ-3	СШ	РЭ
Условная прочность при растяжении, МПА	7,2	5,4	8,9	4,9	5,0
Относительное удлинение при разрыве, %	710	160	690	160	165

Как и следовало ожидать, показатели для смесей на основе регенерата уступают показателям для смесей на основе каучука, но находятся в пределах требований СТО 2511-002-58146599-2008 «Регенерат шинный термомеханический» (условная прочность 4,0-6,0 МПа, относительное удлинение 200 ± 40 %). Пластины гладкие, блестящие, но были заметны редкие, на срезе включения, что и отразилось на результатах испытаний на разрывной машине. Следует отметить также, что смеси не удалось получить в роторном смесителе.

Поскольку наиболее удобным для смешения с каучуком оказался регенерат РЭ были изготовлены ненаполненные резиновые смеси при замене части каучука на регенерат (10-90 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, сульфенамидная система). Результаты испытаний вулканизатов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства ненаполненных вулканизатов смесей на основе СКИ-3

Показатели	Содержание регенерата, мас. ч					
	0	10	30	50	70	90
Условная прочность при растяжении, МПА	8,41	7,72	8,105	9,02	6,92	4,09
Относительное удлинение при разрыве, %	665	659	600	591	460	271

Установлено, что замена до 50 % каучука на регенерат не ухудшает свойства вулканизатов.

Литература

1. Технология эластомерных материалов: учебник / под ред. А.Е. Корнева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: НППА «Истек», 2005. – С. 389-402.
2. ООО "Альфа-МСК": [Электронный ресурс]. URL: <http://alfa-rezina.ru>.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ, КАЛЬЦИЯ, ЦИНКА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИАМИДА 1010

Никифоров А. А., Сиразетдинов А. В., Вольфсон С. И.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия. E-mail: antonniki-for@gmail.com*

Конструкционные полимерные материалы на сегодняшний день являются одним из наиболее востребованных типов материалов. Сфера применения этих материалов постоянно расширяется, и они всё чаще и чаще занимают место металлов в различных отраслях таких, как автомобилестроение, судостроение, строительство и самолётостроение. В связи с этим они должны обладать высоким уровнем физико-механических свойств.

В то же время растёт запрос со стороны общества на охрану окружающей среды. По этой причине попытки перейти на использование возобновляемых ресурсов при получении исходного сырья для синтеза полимеров становятся актуальными.

Полиамид 1010, кроме того, что является конструкционным материалом с высокими эксплуатационными свойствами, также относится к биобазированным полимерам на 100 % состоящим из природного сырья. Физико-механические показатели данного полимера хотя и являются высокими и без наполнителей, однако нередко являются недостаточными для того, чтобы соответствовать всем требованиям, которые предъявляет автомобильная и авиационная промышленность к используемым материалам. Они могут быть значительно повышены с использованием армирующих наполнителей. Но ввиду того, что температура переработки полиамида 1010 составляет 230 °С, возникают трудности с армированием композиции натуральными волокнами, например, целлюлозными из-за их термической деструкции. В связи с этим актуальной задачей является разработка композиции на основе полиамида 1010 с температурой переработки 200 - 210 °С для использования целлюлозных волокон. Для решения этой задачи необходимо изучить характер воздействия хлоридов лития, кальция, цинка на материал так, как из литературных данных

известно, что галогениды металлов способны оказывать влияние на температуру плавления полиамидов. В связи с чем, в данной работе был рассмотрен характер влияния хлоридов кальция и цинка на температуру плавления и физико-механические свойства ПА 1010.

Смешение полиамида с наполнителями проводилось при температуре 190 – 230 °С в двухшнековом экструдере с однонаправленным вращением шнеков ZE25A×60D UTXi (фирмы Krauss Maffei Berstorff). Для удаления адсорбированной полиамидом влаги гранулы перед экструзией и перед литьём под давлением просушивались в течение четырех часов при 80 °С осушенным воздухом на сушилке фирмы Koch до остаточной влажности менее 0.1 % мас. Лопатки для испытаний отливались на литьевой машине Arburg All Drive 370 при 220 – 250 °С.

В настоящей работе были проведены исследования влияния хлоридов лития, кальция и цинка на свойства композиций на основе полиамида 1010.

Первоначально были изготовлены композиции с хлоридом лития, который чаще используется для понижения температуры плавления композиций на основе полиамидов, а для компенсации нежелательного увеличения вязкости в композицию вводили пластификатор НББСА (н-бутилбензолсульфенамид). Влияние хлорида лития на температуру плавления оценивали методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрией). Исходя из данных ДСК следует, что введение 3 и 4 % хлорида лития понижает температуру плавления на 16 °С. Было установлено, что в процессе дозирования хлорид лития становится частично жидким из-за своей гигроскопичности и это затрудняет процесс дозирования.

Далее изготовили композиции с хлоридом кальция и хлорида цинка, без использования НББСА, так как по предыдущим результатам было выяснено, что он сильно снижает физико-механические свойства.

При использовании хлорида кальция происходит более заметное смещение пиков в сторону пониженных температур: при добавлении 1 % мас. пик плавления сместился на 3 °С, при введении 3 % мас. – на 19 °С, но

наибольшее смещение на 24 °С происходит при добавлении 5 % мас. хлорида кальция. Полученные результаты говорят о существенном изменении кристалличности полиамида 1010 при комплексообразовании с хлоридом кальция, а при добавлении 5 % мас. хлорида кальция полимер становится аморфным, вероятно, за счет того, что образуется такое число комплексов, которое минимизирует подвижность макромолекул, препятствуя тем самым процессу кристаллизации.

Установлено, что в присутствии 1 % мас. хлоридов цинка и кальция ударная вязкость понижается на 23 %, а дальнейшее увеличение содержания хлоридов влияет на показатель по-разному: увеличение содержания хлорида цинка не приводит к изменению ударной вязкости, а при введении 3 и 5 % мас. хлорида кальция происходит ее возрастание на 110-113 %. Подобное поведение можно объяснить тем, что при добавлении 1 % хлорида кальция образующиеся комплексы с функциональными группами полиамида становятся концентраторами напряжения и снижают количество поглощённой энергии. При увеличении содержания хлоридов растет количество комплексов, что значительно снижает степень кристалличности полимера, а образующиеся аморфные области поглощают большее количество энергии при ударе образцов.

Таким образом, полученные результаты показали, что для изменения свойств волокнонаполненных композиций полиамида 1010 более подходящим является хлорид кальция. Первым достоинством хлорида кальция является его выпускная форма в виде негигроскопичных гранул, что не осложняет процесс подачи и дозирования. Далее важно, что введение хлорида кальция оказывает наибольший эффект на снижение температуры плавления полиамида 1010, мало влияет на предел текучести и модуль упругости при растяжении и увеличивает ударную вязкость композиций. Существенное снижение относительного удлинения при введении 3 и 5 % мас. хлорида кальция может стать некритичным недостатком, поскольку для волокнонаполненных композиций относительное удлинение вообще всегда очень низкое за счёт изменения механизма разрушения.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭФИРА И ДИИЗОЦИАНАТА НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ И КЛЕЕВ НА ИХ ОСНОВЕ

Нурисламов А.Д., Голованова К.В., Табачков А.А., Зенитова Л.А.
*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: aaarrttt-art@mail.ru*

В настоящее время все более актуальны системы, на основе которых производят вододисперсионные клеевые материалы. Создание широкого ассортимента вододисперсионных клеевых материалов в перспективе позволяет получать экологически составы.

В работе были исследованы свойства водных дисперсий и клеев на их основе в зависимости от строения сложных полиэфиров на основе поликарбанатдиолов (DESMORHENCXP 2716 ММ=700, DESMORHENC 2200 ММ=2000), а также на основе адипиновой кислоты и гликолей (ПБА ММ=1837, П6 ММ=1950) и диизоцианатов (изофарондиизоцианат DESMODURI, циклогексаметилдиизоцианат DESMODURW/1). Ассортимент выбранных диизоцианатов основан на необходимости получения бесцветных клеев.

Вариация строения и изменение молекулярной массы полиэфиров позволяют регулировать клеящие свойства дисперсий. Так использование полиэфиров примерно одинаковой молекулярной массы (ПБА ММ=1837 и П6 ММ=1950) независимо от строения диизоцианата обуславливает получение дисперсий и клеев с близкими свойствами. При этом клея на основе DESMODURW/1 показали более высокую прочность при отслаивании по сравнению с клеями на основе DESMODURI независимо от строения используемого полиэфира. Таблица 1.

Увеличение молекулярной массы полиэфира приводит к снижению прочностных показателей клея, как в случае применением DESMODURI, так и DESMODURW/1. Таблица 2

Обращает на себя внимание теплостойкость полученных клеев. Клея, полученные с использованием DESMODURW/1, более теплостойки по сравнению с аналогами на основе DESMODUR I. Таблица 1

С другой стороны, с уменьшением молекулярной массы полиэфира и, как следствие, с увеличением плотности сетки, полученные композиции демонстрирует большую теплостойкость на любом, из исследуемых диизоцианатов. Таблица 2.

Таблица 1. Свойства ВПД и физико-механические свойства клея на основе ПБА и П6.

ВПД	Вязкость, мПа*с	Размер частиц, нм	Z-потенциал, mV	Сухой остаток, %	Прочность при отслаивании, Н/м	Теплостойкость, °С
Полиэфир на основе адипиновой кислоты ПБА ММ=1837						
DESMODUR I	75.2	78-91	-41.9	55.2	2510	80-85
DESMODUR W/1	105.0	83-90	-39.2	55.1	3545	100-105
Полиэфир на основе адипиновой кислоты П6 ММ=1950						
DESMODUR I	80.6	74-90	-40.2	55.2	2377	80-85
DESMODUR W/1	97.2	75-87	-38.9	55.8	3478	100-105

Таблица 2. Свойства ВПД и физико-механические свойства клея на основе DESMORHENCXP 2716, DESMORHENC 2200.

ВПД	Вязкость, мПа*с	Размер частиц, нм	Z-потенциал, mV	Сухой остаток, %	Прочность при отслаивании, Н/м	Теплостойкость, °С
Полиэфир на основе поликарбанатдиолов DESMORHENCXP 2716 ММ=700						
DESMODUR I	100.1	86-98	-40.0	52.0	3025	90-95
DESMODUR W/1	130.0	100-110	-38.5	52.5	3703	105-110
Полиэфир на основе поликарбанатдиолов DESMORHENC 2200 ММ=2000						
DESMODUR I	95.7	81-89	-39.8	52.2	2850	85-90
DESMODUR W/1	109.4	85-95	-37.5	52.1	3502	100-105

Все полученные водные полиуретановые дисперсии могут использоваться в качестве с небольшими корректировками для нужных целей.

ВОЗМОЖНОСТИ ПАКЕТА ПРИКЛАДНЫХ ПРОГРАММ HyperWorks ДЛЯ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ ИХ ПРОИЗВОДСТВА.

Сагбиев И.Р., Шарафеев Р.Ф.

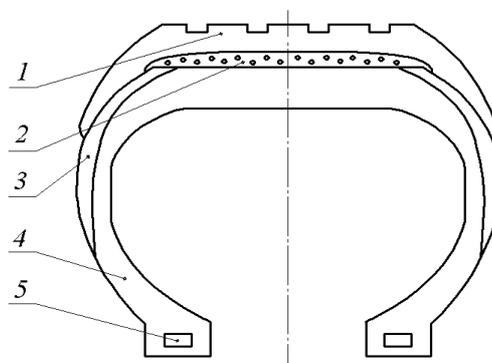
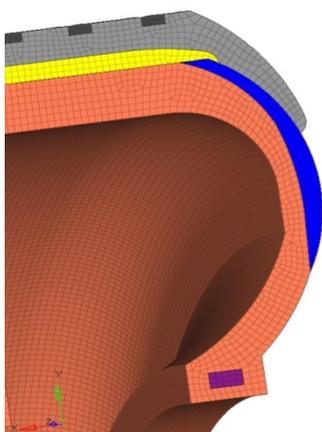
*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г.Казань, Россия. E-mail: sagbiev@mail.ru*

Пакет прикладных программ HyperWorks компании Altair Engineering[1] позволяет решать многочисленные разнообразные прикладные задачи, встречающиеся в инженерной практике.

В их числе целая группа решений в области моделирования свойств изделий из полимерных и композиционных материалов, а также технологических процессов по производству таких изделий.

Большая часть результатов получается с использованием двух имеющихся в составе пакета решателей: OptiStruct и RADIOSS. Первый используется для оптимизации формы изделий подвергающихся статическим и квазистатическим нагружениям, а RADIOSS рассматривает задачи динамические, включая очень быстропротекающие.

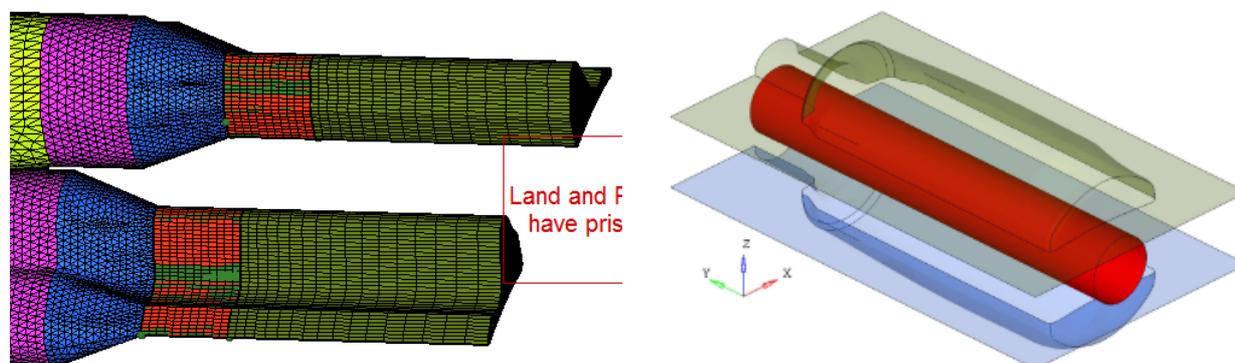
Вместе с решателями задействована довольно богатая библиотека свойств материалов, варьирующихся по разным законам. Эти модели материалов можно довольно легко использовать при конструировании изделий из композиционных материалов.



1 - протектор, 2 - брекер, 3 - боковина,
4 - каркас, 5 - бортовое кольцо

Даже в студенческой (бесплатной) версии пользователям доступны такие приложения, как HyperXtrude. Она позволяет проводить моделирование процесса экструзии полимеров.

Решателем RADIOSS, например, решен технологический процесс выдувания полимерных изделий в форму.



Также довольно эффектно визуализация некоторых других решений динамических нагрузений полимерных и композиционных материалов.

Более подробно рассмотрим задачу моделирования и оптимизации конструкции композиционного скейтборда решателем OptiStruct.

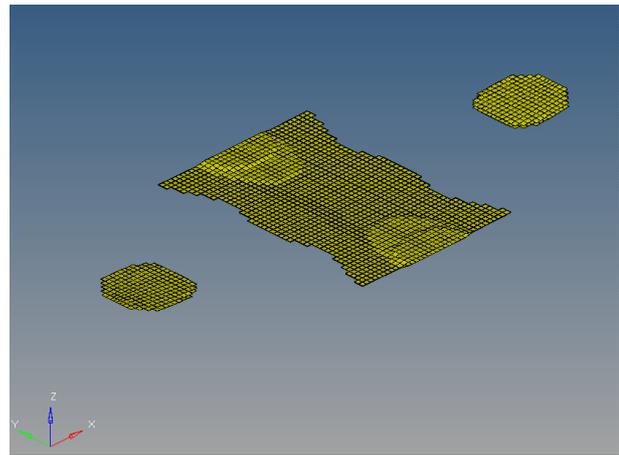
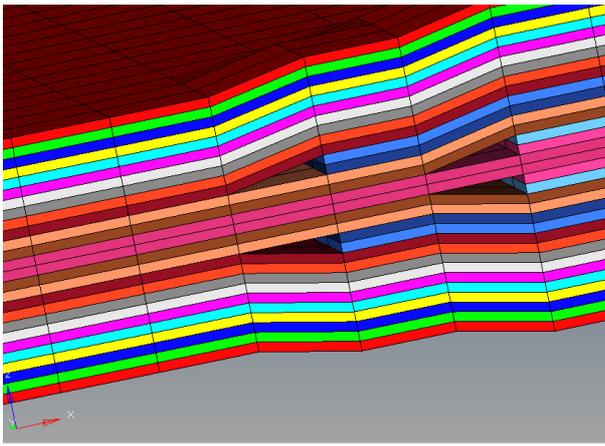
Решатель OptiStruct позволяет автоматизировать процесс оптимизации толщин, форм и порядка укладки слоев композиционного материала.

При этом слои с различным направлением укладки волокон могут иметь различные толщины вплоть до нулевого.

Представленный результат оптимизации рассматривает произвольные толщины слоев.

Дальнейшая оптимизация проводится с учетом производственных и технологических ограничений на минимальную толщину слоёв.

На завершающем этапе рассмотрено влияние последовательности укладки слоев в композиционном материале.



Результат оптимизации формы многослойного материала:

а) расположения слоев, б) форма слоя с направлением волокон 0°

В результате трехшагового процесса оптимизации скейтборда из композиционных материалов была заметно снижена масса снаряда с 4,81 кг до 2,381 кг (рис. 3), с соблюдением всех технологических и конструкционных ограничений, а так же требований к надежности и жесткости скейтборда.

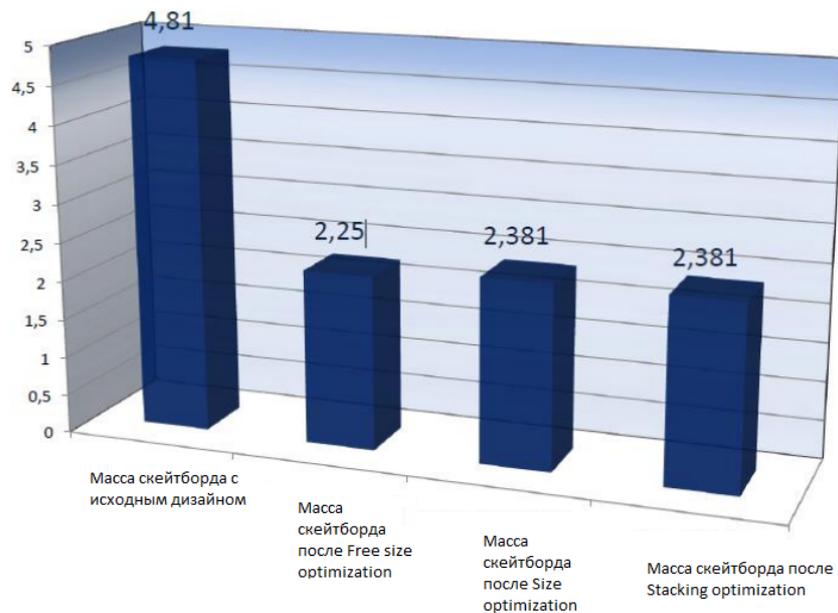


Диаграмма снижения веса конструкции в процессе проведения оптимизации.

1. AltairUniversity [электронный ресурс] – Режим доступа: <https://altairuniversity.com>, свободный.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРАЛОВ НА ОСНОВЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕСОВМИСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ С
ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Хабриев И.Ш., Хайрутдинов В.Ф., Яруллин Л.Ю., Гумеров Ф.М.,
Хузаханов Р.М., Гарипов Р.М.
*Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Казань, Россия. E-mail: termi0@yandex.ru*

Использование и применение композиционных материалов на основе смесей полимеров имеет большое практическое значение, поскольку позволяет существенно расширить комплекс свойств полимерных материалов. Следует учесть, что большинство смесей полимеров являются термодинамически несовместимыми, однако такие системы успешно используются в технологической практике. Признанными являются и перспективы использования суб- и сверхкритических флюидных сред в процессах получения и переработки полимерных материалов. Вышеотмеченное указывает на актуальность изучения, к примеру, проблемы диспергирования смесей термодинамически несовместимых полимеров и обуславливает использование для этой цели суб- и сверхкритических флюидных сред.

В качестве объектов исследований использованы следующие полимеры: сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА – 11306-075) и поликарбонат марки РС-010U. Поставщик PJSC Kazanorgsintez (Russia).

С целью обоснования метода диспергирования полимеров и установления оптимальных термодинамических параметров проведено исследование растворимости полимеров.

Максимальное набухание СЭВА-113 в 9,6 % наблюдается при параметрах 40 °С и 25 МПа (рис. 2). С увеличением температуры до 60 °С наблюдается снижение набухания СЭВА-113. А при 80 °С СЭВА-113 практически не набухает. Такое поведение полимера можно объяснить с низкой температурой плавления (99.62 °С). По мере приближения к этой температуре СЭВА-113

начинает размягчаться и теряет свою способность к адсорбции CO_2 вследствие чего снижается и набухание.

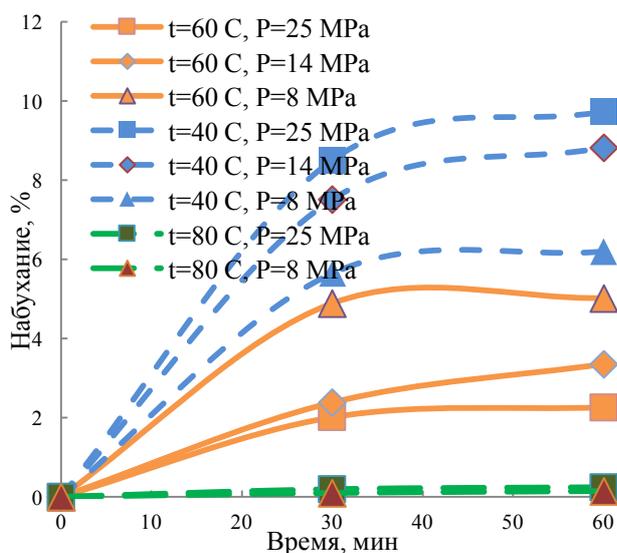


Рисунок 1. Изменение массы СЭВА-113 в СК CO_2

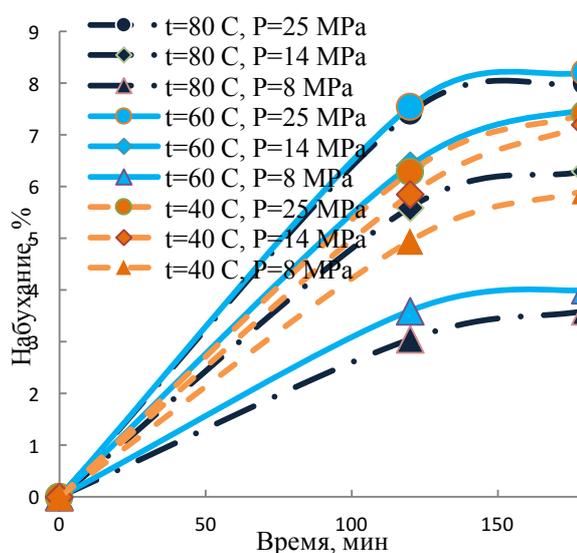


Рисунок 2. Изменение массы поликарбоната в СК CO_2

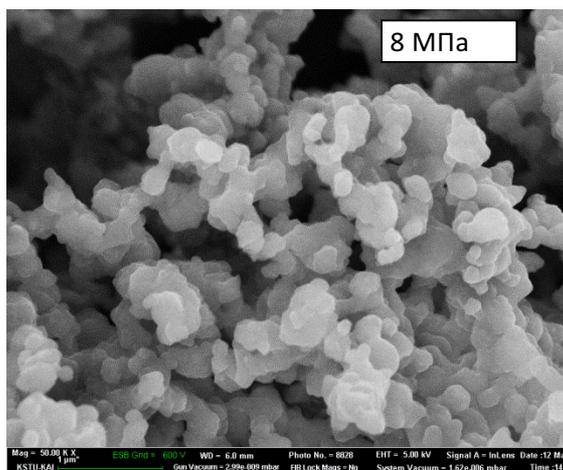
Максимальное набухание поликарбоната в сверхкритическом CO_2 составляет 8% (рисунок 8). Как видно из результатов эксперимента основную роль в набухании поликарбоната играет не температура а давление.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что СЭВА-113 и поликарбонат не растворяются в сверхкритическом CO_2 , что указывает на предпочтительность использования метода SEDS для целей их диспергирования.

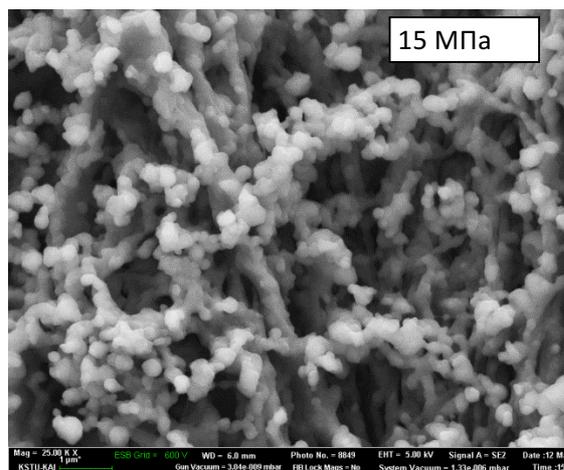
На рисунке 3 представлены СЭМ изображения полимерных частиц смеси СЭВА-13(50 %)/ПК(50 %), полученных при различных давлениях методом SEDS.

Полученные частицы имеют сферическую форму диаметром от 160 до 250 нм, зависящим от режимных параметров осуществления процесса диспергирования. При этом, при прочих равных условиях и из одной и той же массы исходной полимерной смеси после диспергирования получают образцы различного объема. Самому низкому значению давления отвечает наиболее объемный образец с наименьшей плотностью, а самому высокому

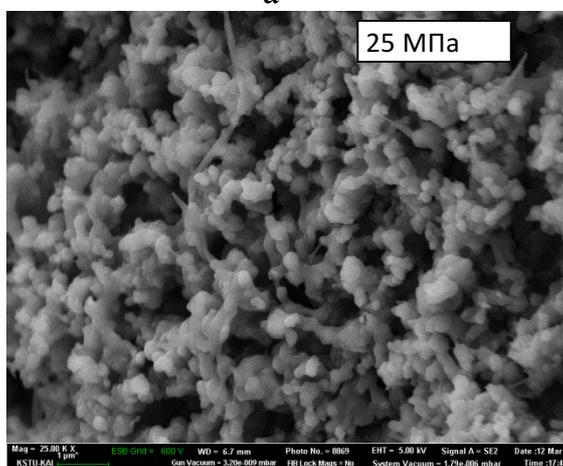
значению давления соответственно наименее объемный и с наибольшей ПЛОТНОСТЬЮ.



а



б



в

Рисунок 3. СЭМ изображения полимерных частиц смеси СЭВА-13(50%)/ПК(50%),

В результате можно констатировать, что для всех полимерных смесей и индивидуальных полимеров, полученных соответственно смешением и диспергированием по методу SEDS в рамках настоящей работы, реализуется система с повышенной степенью структурной упорядоченности, выраженной возрастанием удельной теплоты плавления и соответственно степени кристалличности в сопоставлении с аддитивными значениями.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10029).

ТИП ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИМАЛЬНЫЙ УРОВЕНЬ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ С МАКСИМАЛЬНОЙ ПРОЧНОСТЬЮ

Харламова К.И., Симонов-Емельянов И.Д.

*МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких
химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail:kseenka.kh@gmail.com

Гетерогенность гетерофазность ДНПКМ задается размером, формой, упаковкой и содержанием порошкообразных дисперсных наполнителей, а также параметрами дисперсной структуры, которая корректно может быть описана только в обобщенных и приведенных параметрах [1].

Основной характеристикой ДНПКМ является их прочность, которая зависит от структуры и ее параметров. В работах А. А. Берлина с сотрудниками [2] указано, что с уменьшением размера частиц наполнителя прочность ДНПКМ на основе полиэтилена возрастает. Однако, выполненные к настоящему времени исследования, не позволяют связать максимальную прочность ДНПКМ с типом дисперсной структуры и при этом одновременно учесть размер частиц дисперсной фазы, форму, упаковку и их содержание.

Обобщенная модель структуры ДНПКМ нами представлена с учетом теории решеток, упаковок и перколяции (модель Шкловского – Де Жена) [3, 4], а также деления полимерной матрицы на три функциональные составляющие ($\varphi_n = \Theta + B + M$) и описана в рамках обобщенных (Θ) и приведенных параметров структуры (a_{cp}/d , Θ/B , Θ/S_n) [5, 6].

Цель работы: установить тип структуры и критерии по обобщенным параметрам дисперсной структуры, диаметру и содержанию дисперсного наполнителя с учетом упаковки частиц для получения ДНПКМ с максимальной прочностью при растяжении.

В качестве объекта использовали фурфуролацетоновый мономер ФАМ, содержащий диоксид кремния (SiO_2) с разной удельной поверхностью ($S_{уд}$, m^2/g) частиц (диаметр, мкм): 0,01 (225), 0,1 (22), 1 (2), 5 (0,5) и 10 (0,25) и

отвердитель бензолсульфокислоту (БСК). С уменьшением размера частиц происходит их агломерация и уменьшение плотности упаковки (параметры $k_{уп}$ и φ_m). Нами получена зависимость параметра φ_m для частиц диоксида кремния от диаметра (d). С помощью программного обеспечения Origin 8.5 и Microsoft Excel 2007 предложено уравнение - $\varphi_m=f(d)$: $\varphi_m = 0.64 - 0.5 * \exp(-0.1 * d)$. Проведенные эксперименты в области хрупкого разрушения ДНПКМ (при высоком наполнении) позволили определить зависимость прочности при растяжении и сжатии ДНПКМ от $S_{уд}$, m^2/Γ и d частиц. Установлено, что прочность при растяжении (σ_p) ДНПКМ изменяется от 8 до 17 МПа при изменении диаметра от 0,5 до 220 мкм, а ее максимальное значение (~17 МПа) достигается при $S_{уд} \approx 4 m^2/\Gamma$ и $d \approx 0,5$ мкм. Для определения типа дисперсной структуры и критериев по обобщенным и приведенным параметрам ДНПКМ были проведены исследования с диоксидом кремния ($S_{уд} \approx 1m^2/\Gamma$ и $d \approx 2,0$ мкм) при содержании наполнителя от φ_{min} до φ_m .

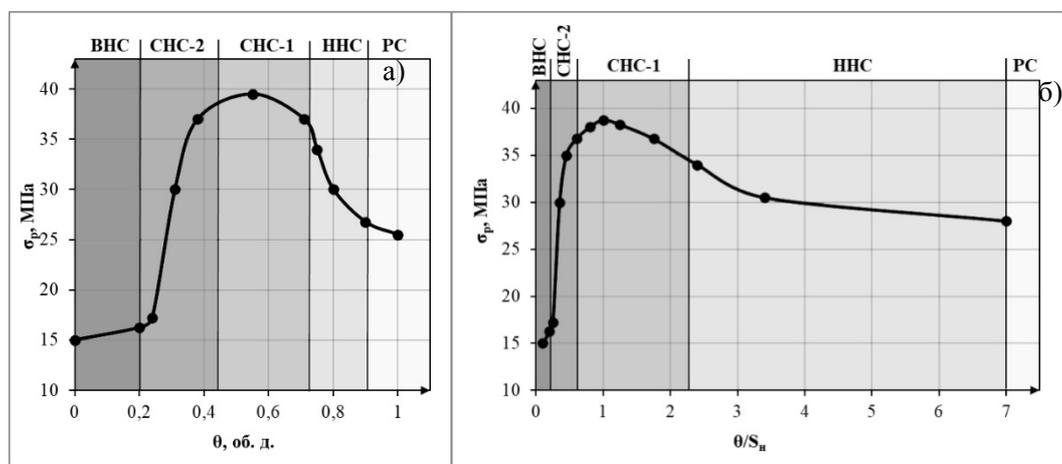


Рисунок 1. Зависимость σ_p ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 от обобщённого Θ (а) и приведенного параметра Θ/S_n (б) дисперсной структуры разных типов

Получены зависимости σ_p от обобщенных (Θ) и всех приведенных параметров дисперсной структуры (рис. 1а,б) На рис.1а показано, что σ_p ДНПКМ зависит от типа структуры ДНПКМ и ее максимальное значение достигается в области средне-наполненной дисперсной структуры СНС-1. Установлены критерии по обобщенным и приведенным параметрам дисперсной структуры для получения максимальной прочности ДНПКМ: $a_{cp}/d \approx 0,25 - 0,3$; Θ

$\approx 0,5 - 0,55$ об. д.; $\Theta/V \approx 2,0 - 2,5$ и $\Theta/S_n \approx 0,8 - 1,0$. (a_{cp} - среднестатистическое расстояние между частицами; Θ - доля полимерной матрицы, образующей прослойку между частицами наполнителя; Θ/V , Θ/S_n – параметры учитывают отношение Θ к доле полимерной матрицы в объеме между прослойками и к поверхности дисперсной фазы в ДНПКМ). Для системы ФАМ+БСК+SiO₂ оптимальные параметры обеспечиваются при $S_{уд.г} = 1$ м²/г, диаметре частиц $\sim 2,25$ мкм и содержании дисперсной фазы 20-25 об. %.

Такой подход к построению и описанию дисперсной структуры позволяет одновременно учесть размер, форму упаковку и содержание наполнителя, определить содержание частиц разного размера для формирования заданного типа структуры (СНС-1 – средне-наполненные системы до предела текучести) с максимальной прочностью при растяжении и сжатии. В связи с универсальностью используемых параметров, полученные результаты работы могут быть применимы для ДНПКМ с разными полимерными матрицами.

Литература

1. Симонов-Емельянов И.Д./ Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов 2019 №3 С. 37-46.
2. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян. В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия. 1990. с. 229.
3. Де Жен П. «Идеи скейлинга в физике полимеров» — М. Мир. 1982. — с.368
4. Шкловский Б.И. / Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. — 1975 —Т 117 — Вып. 3 С. 401.
5. И. Д. Симонов-Емельянов / «Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии. 2020, №1, С. 8-13.
6. И.Д. Симонов-Емельянов / «Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур» // Пластические массы 2020 №1-2 С. 4-7.

ВЛИЯНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА СВОЙСТВА МАСЛОБЕНЗОСТОЙКИХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ

Хасанова А.Д., Сайфуллин И.Н., Хусаинов А.Д., Вольфсон С.И., Казаков Ю.М.
*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: alsu_danilovna@mail.ru*

Наиболее перспективным направлением получения новых видов полимерных композиционных материалов является высокоскоростное смешение эластомеров с пластиками с одновременной вулканизацией эластомерной фазы. Этот способ был назван динамической вулканизацией, а полученный материал – динамическим термоэластопластом или термопластичным вулканизатом (ТПВ).

ТПВ гораздо более технологичны, чем резины. При формовании изделий из ТПВ отсутствует энергоемкая и длительная стадия вулканизации, что значительно упрощает технологический процесс и не требует сложного оборудования. Они обладают хорошими деформационно-прочностными характеристиками в широком температурном диапазоне и могут быть переработаны, в том числе и вторично, любыми методами доступными для переработки термопластов.

Благодаря своей доступности и хорошей стойкости к неполярным жидким углеводородам, для получения маслобензостойких ТПВ используют бутадиен-нитрильный каучук (БНКС). Имеется информация по получению ТПВ на основе смеси БНКС, где в качестве термопластичной фазы используется полипропилен или полиэтилен, но нет информации с использованием в качестве термопластичной фазы АБС-пластика, который обладает не только высокими деформационно-прочностными характеристиками, но еще и стойкостью к смазочным материалам, продуктам нефтепереработки, растворам неорганических солей, кислот и щелочи.

Известно, что для придания полимерным композиционным материалам таких свойств, как прочность, твердость, усталостная выносливость,

теплостойкость, а также для облегчения переработки и удешевления применяются различные наполнители. Однако, введение в ТПВ более 10 мас. ч. наполнителя приводит к резкому падению упруго-прочностных характеристик. Поэтому в настоящий момент для улучшения свойств ТПВ применяют химическую модификацию поверхности наполнителя, изменяющая его свойства. В этой связи целью работы явилось исследование влияния модифицированного фтор соединениями технического углерода (МТУ) на структуру и свойства маслбензостойких термопластичных вулканизатов, получаемых на основе смеси АБС-пластика с сополимером бутадиена и акрилонитрила. В работе исследовано влияние модифицированного фтор соединениями технического углерода, предоставленных компанией ООО «ПКФ Альянс», на свойства термопластичных вулканизатов. В качестве углеродных модифицированных наполнителей использовали:

- ПКФ-МС – фторированный углерод CF_x , где $x=0,9 - 1,0$. В его составе есть фуллерены C_{60} , C_{70} в количестве не более 0,1% масс.;
- ПКФ-2В – фторированный углерод CF_x , где $x=0,7 - 0,9$;
- ФУП-НК-С – фторированный углерод CF_x , где $x=0,9 - 1,1$;

Для приготовления ТПВ использовали двухстадийный метод смешивания. Интервал дозировок наполнителей составил 0,7 – 7 мас.ч.

Оценка ряда физико-механических свойств термопластичного вулканизата с использованием модифицированного технического углерода (МТУ), полученного при соотношении полимерных компонентов АБС-пластик/БНКС = 30/70, показало, что введение наполнителей ПКФ-МС, ПКФ-2В и ФУП-НК-С в количестве 3, 5 и 0.7 мас.ч., соответственно, приводит к увеличению прочности при разрыве на 14-17 %, относительное удлинение при разрыве на 15-30 % и сопротивлению раздиру на 19-60 %. по сравнению с образцом без использования наполнителя. Снижение прочностных характеристик при введении наполнителей больше оптимальных по-видимому, связано с тем, что при экструзии материала появлялись поры, что может быть

связано с образованием летучих соединений под действием температуры и механических напряжений.

В процессе эксплуатации изделия из полимерных конструкционных материалов подвергаются целому ряду воздействий окружающей среды в зависимости от условий работы (термоокисление и агрессивные среды). В связи с этим, были проведены исследования деформационно-прочностных свойств ТПВ после воздействия стандартного масла СЖР-1, синтетического моторного масла, гидравлического масла при температурах 23 и 120 °С, бензина при 23 °С и устойчивость полученных образцов к термоокислительному старению при температурах 70 и 120 °С в течение 72 ч.

Согласно полученным результатам, наблюдается приемлемый уровень сохранения свойств после воздействия агрессивных сред при разных температурах. Лучшие результаты имеют ТПВ с оптимальным содержанием МТУ: ПКФ-МС – 3 мас.ч., ПКФ-2В – 5мас.ч., и ФУП-НК-С – 0,7 мас.ч. При этом, если сравнивать наполнители между собой, то наилучшими эксплуатационными свойствами обладает ТПВ с содержанием ПКФ-2В - 5 мас.ч. Для объяснения полученных данных представлялось необходимым изучить морфологию синтезированных ТПВ. Было выявлено, что наполнитель ПКФ-2В обладает минимальной полидисперсностью частиц и долей агрегатов по сравнению с другими наполнителями, что, скорее всего, и способствует более высоким эксплуатационным свойствам ТПВ.

Исследование срезов ТПВ с модифицированными наполнителями показало, что введение наполнителя ПКФ-2В в количестве 5 мас. ч. сопровождается повышением однородности надмолекулярной организации вулканизата.

Таким образом, в ходе исследований было выявлено, что влияние вида и содержания наполнителя является определяющим для конечной морфологии и свойств термопластичного вулканизата.

РАЗРАБОТКА МНОГОСЛОЙНЫХ ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ВРЕМЕНИ НАБУХАНИЯ

Хо Хак Нгок, Динь Тхи Чам, Рахматуллина А.П.
*Казанский национальный исследовательский
технологический университет, г. Казань, Россия*
E-mail: hokhasngoc94@gtmai.com

В нефтегазодобывающей промышленности перетекание между нефтеводосодержащими пластами является одной из важнейших проблем, которую можно решить использованием пакерного оборудования. Пакер надевается на корпус трубы и в результате контакта со скважинными средами происходит набухание и увеличение его объема с последующей герметизацией системы.

Основными требованиями к пакерам являются: минимальное набухание при контакте со скважинными средами в первые двое суток, максимальное увеличение объёма в последующем периоде для герметизации зазоров в межтрубном пространстве [1] и минимальное вымывание гидросорбционного компонента.

Целью данной работы является разработка многослойных водонабухающих композитов для регулирования времени набухания и снижения степени вымывания ингредиентов водонабухающих резин (ВНР).

В качестве базовой основы для получения ВНР использовали резиновую смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АМН, наполнителя и вулканизирующей группы, а в качестве гидросорбционного компонента - натрий карбоксиметилцеллюлозу (Na-КМЦ). Количество Na-КМЦ варьировали. Смешение ингредиентов проводили в резиносмесителе «Брабендер». Резиновые смеси вулканизовали в вулканизационном прессе при температуре 170 °С в течение 10 мин. Измерение степени набухания вулканизатов проводили в дистиллированной воде при комнатной температуре.

Из рисунка видно, что увеличение содержания Na-КМЦ приводит к повышению степени набухания ВНР. Максимальная степень набухания

наблюдается для ВНР с содержанием Na-КМЦ 60 % мас. и составляет 250 % мас. после 24 ч погружения образцов в воду. При содержании Na-КМЦ 70% мас. скорость набухания резко увеличивается, достигая максимальных значений (240 % мас.) через 6 ч экспозиции, затем отмечается уменьшение степени набухания. Это можно объяснить вымыванием гидросорбционного полимера из резины, что является негативным фактом, способствующим снижению герметизации.

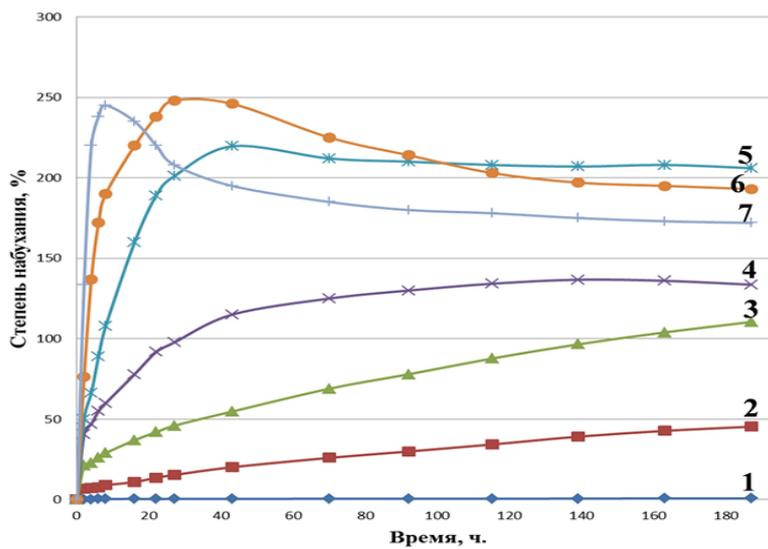


Рисунок 1. Кривые набухания в дистиллированной воде однослойных ВНР, содержащих различное количество Na-КМЦ (в % мас.): 1 - 0 (контроль); 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40; 5 - 50; 6 - 60; 7 - 70

Для снижения степени вымывания были получены многослойные резины. Двухслойные ВНР состоят из одного ненабухающего слоя (контроль) и одного водонабухающего слоя. В трёхслойных ВНР водонабухающий слой находится между ненабухающими слоями.

Из рисунка 2 видно, что характер набухания двухслойных ВНР аналогичен набуханию однослойных резин с аналогичным содержанием Na-КМЦ. Но процесс протекает медленнее, и степень вымывания значительно меньше. Это объясняется тем уменьшением площади прямого контакта между водонабухающим слоем и водой. Для трёхслойных ВНР процесс набухания происходит постепенно, максимальная степень набухания (115 % мас.) достигается при содержании Na-КМЦ 70% мас. после 30 сут. выдержки в воде,

степень вымывания еще больше уменьшается. Для сравнения на рис. 3 представлены кривые набухания одно-, двух- и трехслойных ВНР.

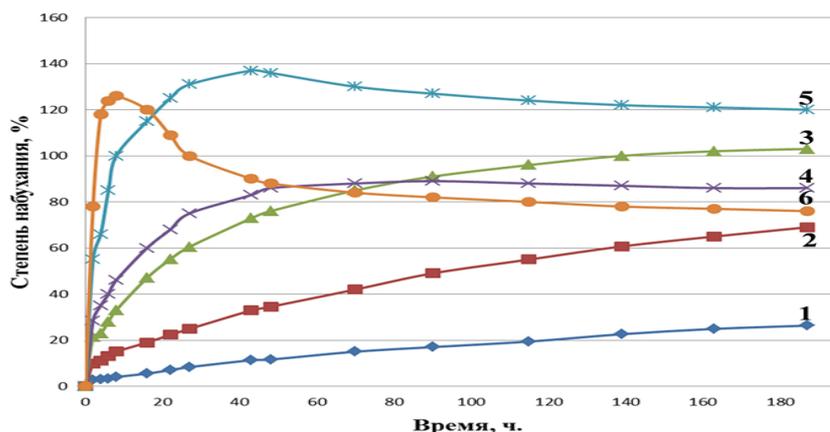


Рисунок 2. Кривые набухания в дистиллированной воде двухслойных ВНР, содержащих различное количество Na-КМЦ (в % мас.): 1 - 20; 2 - 30; 3 - 40; 4 - 50; 5 - 60; 6 - 70

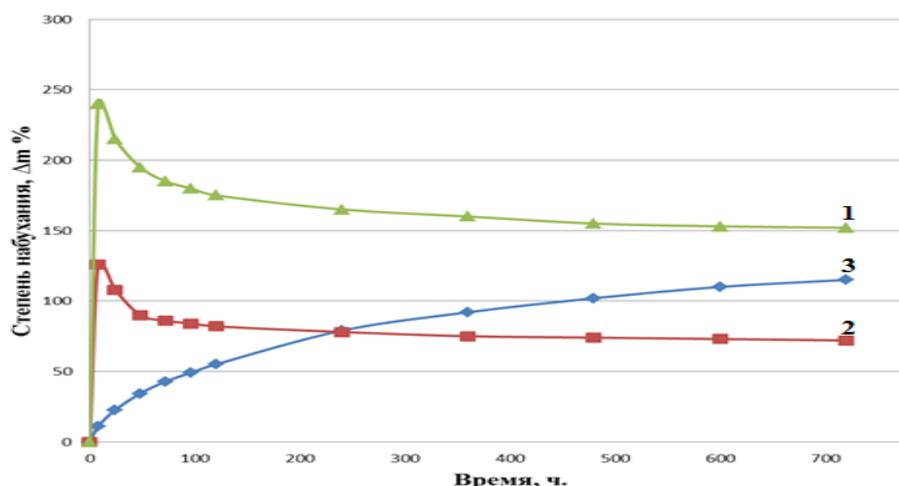


Рисунок 3. Кривые набухания в дистиллированной воде ВНР, содержащих 70 % мас. Na-КМЦ:

1 - однослойные ВНР; 2 - двухслойные ВНР; 3 - трехслойные ВНР

Таким образом, многослойные ВНР, содержащие Na-КМЦ, позволяют регулировать скорость набухания композита и снизить степень вымывания гидросорбционного полимера.

Литература

1. Новаков И.А. Состояние и тенденции развития производства и применения водо- и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования / И.А. Новаков, М.А Ваниев, С.С. Лопатина и др. // Каучук и резина. – 2019. – Т.78, № 4. – С.228-238.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ С ПРИРОДНЫМ И СИНТЕТИЧЕСКИМ ВОЛЛАСТОНИТОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Готлиб Е.М., Фьюнг Ти Ха, Цыганова М.Е., Черезова Е.Н.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» г. Казань, Россия

Природный волластонит и синтетический силикат кальция, получаемый с использованием золы рисовой шелухи, проявили себя, как эффективные наполнители, повышающие прочностные характеристики, твердость, износостойкость эпоксидных полимерных материалов (ЭПМ) [1, 2].

Усиливающее действие данных наполнителей на ЭПМ может быть обусловлено тем, что атомы кислорода, имеющиеся на поверхности волластонита и НО-группы молекулы эпоксидной смолы могут образовать водородную связь. С другой стороны, наличие НО-групп на поверхности исследуемых силикатов кальция делает вероятным взаимодействие их с эпоксидными группами олигомера.

Такие взаимодействия можно зафиксировать с помощью ИК-спектроскопии. В ходе данной работы проведено сравнение ИК-спектров природного волластонита Миволл 10-97 (ТУ 5777-006-40705684-2003) и синтетического волластонита, полученного по методике [3] при температуре 900 °С (соотношение компонентов зола рисовой шелухи: оксид кальция=1,2:1), а также бинарных смесей силикатов кальция с эпоксидной смолой ЭД-20, выдержанных при комнатной температуре и нагревании до 180 °С. ИК-спектры снимали в режиме отражения в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹ на ИК Фурье-спектрометре Thermo Scientific Nicolet iS 10.

В ИК-спектрах бинарных смесей волластонита с ЭД-20, снятых после выдержки их при комнатной температуре в течение 60 мин., в области валентных колебаний эпоксигрупп наблюдается смещение пика 915 см⁻¹ в область 905 см⁻¹, что указывает на образование водородных связей между, НО-группами волластонита и атомом кислорода эпоксидной группы диановой смолы, то есть на поверхности частиц наполнителей прочно закрепляются молекулы эпоксидной смолы при низкотемпературном отверждении.

В то же время, максимум полосы в области 3500 см^{-1} , связанной с валентными колебаниями, НО-групп эпоксидно-диановой смолы, смещается в область 3450 см^{-1} только после прогрева ЭД-20 с наполнителем при температурах выше $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Этот эффект заметнее в случае бинарной смеси ЭД-20 с синтетическим волластонитом.

Такое поведение указывает на возможность взаимодействия эпоксидных групп смолы с НО-группами волластонита только при повышенной температуре. Данный факт может быть использован при градиентно-температурном отверждении эпоксидной смолы для повышения густоты образующейся сетки.

Наличие взаимодействия между эпоксидной смолой и природным и синтетическим волластонитом оказывает влияние на процесс отверждения аминами наполненных композиций и формирование сетчатой структуры отвержденного материала [4].

Литература

1. Готлиб Е.М., Кожевников Р.В., Садыкова Д.Ф., Хасанова А.Р., Галимов Э.Р., Ямалеева Е.С. Волластонит – эффективный наполнитель резин и композиционных материалов на основе линейных и сетчатых полимеров / Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing. 2017. 161 с.
2. Е.М. Готлиб, Т.Н.Ф. Ха, А.Р. Хасанова, Э.Р. Галимов. Сравнение модифицирующего действия в эпоксидных полимерах природного и синтетического волластонита / Вестник Томского государственного университета. Химия. 2019. № 13. С. 13–19.
3. И. Tverdov, Е. Gotlib, На Thi Nha Phuong, А. Sokolova, G. Islamova. The impact of crystallite size of naturally occurring and synthetic wollastonite on its modifying effect in epoxy coatings / Proceedings of the XXIII International Scientific Conference FORM 2020, the journal IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. p. 869.
4. Готлиб Е.М., Твердов И.Д., Ха Тхи Нья Фьонг, Соколова А.Г. Фазовый состав и свойства синтетического волластонита на базе рисовой шелухи / Известия вузов. Строительство. 2020. №11. с.51-62.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРИБОСТОЙКОСТИ ПКМ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Юсупов Р.Р., Янов В.В., Зенитова Л.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Республика Татарстан, Россия

E-mail: yrish93@mail.ru

Целью настоящего исследования является проведение испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов полимерных материалов, а именно, смеси полипропилена с натуральным каучуком в количестве до 15% масс. с последующей оценкой их биоповреждений.

Данные исследования проводились в лабораторных условиях, с соблюдением стандартов по ГОСТ Р МЭК 60068-2-10-2009 Испытания на воздействие внешних факторов. Часть 2-10. Испытания. Испытание J и руководство: Грибостойкость

В качестве исследуемых образцов были использованы смеси из полипропилена и натурального каучука в количестве 1, 5 и 15 %масс.

Для определения стойкости материалов к грибам было использовано питательные среды:

- Агар Сабуро: пептон – 1г, глюкоза – 4г, агар – 1.8г, вода дистиллированная – 100 мл.
- Глюкозный бульон Сабуро: пептон 10г, глюкоза – 40г, вода дистиллированная – 1000 мл.

Исследовано воздействие смеси грибов видов:

Aspergillusniger - ВКМ F-1119 =ATCC 9642, *Aspergillusterreus* - ВКМ F-65, *Aspergillusflavus* - ВКМ F-1024, *Chaetomiumglobosum* - ВКМ F-475, *Paecilomycesvariotii* – ВКМ F-378, *Penicilliumfuniculosum* - ВКМ F-1115, *Penicilliumchrysogenum* - ВКМ F-245, *Trichodermaviredens* – ATCC 9645

Сущность метода заключается в выдержке материалов, зараженных спорами грибов, в условиях, оптимальных для развития, с последующей оценкой грибостойкости по степени развития плесневых грибов.

Испытания проводили при температуре 30°C и относительной влажности воздуха 90%. Продолжительность инкубации 90 суток с промежуточным осмотром через 30 и 60 суток. Для определения жизнеспособности спор грибов, суспензию наносили на контрольные чашки Петри с питательной средой.

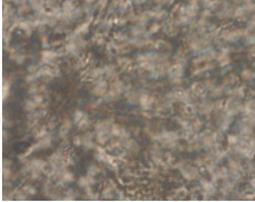
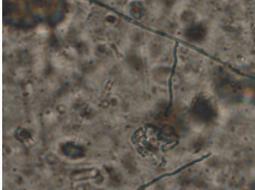
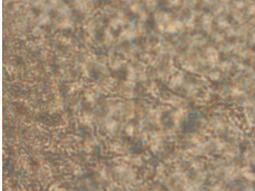
По окончании испытаний образцы извлекали из эксикатора, осматривали невооруженным глазом в рассеянном свете при освещенности 2000-3000 лк и при увеличении 40-60^x. Оценивали грибостойкость по интенсивности развития грибов на образцах по 5-балльной шкале.

В таблице 1 приведены сведения о бгрибостойкости полимерных материалов.

Добавление натурального каучука в полипропилен увеличивало биodeградируемость материалов, выраженную в уменьшении массы материалов после 3-х месячной инкубации (90т суток) с комплексом мицелиальных грибов. Чем выше доля НК в ПКМ, тем в большей степени материал терял в массе. Наиболее биodeградируемыми оказались образцы с максимальной долей добавок натурального каучука-15%масс..

В соответствии с ГОСТ 9.048-91 композитный материал считается грибостойким, если степень роста на нём грибов не превышала 2 баллов. Результаты анализа показали, что представленные образцы полимерных материалов с содержанием 5 и 15% % масс. натурального каучука, являются негрибостойкими, так как рост грибов оценивается в 3–5 баллов. На поверхности образцов уже на 28 сутки экспозиции зафиксированы очаги мицелия грибов.

Таблица 1. Интенсивность развития грибов на образцах через 90суток.

Содержание НК, % масс.	Наличие роста грибов	Степень развития плесневых грибов (балл)	Оценка материала
0	 <p>Видны споры, рост плесневых грибов не виден</p>	0	Материал не является питательной средой (нейтрален или фунгистатичен)
1	 <p>Виден мицелий в виде ветвящихся гиф, возможно спороношение</p>	2	Материал содержит питательные вещества, которые обеспечивают незначительное развитие грибов
5	 <p>Рост грибов отчетливо виден под микроскопом.</p>	3	Материал содержит достаточное количество питательных веществ, благоприятствующих развитию грибов
15	 <p>Рост грибов отчетливо виден, покрывает менее 25% испытываемой поверхности</p>	4	Материал не обладает сопротивлением к поражению плесневыми грибами и содержит достаточное количество питательных веществ, благоприятствующих развитию грибов

Интенсивность развития микроскопических грибов на поверхности образцов непосредственно связана с химическим составом образца, возможно источником питания микроскопических грибов - углерода. Наиболее доступной для биодеструкции являются композиции с 5 и 15 % масс. НК, тогда как образцы, не содержащие его или содержащие 1 % масс. более устойчивы к воздействию грибов-деструкторов.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО- НАПОЛНЕННОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ PLA

Сабирова Г.А., Сафин Р.Р.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия. E-mail: TalipovaTTT@mail.ru

В связи с ухудшением в мире экологической обстановки, а также стремлении производителей к оптимизации затрат актуальным является разработка материалов из биополимеров и наполнителей, которые сохраняют свои свойства только в период их эксплуатации.

Ранее в работах [1-2] были исследованы композитные материалы из PLA марки 4043D и древесной муки смешанных пород. Были получены образцы композитов со следующей концентрацией компонентов: 20, 30, 40 и 50 %-ным содержанием наполнителя, который был предварительно термически модифицирован при 200 и 240 °С. В контрольных образцах использовался древесный наполнитель, высушенный при 130 °С, без последующего термомодифицирования. В результате было установлено, что целесообразным для технологического процесса является использование состава композиции с соотношением компонентов 50/50 [3], механические свойства которых исследуются в данной работе.

Испытание на растяжение проводилось в соответствии с ГОСТ 25.601-80 на универсальной испытательной машине UAI-7000 М. Скорость перемещения подвижного захвата составляла 50 мм/мин. В ходе определения предела прочности при растяжении было установлено, что с ростом температуры обработки наполнителя наблюдается уменьшение предела прочности образцов. Так, предел прочности на разрыв образца, содержащего 50 % наполнителя (130 °С), составляет 39 МПа, 200 °С – 37 МПа, 240 °С – 32 МПа [4].

Испытание на твердость проводилось в соответствии с ГОСТ 24621-2015 с помощью твердомера HD 3000. Было установлено, что с увеличением температуры термообработки наполнителя твердость образцов растет: у

образцов с наполнителем, высушенным при 130 °С, показатель твердости составляет 86,6 Шор D, 200 °С – 86,9 Шор D, 240 °С – 88,2 Шор D.

Определение ударной вязкости осуществлялось согласно ГОСТ 19109-2017 на маятниковом копре UGT-7045-MDL с энергией удара 5,5 J, скоростью 3,46 м/с, углом падения 150° при температуре 22 °С. Было установлено, что с увеличением температуры термообработки наполнителя уменьшается ударная вязкость композитов, что указывает на высокую хрупкость материалов. Так, у образцов с наполнителем, высушенным при 130 °С, показатель ударной вязкости составляет 7,34 кДж/м², 200 °С – 5,8 кДж/м², 240 °С – 4,71 кДж/м² [4].

Уровень адгезии покрытий к подложке определялся двумя методами: решетчатых надрезов (поперечных насечек) по ГОСТ 31149-2014 и на отрыв по ГОСТ 32299-2013.

Испытания проводились на подложках с изображениями, нанесенными методом УФ-печати. Результаты адгезии покрытия представлены на рисунке 1.

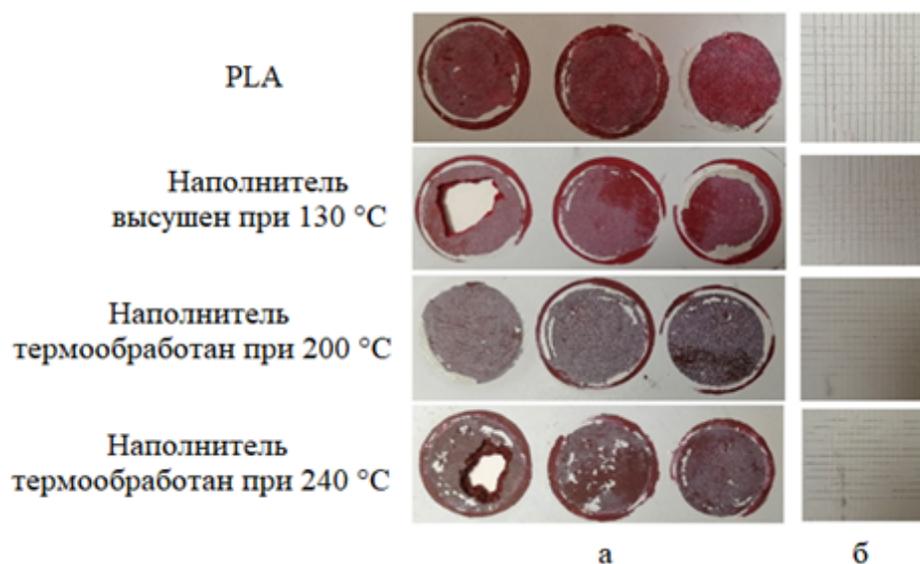


Рисунок 1. Результаты адгезии покрытия после отрыва (а) и нанесения решетчатых надрезов (б)

Для определения удельного усилия, необходимого для отрыва покрытия от древесно-наполненной подложки использовался адгезиметр Константа АЦ. В результате исследования значение разрывного усилия для всех образцов составило в интервале от 0,9 до 0,95 МПа, а тип разрушения поверхности отрыва – Y/Z – адгезионное разрушение между клеем и заготовкой.

При исследовании адгезии методом решетчатых надрезов на покрытие были нанесены надрезы до подложки длиной не менее 20 мм на расстоянии 1 мм друг от друга. В ходе визуального осмотра решетчатых надрезов было установлено, что края надрезов и места их пересечений не имеют видимых следов разрушения или отслоения, что говорит о высокой адгезии покрытий к подложкам.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90249.

Литература

1. Галяветдинов Н.Р., Сафин Р.Р., Талипова Г.А., Петров В.И. Исследование физико-механических свойств древесно-наполненных композитов на основе полилактида с целью создания биоразлагаемых упаковок // Деревообрабатывающая промышленность. 2018. № 4. С. 12-18.

2. Галяветдинов Н.Р., Талипова Г.А., Сафин Р.Р., Мухаметзянов Ш.Р. Разработка древесно-наполненного композитного состава для 3D принтеров // Деревообрабатывающая промышленность. 2019. № 1. С. 33-39.

3. SabirovaG.A., SafinR.R., GalyavetdinovN.R., ShaikhutdinovaA.R., KhayrullinR.Z. Studying the rheological properties of a polylactide melt mixed with wood filler Lesnoy zhurnal (Russian Forestry Journal). 2021. № 1 (379). С. 173-179.

4. СабироваГ.А., СафинР.Р., ХайруллинР.З., ГаляветдиновН.Р., КайновП.А. Влияние концентрации наполнителя на физико-механические свойства древесно-наполненных материалов // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2020. № 3. С. 24-34.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ПОЛИМЕРНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Акмырадов А., Хуссейн Ф.Х., Ибрагимов М.А., Рахматуллина А.П.
ФГБОУ ВО “Казанский национальный исследовательский технологический университет”, г. Казань, Россия
Email: akmyradow_2015@mail.ru

Одной из основных задач современной науки и промышленности полимерных композиционных материалов является совершенствование процессов их усиления и создания новых усиливающих нанодисперсных полимерных наполнителей. Основные преимущества применения полимерных наполнителей заключаются в улучшении потребительских свойств изделий и в снижении их веса [1, 2].

В данной работе проведена модификация в процессе совместной коагуляции латекса каучука СКС-30 АРКМ-15 латексом эмульсионного сополимера на основе стирола, дивинилбензола и этиленгликольдиметилметакрилата, синтезированного нами. Выделение каучуков проводилось по традиционной технологии. Далее были изготовлены контрольный и опытный образцы резин и определены их динамические свойства (модуль упругости и тангенс угла механических потерь) методом динамического термомеханического анализа (ДТМА) при частоте 1 Гц, нагрузке 1 Н, интервал температур нагрева – от комнатной до 400 °С, скорость нагрева – 5 °С/мин.

Как видно из рисунка 1, при комнатной температуре значения модулей упругости образцов находятся на одном уровне. При увеличении температуры у обоих образцов имеет место экстремальное изменение модуля упругости: сначала снижение до температуры 200 °С, затем – увеличение. При этом опытный образец имеет более высокое значение этого показателя.

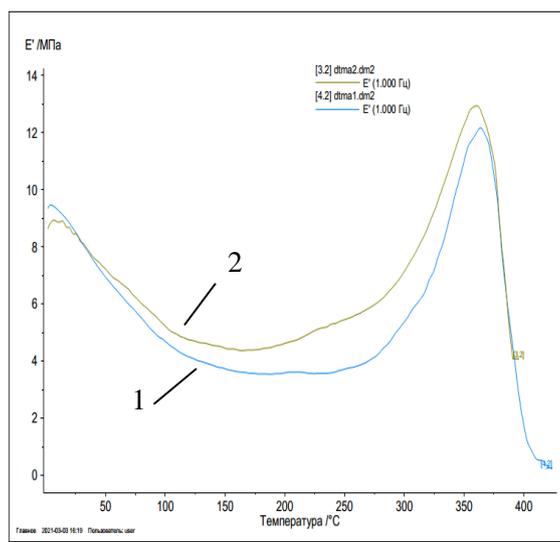


Рисунок 1. Кривые ДТМА образцов резин зависимости модуля упругости от температуры при частоте 1 Гц: 1 – контрольный образец, 2 – опытный образец

Анализ зависимости тангенса угла механических потерь (рис. 2) показал, что у опытного образца при комнатной температуре этот показатель почти на 20 % ниже, чем у контрольного.

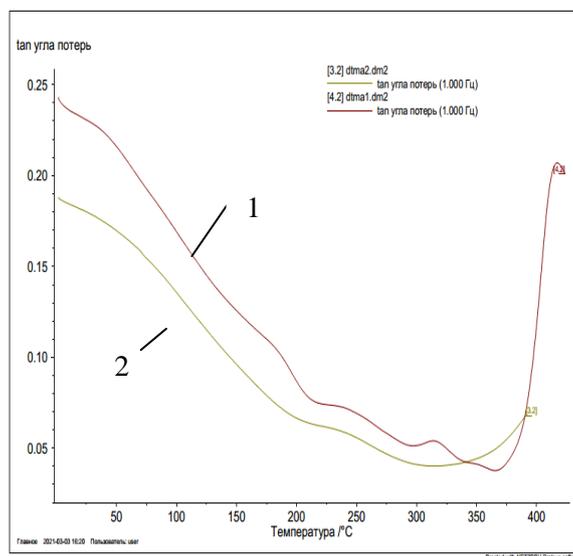


Рисунок 2. Кривые ДТМА образцов резин зависимости тангенса угла механических потерь от температуры при частоте 1 Гц: 1 – контрольный образец, 2 – опытный образец

Следовательно, при применении функционализированного полимерного наполнителя для модификации резин, в целом, улучшаются их динамические свойства, что может положительно отразиться на эксплуатационных характеристиках шинных резин. В частности, возможно снижение расхода топлива.

Литература

1. Гришин, Б.С. Теория и практике усиления эластомеров состояние и направление развития / Б.С. Гришин. – Казань: КГТУ, 2016. – 419 с.
2. Ибрагимов М.А., Акмырадов А.А., Рахматуллина А.П. Модификация эмульсионного бутадиен-стирольного каучука минеральными и полимерными наполнителями // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22. – №11. – С. 65-69.

МНОГОСЛОЙНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ КАК РАЗНОВИДНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Андряшин Б.А., Серова В.Н.
ФГБОУ ВО “Казанский национальный исследовательский технологический
университет”, г. Казань, Россия
E-mail: vnserova@rambler.ru

Многослойные полимерные пленки, как разновидность композиционных материалов, в последние годы являются широко востребованными, особенно в упаковочной индустрии. Среди современных требований к полимерной упаковке наиболее важными являются ее эксплуатационные показатели. В этой связи цель данной работы – исследование влияния структуры на такие важные эксплуатационные показатели многослойных пленок, как светопрозрачность и светостойкость. Настоящая работа является продолжением исследований, проводимых на кафедре ТППК КНИТУ в области разработки и изучения свойств многослойных полимерных пленок и качества нанесенной на них печати, некоторые результаты которых приведены в работах [1–4]. Объектами данного исследования являются три типа пленок (I, II и III), полученных способом (со)экструзии и применяемые для производства гибкой упаковки пищевых продуктов:

- барьерные пленки толщиной 50 и 65 мкм (I–а и I–б соответственно) из девяти слоев на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), полиамида (ПА) и сополимера этилена с виниловым спиртом (СЭВС);

- пленки на основе ПЭВД толщиной 50 мкм с количеством слоев, равным три и пять (II–а и II–б соответственно);

- однослойная пленка из ПЭВД, взятая для сравнения (III).

Регистрация спектрального коэффициента пропускания пленок (τ) производилась с помощью спектрофотометра СФ-256 УВИ, а их оптической плотности (D) – спектроденситометром TechkonSpectroDens. Испытания на

светостойкость проводились путем облучения пленочных образцов источником ультрафиолетового (УФ) света – дуговой разрядной ртутной лампой ДРТ 240.

Результаты определения светопрозрачности и светостойкости исследуемых полимерных пленок приведены в таблице. Так для сравнения их светопрозрачности в таблице представлены значения коэффициента τ в видимой области спектра – на длине волны $\lambda = 400$ нм.

Увеличение продолжительности УФ облучения приводит к возрастанию значений D в синей части видимой области спектра (пожелтению пленок) вследствие процессов фотоокислительной деструкции полимеров, которые приводят к возникновению в составе их макромолекул хромофорных групп, интенсивно поглощающих УФ свет. Сравнительная оценка светостойкости пленок производилась по относительному изменению D после УФ облучения. Значения ΔD , найденные на $\lambda = 400$ нм после 10 часов испытания наряду со значениями τ представлены в таблице.

На основе анализа полученных экспериментальных данных можно констатировать:

– с увеличением количества слоев (при сравнении III и I–б одинаковой толщины, а также II–а и II–б) наблюдается тенденция к уменьшению коэффициента τ , т. е. светопрозрачности пленок и также снижается светостойкость в ряду многослойных пленок (это видно при сравнении II–а II–б по увеличению значений их ΔD);

Таблица 1. Результаты определения светопрозрачности и светостойкости полимерных пленок

Тип пленки	Число слоев	Толщина, мкм	τ , % на $\lambda = 400$ нм	ΔD^* , % на $\lambda = 400$ нм
I–а	9	50	64,18	18,5
I–б	9	65	61,47	12,8
II–а	3	50	67,15	10,0
II–б	5	50	66,08	15,9
III	1	65	68,55	35,8

*Найдено после УФ облучения продолжительностью 10 часов

–I (барьерные девятислойные пленки на основе ПЭВД, ПА и СЭВС) по светостойкости уступают пленкам II (на основе ПЭВД);

– светостойкость всех многослойных пленок значительно выше, чем III (однослойной пленки из ПЭВД).

Литература

1. Серова, В.Н. Эксплуатационные свойства моно- и многослойных полимерных упаковочных пленок / В.Н. Серова, Д.В. Сугоняко, М.Л. Верижников, А.А. Тюфтин // Пластические массы. – 2014. – № 5–6. – С. 54–56.

2. Серова В.Н., Мирхусаинов Э.Р. Сравнительные характеристики старения полимерной моно- и многослойной пленки на основе полиамида // Пластические массы. – 2018. – № 3–4. – С. 56–58.

3. Серова, В.Н. Качество красочных покрытий на полимерных упаковочных пленках /В.Н. Серова, Э.Р. Мирхусаинов, Ж.Ю. Геркина, А.И. Хасанов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. – № 8. – С. 42–47.

4. Серова, В.Н. Термическая усадка полимерных упаковочных пленок и ее влияние на качество нанесенных на них красочных покрытий / В.Н. Серова, А.И. Загидуллин // Клеи. Герметики. Технологии. – 2019. – № 1. – С. 37–42.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ *транс*-ПОЛИНОРБОРНЕНА НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Егоров Е.Н., Карпеев К.В., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
Чебоксары, Россия. E-mail: enegorov@mail.ru

Для решения проблемы воздействия шума и вибрации, возникающих при движении поездов, применяются резиновые рельсовые прокладки. Эти прокладки изготавливаются на основе каучуков общего назначения, содержащих ингредиенты, понижающие уровень шума и вибрации. Одним из таких ингредиентов является *транс*-полинорборнен (ТПНБ) [1-3]. В данной работе изучено влияние ТПНБ на реометрические свойства резиновой смеси, физико-механические, эксплуатационные и динамические показатели резины, используемой для изготовления рельсовых прокладок. Резиновая смесь представляла собой комбинацию бутадиен-метилстирольного, изопренового и бутадиенового каучуков с серной вулканизирующей системой, в которую вводилась каучукоподобная композиция (КК) ТПНБ с маслом индустриальным И-12А (при массовом соотношении 1:1) в количествах 0,0; 15,0; 25,0; 40,0 и 55,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучуков. Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре валков вальцов 60-70 °С в течение 15 мин. Реометрические характеристики резиновой смеси исследовали на реометре MDR 3000 Basic при 150 °С в течение 30 мин. Из полученных реометрических свойств для пяти вариантов следует, что увеличение содержания композиции КК в резиновой смеси приводит к уменьшению максимального и минимального крутящих моментов, возрастанию времен начала и оптимума вулканизации, что связано с увеличением количества масла индустриального И-12А, содержащегося в композиции КК. В дальнейшем резиновую смесь вулканизовали при температуре 143 °С в течение 20 мин в вулканизационном прессе типа Р-V-100-3RT-2-PCD. Физико-механические свойства вулканизатов определяли согласно действующим в резиновой промышленности стандартам. Динамические параметры (модуль

упругости и тангенс угла механических потерь) вулканизатов изучались при комнатной температуре на динамическом механическом анализаторе Metravib VNF 104 при резонансной частоте 1000 Гц. Полученные результаты представлены на рисунках 1 и 2.

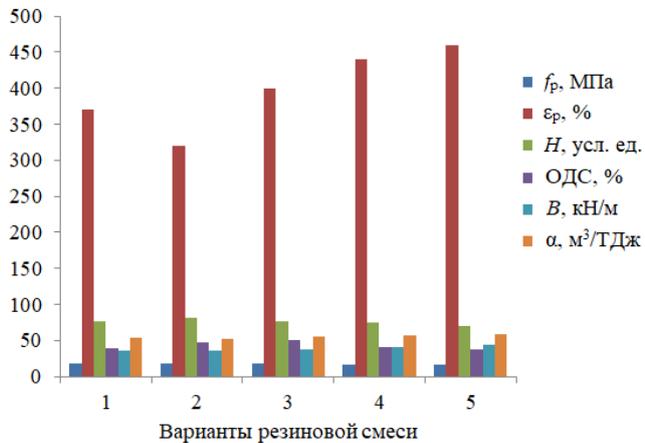


Рисунок 1. Физико-механические показатели вулканизатов различных вариантов резиновой смеси

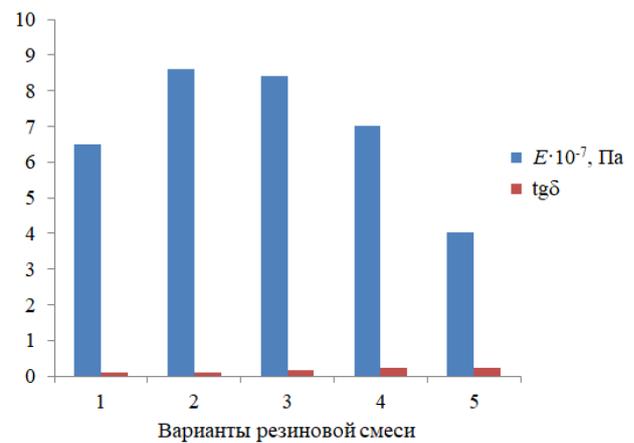


Рисунок 2. Динамические параметры вулканизатов резиновой смеси

Как видно из рисунка 1, вулканизаты, содержащие композицию КК, обладают меньшими значениями условной прочности при растяжении (f_p), твердости (H) и сопротивления раздиру (B) по сравнению с вулканизатом базового (первого) варианта резиновой смеси. При этом происходит возрастание показателей относительного удлинения при разрыве (ε_p), относительной остаточной статической деформации при 30% сжатии при 100 °С в течение 24 ч (ОДС) и истираемости (α) вулканизатов. По-видимому, это связано с уменьшением вязкости резиновой смеси при увеличении содержания в ней композиции КК, что подтверждается значениями минимального крутящего момента, который косвенно характеризует вязкость смеси. Результаты исследований динамических параметров показывают, что увеличение содержания композиции КК в резиновой смеси приводит к возрастанию тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) и убыванию модуля упругости (E) вулканизатов. Следует отметить, что наибольшим значением $\text{tg}\delta$ обладает вулканизат пятого варианта резиновой смеси, содержащий максимальное количество композиции КК, а следовательно и ТПНБ, т.е. он характеризуется повышенными звуко- и вибропоглощающими свойствами. Таким образом, резина, содержащая 55,0

мас. ч. композицию КК на 100,0 мас. ч. каучуков может быть использована в качестве основы для изготовления прокладок рельсовых скреплений железнодорожных путей.

Литература

1. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Исследование эксплуатационных и динамических свойств резины для изделий, работающих в морской воде // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып.11. С. 96-102.
2. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Исследование свойств резины для подрельсовых прокладок. Тезисы докладов XXV юбилейной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» (Москва, 21-25 сентября 2020 г.). М.: ООО «Научно-исследовательский центр «НИИШП», 2020. С. 142-144.
3. Пат. 2739188 Российская Федерация, МПК С08L 9/00; С08L 9/06; С08К 3/04; С08К 3/06; С08К 3/22; С08К 5/18; С08К 7/16. Резиновая смесь / Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов. – № 2020120578; заявл. 15.06.2020; опубл. 21.12.2020, Бюл. № 36.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА СВОЙСТВА СИЛОКСАНОВЫХ РЕЗИН

Зими́на А.С., Хаки́муллин Ю.Н.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
E-mail: nas.zimina2010@yandex.ru

В резиновой промышленности применяется широкий перечень антипиренов, таких как гидроксиды металлов, галогенсодержащие соединения, интумесцентные, соединения фосфора, азота, позволяющих получить термо- и огнестойкие материалы [1-3]. Интумесцентные антипирены экологически безопасны, потому что в процессе их сгорания не образуются токсичные вредные вещества. Принцип их действия основан на образовании на поверхности материала защитного коксового слоя, препятствующего проникновению кислорода [4].

Исследовано влияние содержания терморасширяющегося графита (ТРГ) от 0 до 15 мас.ч. на физико-механические свойства и огнестойкость силоксановых резин. В качестве основного антипирена использовался гидроксид алюминия в количестве 100 мас.ч.

Установлено, что введение ТРГ ведет к небольшому снижению уровня прочности, и, соответственно, к увеличению относительного удлинения. Также было установлено, что эффективность ТРГ увеличивается при дополнительном введении ряда соединений, которые увеличивают активность как гидроксида алюминия, так и ТРГ. Это позволяет добиться существенного повышения огнестойкости при введении уже 5 мас.ч. ТРГ. Также можно отметить снижение потери массы резины после горения, что обусловлено механизмом действия ТРГ.

Литература

1. Каблов, В.Ф. Основные способы и механизмы повышения огнетеплозащитной стойкости материалов / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева,

В.Г. Кочетков, А.Г. Лапина // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2016. – № 4 (183). – С. 46-60.

2. Хакимуллин Ю.Н. Нанокompозиты силоксановых резин с повышенной термо- и огнестойкостью и защитные прорезиненные материалы на их основе / Ю.Н. Хакимуллин, Р.Н. Гадельшин, Э.Н. Пухачева // Химия в интересах устойчивого развития – 2018. – №1. – С. 89-93.

3. Шишкина Н.Н., Закирова Л.Ю., Самуилов Я.Д. Использование добавок на основе карбамида в резиновых смесях как агентов полифункционального действия // Каучук и резина 2020, Т. 79, № 4, С. 198-202.

4. Ломакин С.Н. Замедлители горения для полимеров / С.Н. Ломакин, Г.Е. Заиков, А.К. Микитаев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т.15, №7, С.71-87

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК
НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ
БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Иванова А.А., Кольцов Н.И.

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
Чебоксары, Россия. E-mail: NastyaIva1999@mail.ru*

Известно, что для регулирования и повышения эксплуатационных свойств в резиновые смеси вводятся технологические добавки [1]. В связи с этим нами исследовано влияние технологических добавок (ТД) на свойства резины на основе каучуков Terban 3406 и СКН 4055, используемой для изготовления термоагрессивостойких уплотнительных элементов [2]. Кроме каучуковой основы, резиновая смесь содержала: вулканизирующие агенты – N,N'-дитиодиморфолин, сульфенамид Ц; Luperox F40 P, тиурам Д; противостарители – дифен ФП; наполнители – магнизию жжёную, технический углерод марок Т900 и П514; пластификаторы – олигоэфиракрилаты ТГМ-3, МГФ-9 и другие ингредиенты в определенных количествах. Резиновая смесь изготавливалась путём смешения каучуков Terban 3406 и СКН 4055 с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160. Первый вариант резиновой смеси не содержал ТД. Второй, третий, четвертый и пятый варианты содержали соответственно по 4,00 мас. ч. ЦД-12, Z-50, Z-60 и структола WB-222, см. таблицу. В дальнейшем резиновую смесь охлаждали на металлическом столе, вулканизовали в прессе при 150°C и термостатировали при 160°C в течение 32 мин. Основные характеристики резиновой смеси и вулканизаторов определяли согласно действующим в резиновой промышленности стандартам. Реометрические показатели резиновой смеси, физико-механические показатели, стойкость к термическому старению на воздухе и в СЖР-1 вулканизаторов приведены в таблице. Из данных таблицы следует, что введение в резиновую смесь ТД (за исключением структола WB-222) приводит к увеличению максимального крутящего момента. При этом минимальный крутящий момент

возрастает, принимая практически одинаковые значения для вариантов резиновой смеси, содержащих ТД.

Таблица. Варианты, свойства резиновой смеси и вулканизатов

ТД, показатели	Варианты				
	1	2	3	4	5
ЦД-12, мас. ч.	-	4,00	-	-	-
Z-50, мас. ч.	-	-	4,00	-	-
Z-60, мас. ч.	-	-	-	4,00	-
Структол WB-222, мас. ч.	-	-	-	-	4,00
Реометрические показатели резиновой смеси при 150°C					
S_{max} , дН·м	8,73	9,31	9,60	9,89	8,67
S_{min} , дН·м	0,67	0,76	0,77	0,75	0,76
t_s , мин	8,14	7,82	8,23	8,32	10,01
t_{90} , мин	27,01	26,22	25,82	26,33	25,86
V_{max} , дН·м/мин	1,56	1,67	1,78	1,11	0,67
Структол WB-222, мас. ч.	-	-	-	-	4,00
Физико-механические свойства вулканизатов (150°C×60 мин)					
f_p , МПа	14,2	13,8	13,7	14,0	12,6
f_{100} , МПа	2,5	2,5	2,7	2,9	2,7
ϵ_p , %	500	450	460	460	500
H, ед. Шор А/межд. ед. ИСО	67/23	70/23	70/23	69/23	65/23
B, кН/м	46	51	45	46	47
ОДС при 30% сжатии (150°C×24 ч), %	85,0	84,0	84,0	87,0	86,5
Изменение свойств резины после воздействия СЖР-1 (150°x24 ч)					
Δf_p , %	-10,4	-14,2	-23,0	-10,0	-10,1
$\Delta \epsilon_p$, %	0	-9,3	-5,7	-4,6	-25,5
ΔH , ед. Шор А	-9	-3	-5	-3	0
Изменение свойств резины после старения на воздухе (150°x24 ч)					
Δf_p , %	+7,7	+9,9	+21,4	+16,4	+18,1
$\Delta \epsilon_p$, %	-8,5	-9,3	-5,7	-4,6	-25,5
ΔH , ед. Шор А	+3	0	+3	+2	+5
Примечание: S_{max} – максимальный крутящий момент; S_{min} – минимальный крутящий момент; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации, V_{max} – максимальная скорость вулканизации; f_p – условная прочность при растяжении; f_{100} – модуль напряжения при 100% удлинении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; H - твердость; B – сопротивление раздиру; ОДС – относительная остаточная деформация сжатия; Δf_p и $\Delta \epsilon_p$ – относительное изменение условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве; ΔH – изменение твердости.					

Ведение в резиновую смесь ТД приводит к возрастанию времени начала вулканизации и уменьшению времени оптимума вулканизации. Разность максимального и минимального крутящих моментов достигает наименьшее значение для пятого варианта резиновой смеси со структолом WB-222 и

наибольшее значение для четвертого варианта резиновой смеси, содержащего ТД Z-60, что позволяет сделать заключение о том, что вулканизат с Z-60 должен обладать более высокими значениями физико-механических показателей. Из результатов исследования физико-механических показателей следует, что вулканизаты вариантов резиновой смеси, содержащие ТД, обладают меньшими величинами условной прочности при растяжении по сравнению с вулканизатом первого варианта резиновой смеси. При этом значения остальных упруго-деформационных свойств (модуля напряжения при 100 %-ном растяжении, относительного удлинения при разрыве твердости, сопротивления раздиру и ОДС) для вулканизатов всех вариантов резиновой смеси находятся практически на одинаковом уровне. Среди вулканизатов, содержащих ТД, вулканизаты четвертого и пятого вариантов характеризуются соответственно большим и меньшим значениями условной прочности при растяжении. Исследование термического старения вулканизатов в агрессивных средах показывает, что их физико-механические свойства изменяются в разной степени в зависимости от природы термического воздействия и введенной ТД. Большее изменение физико-механических свойств вулканизатов происходит после выдержки вулканизатов в СЖР-1, чем на воздухе. Вулканизат четвертого варианта резиновой смеси, содержащий ТД Z-60, характеризуется наименьшими изменениями упруго-прочностных свойств после выдержки в агрессивных средах.

Литература

1. Кольцов Н.И., Ушмарин Н.Ф., Петров А.Е., Петрова Н.П., Петрова Н.Н., Верхунов С.М. Исследование влияния технологических добавок на свойства резин на основе БНК нового поколения. Часть 1 // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 19. № 2. С. 79-86.
2. Спиридонов И.С., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Влияние гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков на свойства резины для уплотнительных элементов // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 50. № 4. С. 45-49.

ОЧИСТКА ВОДНЫХ СРЕД ОТ РАЗЛИВОВ НЕФТИ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА, РАСТИТЕЛЬНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Иванова М.А., Зенитова Л.А.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия

E-mail: ms.masha987@mail.ru

В настоящее время одним из самых вредных загрязнителей окружающей среды является нефть и нефтепродукты. 1 тонна нефти способна загрязнить до 12 км² поверхности водной среды, а нефтяная пленка нарушает все физико-химические процессы. Кроме того, осевшие на дно нефтепродукты долгое время вредят флоре и фауне водоемов. Сложность также заключается в том, что разлитую нефть нельзя сжигать, так как морские обитатели могут задохнуться из-за отсутствия растворенного в воде кислорода. Разливы нефтепродуктов наносят существенный ущерб окружающей среде, поэтому вопрос снижения техногенной нагрузки на водные объекты стоит весьма остро.

Наиболее приемлемым методом очистки следует считать использование пористых материалов, к которым относится разработанный сорбент на основе пенополиуретана (ППУ), отходов сельскохозяйственных и полимерных производств [1-3].

Эластичная природа и открытопористость сорбента позволяет проводить регенерацию поглощенного продукта как методами отжима, так и центрифугирования с последующим возвращением сорбента (эффективно до 4 циклов) в процесс ликвидации разливов [4].

Объектом исследования служил сорбент, полученный на основе ППУ, наполненный растительными и полимерными отходами. Такие наполнители являются общедоступными и дешевыми.

Для получения сорбента были использованы компоненты:

- гидроксилсодержащий компонент А для эластичного ППУ;
- изоцианатный компонент Б для эластичного и жесткого ППУ;

- варьируемое наполнение различными отходами (т.к. наполнители имеют разный объем и вес).

Массовое соотношение компонентов материала А : Б : наполнитель = 1 : 0,6 : 0,16-0,72 масс. (в зависимости от типа наполнителя).

Наполнителями являлись отходы растительных и полимерных производств – шелуха гречихи (ШГ), растительные отходы Вьетнама – опилки акации (ОА), рисовая шелуха (РШ), рисовая солома (РС), скорлупа грецкого ореха (ГО) и перемолотые стержни початков кукурузы (ПК), древесные опилки (ДО), полимерные отходы – отходы вспененного пенополистирола (ВПС) (упаковка для бытовой техники, видео/аудиоаппаратуры, еды и т.д.). В качестве поллютанта применялась нефть Ромашкинского месторождения (Республика Татарстан).

Получение сорбента на основе ППУ, целлюлозосодержащих и полимерных отходов проводилось путём смешения гидроксилсодержащего компонента А для эластичного ППУ, наполненного растительными или полимерными отходами, и изоцианатного компонента Б для эластичного или жесткого ППУ. Компоненты А и Б перемешивались электрической мешалкой со скоростью 3000 об/мин в течение 10 с. Используемое массовое соотношение компонентов А и Б равняется 1 : 0,6.

Для определения нефтеемкости сорбента в пластиковую форму вносили в определенном количестве нефть. Нефтеемкость определяли по разности масс насыщенного и исходного сорбентов через 15, 30, 60, 90 и 120 минут его пребывания в нефти. За нефтеемкость принимали величину максимального насыщения сорбента нефтью, когда кривая зависимости нефтеемкость – время поглощения выходила на плато. Значительное количество нефти сорбируется в первые 15-20 минут, что характеризует его нефтеемкость. Далее скорость сорбции снижается.

Все исследуемые сорбенты обладают нефтеемкостью от 2,1 до 12,8 г/г (рисунок 1). Самым эффективным является эластичный сорбент с использованием измельченной РС. Его поглощающая способность по

отношению к нефти составляет ~ 13 г/г. Во всех исследуемых случаях поглощающая способность сорбента на основе эластичного ППУ несколько выше, чем на основе жесткого ППУ.

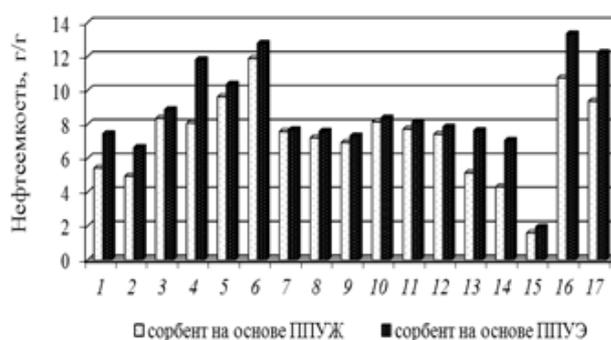


Рисунок 1. Нефтеемкость сорбентов с наполнителями: 1) ШГ 0,48 масс.; 2) ШГ 0,72 масс.; 3) ОА 0,56 масс.; 4) РШ 0,48 масс.; 5) РС 0,16 масс.; 6) измельч. РС 0,48 масс.; 7) ГО 0,5-1,0 мм 0,48 масс.; 8) ГО 1,0-3,0 мм 0,48 масс.; 9) ГО 3,0-5,0 мм 0,48 масс.; 10) ПК 0,5-1,0 мм 0,48 масс.; 11) ПК 1,0-3,0 мм 0,48 масс.; 12) ПК 3,0-5,0 мм 0,48 масс.; 13) ДО 0,32 масс.; 14) ДО 0,4 масс.; 15) ДО 0,48 масс.; 16) ВСП условным разм. 2-3 мм 0,16 масс.; 17) ВСП условным разм. 4-5 мм 0,16 масс.

Таким образом, установлено, что сорбент с использованием растительных и полимерных отходов проявляет достаточно высокие сорбционные свойства. При этом дополнительно решается проблема квалифицированного использования отходов целлюлозосодержащих и полимерных производств.

Литература

1. Иванова М.А. Ликвидация нефтяных загрязнений / М.А. Иванова, Н.С. Чикина, Л.А. Зенитова // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 29. – № 3. – С.1-12.
2. Иванова М.А. Сорбент для ликвидации разливов нефти на основе пенополиуретана и отходов пенополистирола / М.А. Иванова, Л.А. Зенитова // Экология и промышленность России. – 2015. – № 4. – С. 42-46.
3. Ivanova M.A. Phytogenic waste as filler for the anti-oil-spill sorbent / M.A. Ivanova, V.V. Yanov, N.Z. Mingaleev, L.A. Zenitova, R.A. Akhmedyanova // Processes of petrochemistry and oil refining. – 2018. – Vol. 19. – No. 3. – pp. 350-359.

4. Иванова М.А. Регенерация поглощенных продуктов сорбентом ППУ-ОЗК / М.А. Иванова, Р.Т. Муртазина, Н.С. Чикина, В.В. Янов, Л.А. Зенитова // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28. – № 20. – С. 89-93.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ

Ильина Н.И., Капитонова М.А., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
Чебоксары, Россия. E-mail: il.natasha@bk.ru

Известно [1], что в качестве пластификаторов резиновых смесей используются сложные эфиры фталевой, себаценовой и других двух- и более основных кислот. Пластификаторами также могут служить нефтеполимерные смолы, которые улучшают технологические свойства и клейкость резиновых смесей [2]. В связи с этим нами исследована возможность использования нефтеполимерных смол в резиновой смеси, применяемой для изготовления подошв резиновой обуви. Исследуемая резиновая смесь включала каучуки СКН-4055, СКМС-30 АРК и СКИ-3. Кроме того в неё входили: сера, стеарин, цинковые и титановые белила, 2-меркаптобензтиазол, технический углерод N 220 и другие ингредиенты. В таблице приведены варианты резиновой смеси, в которых проводилась замена канифоли на смолу нефтеполимерную Арилен New и смолу углеводородную СМПласт, содержание которых составляло 6,00 мас.ч. на 100,00 мас. ч. каучуков. Резиновая смесь готовилась на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре 70-80°C в течение 15 мин. Пласто-эластические свойства резиновой смеси изучались на вискозиметре Муни MV 3000 Basic фирмы «Моп Теч» при 120°C в течение 30 мин. Реометрических свойства резиновой смеси изучали на реометре MDR 3000 Basic фирмы «Моп Теч» при 170°C в течение 10 мин. Для определения физико-механических свойств готовились вулканизаты, путем вулканизации резиновой смеси в вулканизационном прессе при 150°C в течение 20 мин. Для полученных вулканизатов также определялись изменения физико-механических свойств после старения на воздухе при 100°C в течение 24 ч, в бензине и индустриальном масле И-20А при 23°C в течение 24 ч. Результаты исследования пласто-эластических и реометрических свойств различных

вариантов резиновой смеси, а также физико-механических свойств вулканизатов приведены в таблице.

Таблица. Свойства резиновой смеси и вулканизатов

Ингредиенты и показатели	Варианты		
	1	2	3
Канифоль, мас. ч.	6,00	-	-
Смола нефтеполимерная Арилен New, мас. ч.	-	6,00	-
Смола углеводородная СМПласт, мас. ч.	-	-	6,00
Пласто-эластические показатели резиновой смеси (120°C x 30 мин)			
M_{max} , ед. Муни	50,49	45,06	45,65
M_{min} , ед. Муни	36,03	35,65	33,90
t_5 , мин	24,00	25,10	27,11
t_{35} , мин	28,09	28,85	30,67
Реометрические показатели резиновой смеси (170°C x 10 мин)			
S_{max} , дН·м	22,41	21,40	20,69
S_{min} , дН·м	3,18	2,77	3,03
t_s , мин	0,64	1,00	1,10
t_{90} , мин	3,10	4,04	4,01
Физико-механические показатели вулканизатов (150°C x 20 мин)			
f_p , МПа	9,81	8,00	7,55
ϵ_p , %	720	600	600
H, ед. Шор А	62	67	65
H, ед. ИСО	60	65	63
E, %	16	16	18
B, кН/м	59	32	26
α , %	2,21	1,38	1,97
ТПХ, °С	-45	-45	-45
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе (100°C x 24 ч)			
Δf_p , %	-23,0	-11,2	-9,0
$\Delta \epsilon_p$, %	-30,5	-21,6	-23,3
ΔH , ед. ИСО	+1	+1	+1
Изменение массы вулканизатов после старения в бензине (23°C x 24 ч)			
Δm , %	+22,4	+22,2	+22,0
Изменение массы вулканизатов после старения в индустриальном масле И-20А (23°C x 24 ч)			
Δm , %	+1,2	+0,9	+1,5
Примечание: M_{max} и M_{min} – максимальная и минимальная вязкости; t_5 и t_{35} – времена начала и конца подвулканизации; S_{max} и S_{min} – максимальный и минимальный крутящие моменты; t_s и t_{90} – времена начала и оптимума вулканизации; f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; E – эластичность по отскоку; B – сопротивление раздиру; α – истираемость; ТПХ - температурный предел хрупкости; Δf_p , $\Delta \epsilon_p$, Δm – относительное изменение условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и массы; ΔH – разность твердостей резины после и до выдержки в агрессивной среде.			

Из данных таблицы видно, что замена канифоли на смолу нефтеполимерную Арилен New и смолу углеводородную СМПласт приводит к уменьшению вязкости резиновой смеси и возрастанию времен начала и конца

подвулканизации. При этом максимальный и минимальный крутящие моменты уменьшаются, а времена начала и оптимума вулканизации увеличиваются. Из таблицы также следует, что замена канифоли на нефтеполимерные смолы приводит к уменьшению условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, сопротивления раздиру и истираемости вулканизатов в пределах допустимых норм. При этом наблюдается возрастание твердости при сохранении эластичности по отскоку и значения ТПХ. Таким образом, введение в подошвенную резиновую смесь нефтеполимерных смол способствует улучшению технологических свойств, повышению износостойкости и стойкости резины к тепловому воздействию углеводородных сред при сохранении её морозостойкости.

Литература

1. Дик Дж.С. Технология резины: рецептуростроение и испытание. СПб: Изд-во Нот, 2010. 620 с.
2. Шашок Ж.С., Перфильева С.А., Прокопчук Н.Р., Усс Е.П., Юсевич А.И., Трусков К.И. Повысители клейкости на основе нефтеполимерных смол в резиновых смесях // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2019. №2 (223). С. 53-69.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ ДЛЯ РЕЛЬСОВЫХ ПРОКЛАДОК

Коннова К.А., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Чебоксары, Россия. E-mail: ksyu_kseniya_2011@mail.ru

Технологические добавки облегчают изготовление и переработку резиновых смесей и улучшают технологические и технические свойства резин. Роль технологических добавок могут выполнять термопласты [1]. В данной работе исследовано влияние термоэластопласта (ТЭП) марки FabFlex 118-60 VI S на свойства резиновой смеси, состоящей из бутадиен-метилстирольного (СКМС-30АРМ), изопренового (СКИ-3) и бутадиенового (СКД) каучуков, используемой для изготовления рельсовых прокладок, с серной системой вулканизации. ТЭП FabFlex 118-60 VI S – это многокомпонентная композиция на основе полипропилена, содержащая блок-сополимер стирол-этилен-бутилен-стирол, с твердостью 60 ед. ШорА, показателем текучести расплава 25 г/10 мин, температурой размягчения по Вика не выше 108°C, плотностью 1,18 г/см³. Были подготовлены и исследованы пять вариантов резиновой смеси с содержанием ТЭП FabFlex VI S в количестве 0,0; 15,0; 25,0; 40,0 и 55,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучуков. Варианты резиновой смеси готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре валков вальцов 60-70°C в течение 15 мин. Реометрические свойства резиновой смеси исследовали на реометре MDR 3000 Basic при 150°C. На рис. 1 приведены полученные результаты. Как видно, с увеличением количества ТЭП FabFlex 118-60 VI S наблюдается изменение кинетики вулканизации резиновой смеси: уменьшение максимального и минимального крутящих моментов, а также максимальной скорости вулканизации. При этом времена начала и оптимума вулканизации увеличиваются. Резиновую смесь вулканизовали при температуре 150 °С в течение 20 мин в вулканизационном прессе типа P-V-200-3RT-2-PCD. Свойства вулканизатов различных вариантов резиновой смеси приведены на рис. 2. Из приведенных данных следует, что с увеличением содержания ТЭП FabFlex 118-

60 VI S происходит повышение относительного удлинения и условной прочности при растяжении. При этом их твердость уменьшается.

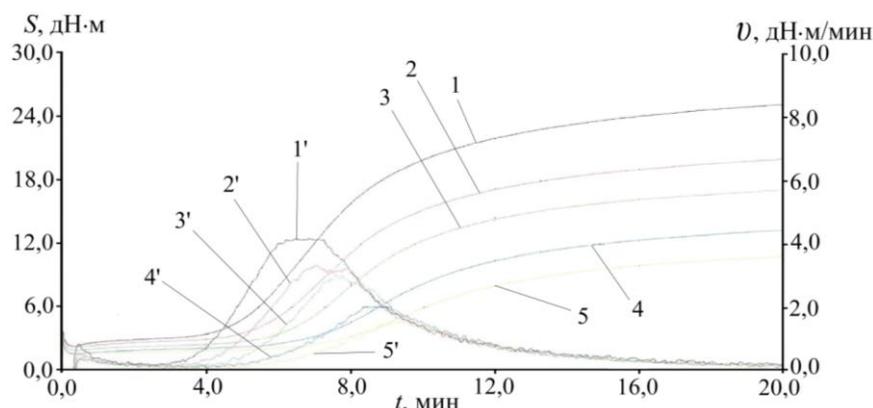


Рисунок 1. Реометрические кривые резиновой смеси при 150 °С
(номера кривых соответствуют номерам вариантов)

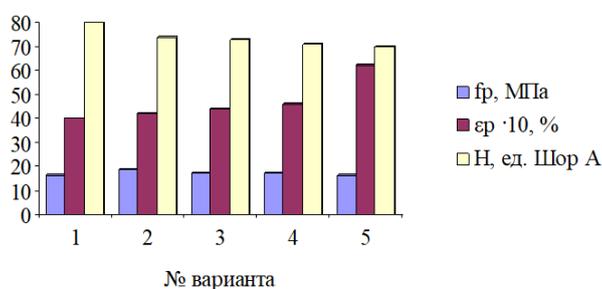


Рисунок 2. Условная прочность при растяжении (f_p), относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) и твердость (H) вулканизатов

Для полученных вулканизатов также исследовалась их стойкость к тепловому воздействию агрессивных сред (рис. 3 и 4). Как видно, введение в резиновую смесь ТЭП FabFlax 118-60 VI S способствует изменению физико-механических свойств вулканизатов. Причем эти изменения возрастают после тепловой выдержки вулканизатов на воздухе и уменьшаются после воздействия СЖР-1.

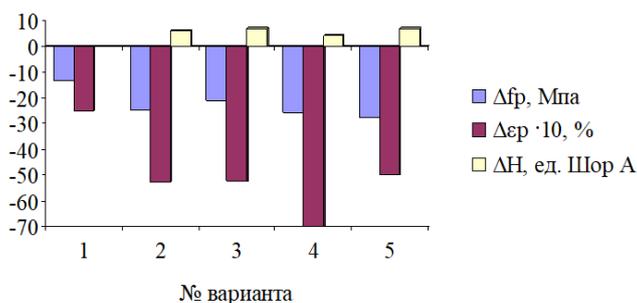


Рисунок 3. Изменение физико-механических свойств вулканизатов резиновой смеси после старения на воздухе (100°С×24 ч)

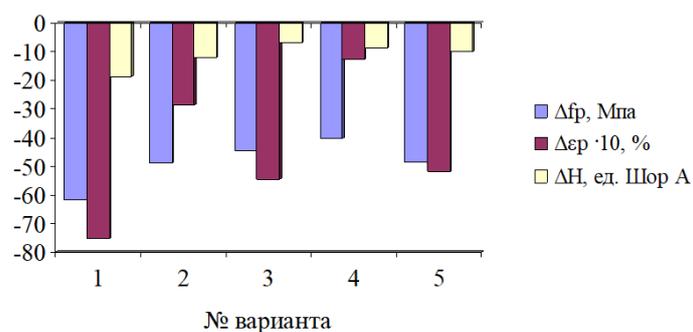


Рисунок 4. Изменение физико-механических свойств вулканизатов резиновой смеси после старения в СЖР-1 (100°C×24 ч)

Таким образом, введение в резиновую смесь ТЭП FabFlax 118-60 VI S способствует улучшению её технологических свойств, повышению эластичности и стойкости к воздействию углеводородной среды резины, используемой для изготовления рельсовых прокладок.

Литература

1. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Влияние термоэластопластов на свойства резин // XVIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2019». Нижний Новгород, 16-21 сентября 2019. Сборник трудов. Москва-Нижний Новгород-Черноголовка, 2019. Т. 2. С. 100.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕПЛООБМЕННЫХ АППАРАТАХ

Коршунов* М.В., Хабибуллин^{*,**} И.И., Низамутдинов* Р.М., Мубаракшин^{*,**}

А.Д. Минкин³ В.С.

*АО «НИИ турбокомпрессор им.В.Б. Шнеппа», г.Казань, Россия

**ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ», г. Казань, Россия

***ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Россия

E-mail: maksim.korshunov@niitk.ru

Современная тенденция выборочной замены металлов на композитные материалы в изделиях машиностроения, авиационной и ракетно-космической техники диктует разработку все более разнообразных структур композитных материалов. В данной работе авторами предложен краткий обзор материалов возможных к использованию в широко применяемых теплообменных аппаратах (ТА) газовой промышленности.

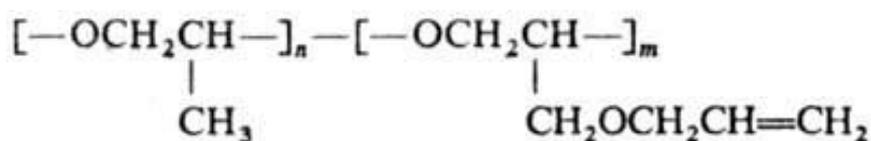
Одним из ключевых звеньев газовой промышленности является дожимная компрессорная станция (КС) на магистральных газопроводах, в свою очередь одними из ключевых звеньев КС являются ТА, осуществляющие технологическое охлаждение газа, охлаждения масла системы смазки компрессорной установки (КУ). В КС, в связи труднодоступностью воды в районах крайнего севера, тайги, широко применяются аппараты воздушного охлаждения (АВО) [1]. Основными модулями АВО являются модуль подачи воздуха (направляющие каналы, диффузоры, вентиляторы), модуль теплообменной секции (коллекторы, каналы прохождения теплоносителя), модуль САУ (щит управления, КИП, кабель-каналы) и модуль режима «Разогрев» (калорифер, рециркуляционный канал).

Авторами предполагается возможность выборочной замены элементов АВО, таких как: лопасти вентиляторов, рециркуляционного канала, диффузора, направляющего воздушной стороны на композитный материал, как, например, представленного в работе Богачева Е.А. [2], картридж высокотемпературного теплообменника из УККМ состава C-SiC на нетканой основе или, например,

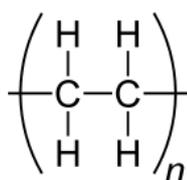
теплообменник из композитного материала, представленный в патенте Видаль Ж.П. 3.

В качестве композитных материалов, возможных к применению в АВО, авторами рассматривается:

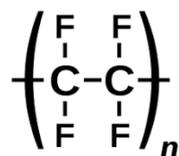
1) Пропиленоксидный каучук - сополимер пропиленоксида с аллилглицидиловым эфиром, с содержанием звеньев аллилглицидилового эфира (около 2 мол. %). Молекулярная масса материала - $4 \cdot 10^4$ - $2,5 \cdot 10^6$; температура плавления 70°C ; температура стеклования около -74°C ; плотность $1,02 \text{ г/см}^3$ [4].



2) Термопластичный полимер - конструкционный материал, пригодный для работы в экстремальных условиях эксплуатации, в котором молекула СВМПЭ состоит из длинных линейных цепочек полиэтилена с молекулярной массой $1,5$ — $11,5$ млн. а. е. м.; удельная плотность чистого СВМПЭ - примерно $0,93$ - $0,94 \text{ г/см}^3$; водопоглощение в пределах $0,01$ - $0,05\%$; коэффициент ударной вязкости - 170 кДж/м^2 (с надрезом до 80 кДж/м^2); коэффициент трения СВМПЭ (по стали) — около $0,1$ [5].



3) Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – полимер, получаемый в процессе полимеризации тетрафторэтилена. Продукт характеризуется уникальными химическими и антифрикционными свойствами, особым сочетанием электрических и физических свойств с плотностью от $2,18$ до $2,21 \text{ г/см}^3$; температурой плавления 327°C ; температурой стеклования около -120°C ; Полимер обладает высокой тепло- и морозостойкостью, остаётся гибким и эластичным при температурах от -70 до $+270^\circ\text{C}$ [5].



В заключение, представленные композитные материалы подобраны с точки зрения применимости в районах крайнего Севера и для констатирования возможности замены, например, алюминиевых лопастей на термопластичный полимер или элементов модуля теплообменной секции на политетрафторэтилен на реальных объектах АВО необходимы комплексные испытания вышеуказанных материалов.

Литература

1. Низамутдинов Р.М., Хабибуллин И.И., Кадыров Р.Г. Аппарат воздушного охлаждения масла. // Патент на полезную модель RU 190872 от 16.07.2019 Бюл. № 20.
2. Богачев Е.А. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы с минимальной структурной ячейкой// Композиты и наноструктуры, Т.9 №1, 2017, с.12-23.
3. Видаль Ж.-П., Ларье Ж.-М., Сье Ж.-П. Теплообменник из композитного материала, способ его изготовления и элемент реактивного двигателя, содержащий теплообменник // Патент RU 2249166 от 11.05.1998
4. Соболев В. М., Бородин И. В. // Промышленные синтетические каучуки, 1977, с. 340;
5. Адрианова О.А. Модифицированные полимерные и эластомерные триботехнические материалы для техники Севера: д-ра техн. наук: 05.02.01: утв. 14.04.2000 // Адрианова Ольга Анатольевна. - Москва, 2000, с. 280.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПРОЗРАЧНЫХ
ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ПОЛИ
(3,4 – ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕН) ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТ /
ОРИЕНТИРОВАННЫЕ НАНОПРОВОДА ПЛАТИНЫ

Низамеева Г.Р. *, Низамеев И.Р. **, Нефедьев Е.С. *, Кадиров М.К. **,

* *ФГБОУ ВО “Казанский национальный исследовательский технологический университет”, г. Казань, Россия*

** *ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
E-mail: guliya.riv@gmail.com

Прозрачным электродам уделяется большое внимание в связи с их важностью для электроники. Они являются неотъемлемой частью многих оптоэлектронных приборов, таких как, сенсорные дисплеи и датчики, умные окна, солнечные батареи и т.д. В качестве прозрачных электродов сегодня используются прозрачные оксиды некоторых металлов, пленки углеродных нанотрубок [1], графен [2], металлические нанопровода и наносети. С функциональной точки зрения, ориентированные металлические нанопровода представляют наибольший интерес за счет сочетания низкого поверхностного сопротивления и высокой прозрачности [3], а также устойчивости к механическим деформациям и высоким температурам эксплуатации.

В ходе данной работы на поверхности стеклянной подложки было получено оптически прозрачное токопроводящее покрытие на основе ориентированных нанопроводов платины. Далее, для увеличения механической прочности и контактной площади, нанопровода платины на стеклянной подложке были покрыты поли (3,4 – этилендиокситиофен) полистиролсульфонатом (PEDOT:PSS). На поверхности создавался тонкий слой полимера. Но прозрачность при этом не нарушалась. Для полученного покрытия шероховатость R_a имеет значение 5,5 нм. Эффективная толщина слоя 22 нм. Поверхностное сопротивление определялось стандартным четырех зондовым методом Ван дер Пау. Значение поверхностного сопротивления

составило 873 Ом/кв. Прозрачность полученного покрытия в области длин волн оптического излучения оказалась равной 90%.

Литература

1. Rathmell A. R. et al. Synthesis of oxidation-resistant cupronickel nanowires for transparent conducting nanowire networks //Nano letters. – 2012. – Т. 12. – №. 6. – С. 3193-3199.
2. Kim K. S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes //nature. – 2009. – Т. 457. – №. 7230. – С. 706-710.
3. Guo C. F., Ren Z. Flexible transparent conductors based on metal nanowire networks //Materials Today. – 2015. – Т. 18. – №. 3. – С. 143-154.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ZEOSIL 1165MP НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ

Осипова С.И., Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Чебоксары, Россия. E-mail: osi.ssonya@gmail.com

Одной из актуальных задач резинотехнической промышленности является разработка резин для изделий, подверженных сильным деформационным воздействиям [1]. Решение этой задачи достигается путем замены в резиновых смесях используемых ингредиентов на другие [2], в частности, на новые наполнители. В резиновой смеси для рельсовых прокладок на основе каучуков общего назначения наполнителями служат каолин и технический углерод (ТУ) N 220. Нами исследовано влияние замены этих наполнителей на кремнекислотный наполнитель Zeosil 1165MP на свойства резиновой смеси и вулканизатов. Zeosil 1165MP представляет собой порошок белого цвета с удельной поверхностью 175 м²/г. Основой исследуемой резиновой смеси с серной вулканизирующей системой служили синтетические бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК, изопреновый СКИ-3 и бутадиеновый СКД каучуки. В таблице приведены варианты резиновой смеси, в которых производилась замена каолина и ТУ N 220 на Zeosil 1165MP.

Первый вариант резиновой смеси не содержал Zeosil 1165MP. Во втором и третьем вариантах каолин полностью заменялся на Zeosil 1165MP, содержание которого составляло 20,00 и 30,00 мас.ч. Во всех трех вариантах резиновой смеси суммарное содержание каолина, ТУ N 220 и Zeosil 1165MP составляло 80,00 мас.ч. на 100,00 мас. ч. каучуков. Приведенные в таблице варианты резиновой смеси готовились на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре 70°С в течение 30 мин. Пласто-эластические свойства резиновой смеси изучались на вискозиметре Муни MV 3000 Basic фирмы «Mon Tech» при 120°С. Реометрические свойства резиновой смеси исследовались на реометре MDR 3000 Basic фирмы «Mon Tech» при 150°С. На рисунке приведены полученные реометрические кривые.

Таблица. Свойства вариантов резиновой смеси и вулканизатов

Ингредиенты и показатели	Варианты		
	1	2	3
Каолин, мас. ч.	20,00	-	-
ТУ N 220, мас. ч.	60,00	60,00	50,00
Zeosil 1165MP, мас. ч.	-	20,00	30,00
Пласто-эластические показатели резиновой смеси при 120°C			
M_{max} , ед. Муни	76,20	131,16	138,73
t_5 , мин	23,85	19,18	20,35
t_{35} , мин	29,15	24,60	23,59
Реометрические показатели резиновой смеси при 150°C			
S_{max} , дН·м	22,96	27,13	26,34
S_{min} , дН·м	3,44	5,42	6,17
t_s , мин	4,53	0,06	0,06
t_{90} , мин	14,49	13,89	13,31
Деформационно-прочностные показатели вулканизатов (150°C x 30 мин)			
f_p , МПа	18,73	17,75	16,67
ϵ_p , %	320	350	410
H, ед. Шор А	81	86	86
H, ед. ИСО	78	77	89
S, %	24	20	20
B, кН/м	88	85	79
Динамические показатели вулканизатов			
$tg\delta$	0,1200	0,0920	0,0939
$E \cdot 10^{-7}$, Па	8,21	14,60	14,90
Примечание: M_{max} – максимальная вязкость, t_5 и t_{35} – времена начала и конца подвулканизации; S_{max} и S_{min} – максимальный и минимальный крутящие моменты; t_s и t_{90} – времена начала и оптимума вулканизации; f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; S – эластичность по отскоку; B – сопротивление раздиру; $tg\delta$ – тангенс угла механических потерь; E – модуль упругости.			

Из таблицы следует, что добавление Zeosil 1165MP приводит к изменениям пласто-эластических показателей: увеличивается вязкость и уменьшается время конца подвулканизации резиновой смеси с сохранением времени её начала подвулканизации. При этом реометрические показатели также изменяются: возрастают максимальный и минимальный крутящие моменты при сохранении времен начала и оптимума вулканизации. Таким

образом, замена каолина и технического углерода N 220 на кремнекислотный наполнитель Zeosil 1165MP приводит к улучшению технологических показателей резиновой смеси.

Для определения деформационно-прочностных и динамических свойств готовились вулканизаты, путем вулканизации резиновой смеси в вулканизационном прессе при 150°C в течение 30 мин. Деформационно-прочностные свойства вулканизатов исследовались по стандартным методикам. Динамические параметры вулканизатов изучали при комнатной температуре на динамическом механическом анализаторе «Metravib VHF 104» при резонансной частоте 1000 Гц. Из таблицы следует, что замена каолина и ТУ N 220 на Zeosil 1165MP приводит к уменьшению условной прочности при растяжении, эластичности, сопротивления раздиру и тангенса угла механических потерь в пределах допустимых норм. При этом происходит увеличение относительного удлинения при разрыве, твердости и модуля упругости, что свидетельствует о повышении амортизационных свойств резины.

Литература

1. Илларионова М.С., Спиридонов И.С., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Разработка резины для уплотнительных элементов с улучшенными физико-механическими свойствами // XIV Международная молод. науч. конф. по естест. науч. и техн. дисциплинам. Йошкар-Ола, 19-20 апреля 2019. Сб. материалов. Ч. 1. С. 39-41.
2. Волкова А.Н., Семенова Н.А., Кольцов Н.И. Влияние дивинилстирольного каучука на свойства резины на основе каучуков общего назначения // 73-я Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием «Научно-технические и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем». Ярославль, 20 апреля 2020. Сб. материалов. Ярославль. 2020. Ч. 1. С. 127-129.

ВЛИЯНИЕ ХЛОРБУТИЛКАУЧУКА НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Петрова П.Е., Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Чебоксары, Россия. E-mail: 3034539@mail.ru

Для изготовления резинотехнических изделий, работающих в условиях воздействия морской воды, используются комбинации каучуков [1]. В данной работе исследовано влияние хлорбутилкаучука ХБК-139 на технологические свойства резиновой смеси и физико-механические показатели резины на основе каучуков СКМС-30АРК и СКИ-3 с серной вулканизирующей системой. Хлорбутилкаучук ХБК-139 представляет собой продукт хлорирования бутилкаучука, содержащий 1,1-1,3% хлора. Первый вариант резиновой смеси содержал каучуки СКМС-30АРК и СКИ-3. Во втором, третьем и четвертом вариантах резиновой смеси проводилась частичная замена каучуков СКМС-30АРК и СКИ-3 на хлорбутилкаучук ХБК-139 в количестве 10,00, 30,00 и 20,00 мас. ч. соответственно, см. таблицу. Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре валков вальцов 70-80°C. В дальнейшем её вулканизовали при температуре 150°C в течение 30 мин в вулканизационном прессе типа Р-V-100-3RT-2-PCD. Основные характеристики вулканизатов определяли согласно действующим в резиновой промышленности стандартам. Пласто-эластические свойства резиновой смеси изучали на пластометре MV 3000 Basic при 120°C в течение 61 мин. Реометрические свойства резиновой смеси исследовали на реометре MDR 3000 Basic при 143°C в течение 30 мин. Динамические параметры (тангенс угла механических потерь и модуль упругости) вулканизатов исследовали при комнатной температуре на динамическом механическом анализаторе Metravib VHF 104 при резонансной частоте 1000 Гц. Стойкость к воздействию морской воды (8% раствор морской соли в воде) изучали путем определения степени набухания вулканизатов после их выдержки в морской воде при температуре 23°C в течение 168 час. Пласто-эластические и реометрические показатели

резиновой смеси, а также физико-механические, динамические свойства и степень набухания вулканизатов в морской воде, приведены в таблице.

Таблица. Варианты и свойства резиновой смеси

Каучуки и показатели	Варианты резиновой смеси			
	1	2	3	4
СКМС–30 АРК, мас.ч.	70,00	60,00	70,00	60,00
ХБК-139 мас.ч.	-	10,00	30,00	20,00
СКИ-3, мас.ч.	30,00	30,00	-	20,00
Пласто-эластические показатели резиновой смеси при 120°C				
M _{max} , ед. Муни	53,53	53,08	59,25	56,08
M _{min} , ед. Муни	23,51	23,08	29,24	26,06
t ₅ , мин	37,63	35,82	43,89	35,94
t ₃₅ , мин	51,10	49,36	60,56	51,74
Реометрические показатели резиновой смеси при 150°C				
S _{max} , дН·м	10,65	10,09	8,91	9,52
S _{min} , дН·м	0,84	0,88	1,00	0,91
t _s , мин	8,02	7,72	8,22	7,84
t ₉₀ , мин	22,30	22,09	24,11	22,98
v _{max} , дН·м/мин	1,51	1,32	1,19	1,37
Физико-механические свойства вулканизатов (режим вулканизации 150°C×30 мин)				
f _p , МПа	10,6	9,4	8,7	7,4
ε _p , %	450	450	410	300
H, ед. Шор А	57	57	57	58
H, ед. ИСО	55	56	55	56
S, %	48	44	28	36
B, кН/м	21	17	24	15
Динамические параметры вулканизатов				
tgδ	0,2028	0,2718	0,3785	0,3442
E·10 ⁻⁸ , Па	0,082	0,088	0,12	0,095
Степень набухания				
α, %	0,06	0,09	0,10	0,10
Примечание: M _{max} и M _{min} – максимальная и минимальная вязкости; t ₅ и t ₃₅ – времена начала и оптимума подвулканизации; S _{max} – максимальный крутящий момент; S _{min} – минимальный крутящий момент; t _s – время начала вулканизации; t ₉₀ – оптимальное время вулканизации; v _{max} – максимальная скорость вулканизации. f _p – условная прочность при растяжении; ε _p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; S – эластичность по отскоку; B – сопротивление раздиру; tgδ – тангенс угла механических потерь, E – модуль упругости; α – степень набухания.				

Как видно из данных таблицы, по сравнению с первым (базовым) вариантом частичная замена каучуков СКМС-30АРК и СКИ-3 на хлорбутилкаучук ХБК-139 приводит к увеличению максимальной и минимальной вязкости (за исключением 2 варианта) резиновой смеси. При этом время начала подвулканизации возрастает лишь в третьем варианте, а

оптимальное время подвулканизации – в третьем и четвертом вариантах резиновой смеси. Введение хлорбутилкаучука ХБК-139 в резиновую смесь приводит к уменьшению максимального крутящего момента, максимальной скорости вулканизации и возрастанию минимального крутящего момента. При этом время начала вулканизации и оптимальное время вулканизации возрастают в третьем варианте. Разность максимального и минимального её крутящих моментов уменьшается при частичной замене каучуков СКМС-30АРК и СКИ-3 на хлорбутилкаучук ХБК-139, что приводит к понижению степени сшивки резиновой смеси и изменению физико-механических и динамических свойств вулканизатов. По сравнению с первым (базовым) вариантом, при частичной замене каучуков СКМС-30АРК и СКИ-3 на хлорбутилкаучук ХБК-139 для полученных вулканизатов наблюдается уменьшение в пределах допустимых величин условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, эластичности по отскоку и сопротивления раздиру. При этом твердость вулканизатов практически не изменяется, а тангенс угла механических потерь и модуль упругости увеличиваются. Наибольшими значениями тангенса угла механических потерь и модуля упругости характеризуется вулканизат третьего варианта резиновой смеси, содержащий 30,00 мас.ч, хлорбутилкаучука ХБК-139 и 70,00 мас.ч. бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30АРК, что свидетельствует о хороших звукоизоляционных свойствах данной резины. Величины степени набухания вулканизатов всех вариантов резиновой смеси не значительны, т.е. они стойки к воздействию морской воды.

Литература

1. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Исследование эксплуатационных и динамических свойств резины для изделий, работающих в морской воде // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып.11. С. 96-102.

УСИЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПОЗИТОВ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ВБЛИЗИ
НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Сагдеев Д.О., Шамилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г.
ФГБОУ ВО “Казанский национальный исследовательский технологический
университет”, г. Казань, Россия
E-mail: demsagdi@yandex.ru

В настоящее время полупроводниковые наночастицы – квантовые точки (КТ) находят применение в качестве люминесцентных меток, а также в составе светоизлучающих и оптоэлектронных устройств. В связи с этим, создание композитных материалов, содержащих квантовые точки, обладающих высокоинтенсивной люминесценцией, является важной задачей [1].

Одним из путей усиления эффективности люминесценции квантовых точек является использование энергии плазмонного резонанса, возникающего в тонких плёнках из наночастиц серебра. Это добиваться уменьшения количества КТ в композитах при сохранении интенсивности излучения. Нами были проведены исследования усиления люминесценции композитов парамагнитных квантовых точек «ядро-оболочка» $Cd_{0,9}Mn_{0,1}S/ZnS$ с полиметилметакрилатом (ПММА) вблизи слоя подложек с наноразмерными островками наночастиц серебра.

Для выбранных КТ характерна люминесценция с пиком при 590 нм [2], которая возбуждается при облучении УФ и видимым светом в диапазоне 250-500 нм (рис. 1). Спектр возбуждения КТ перекрывается с резонансной полосой поглощения наночастиц серебра (300-600 нм, пик при 415 нм), что позволяет использовать энергию плазмонного резонанса для усиления возбуждения квантовых точек.

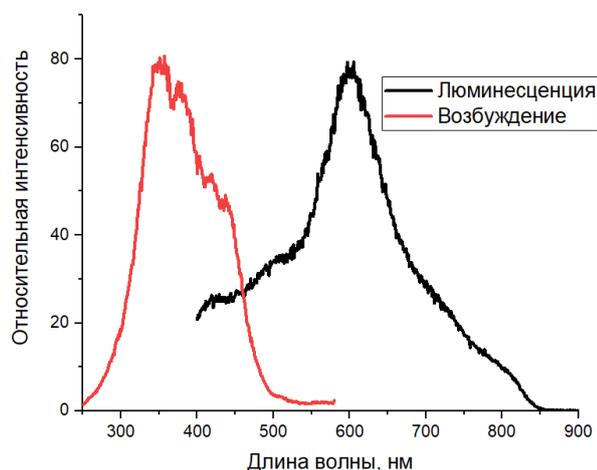


Рисунок 1. Спектры возбуждения и люминесценции КТ

Кварцевые подложки с наноразмерными островками серебра получены путём осаждения восстановлением ионов Ag^+ глюкозой. В зависимости от времени выдержки кварцевых стёкол в реакционной среде получали подложки с различной оптической плотностью наноструктурированного серебра.

Тонкие плёнки композитов КТ–ПММА (1:40 масс) на поверхности серебряных подложек были получены методом спин-коутинга из совместного раствора в хлороформе. Увеличение количества КТ и ПММА в растворе позволило получить плёнки большей толщины.

Определено, что максимальное четырёхкратное усиление люминесценции КТ относительно контрольного образца достигается на подложке с оптической плотностью 0,35 (рис. 2).

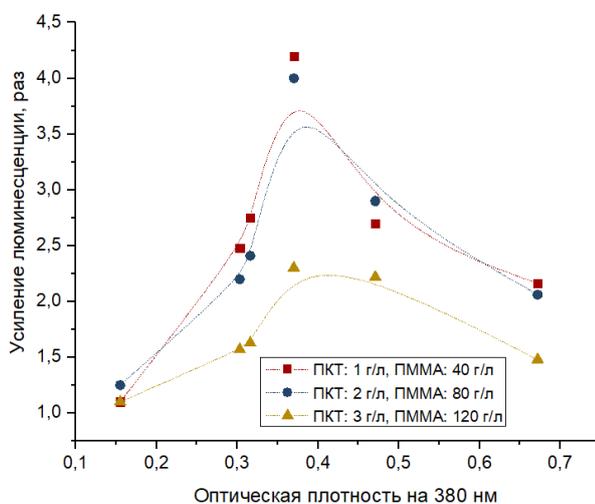


Рисунок 2. Усиление люминесценции композитов ПКТ:ПММА, на подложках с наночастицами серебра различной оптической плотности.

Также показано, что наибольшее усиление наблюдается в более тонких плёнках. Увеличение толщины пленок приводит к снижению эффекта усиления люминесценции в связи с уменьшением эффективности переноса энергии и концентрационного тушения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Кабинета Министров Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160009.

Литература

1. S. Pandey, D. Bodas. Adv. Colloid Interface Sci., **278** (2020) 102137.
2. Yu. G. Galyametdinov, D. O. Sagdeev, A. A. Sukhanov, V. K. Voronkova, R. R. Shamilov. Photonics – MDPI, **6**, N 4 (2019) 107-114.

ВИБРОПОГЛОЩАЮЩИЕ СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЯЗКОЭЛАСТИЧНЫМИ ПЛЕНКАМИ ИЗ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА.

Скобля Е.С., Сятковский А.И.
ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия
E-mail: nauka@plastpolymer.com

Одной из наиболее эффективных технологий вибродемпфирования является использование армированных и слоистых композитных материалов, в которых вязкоэластичные полимерные слои распределены между жесткими упругими слоями металлов или жестких пластмасс. Роль полимерного вязкоэластичного связующего состоит в диссипации энергии при сдвиговых деформациях, возникающих при изгибных колебаниях в композитной структуре. Простейшим вариантом таких слоистых материалов являются трехслойные композиты вида металл-полимер-металл. Использование в качестве полимерного связующего тонких самоклеящихся пленочных материалов является одним из наиболее рациональных путей создания сэндвичевых композитов. Ранее сообщалось об успешном опыте использования в судостроении ассортимента экструзионных, термопластичных, пластифицированных пленок на основе поливинилацетата (ПВА). Эти материалы в совокупности обладают чрезвычайно высокими коэффициентами механических потерь в интервале температур от -15 до $+60$ °С, хотя высокие коэффициенты потерь для каждой пленки реализуются в относительно узком интервале температур, составляющим ~ 30 °С. Максимальные значения коэффициентов механических потерь достигаются при температуре максимального демпфирования, индивидуальной для каждой модификации пленки.

Несмотря на чрезвычайно высокие коэффициенты механических потерь пленки из ПВА имеют ряд недостатков, одним из которых является их низкая температуростойкость и недостаточная водостойкость. Эти свойства существенно препятствуют возможности их применения в качестве

вязкоэластического слоя в составе многослойных композитных материалов, получаемых путем термического формования или работающих в контакте с водой. В этом плане альтернативой пленок из ПВА могли бы служить полимерные пленки на основе полиакрилатов различного строения, в частности, полибутилметакрилата (ПБМА).

В качестве исходного полимера брали ПБМА (ТУ 6-01-958-89). Пластифицированные пленочные материалы получали путем смешения ПБМА с пластификаторами и другими добавками в смесителе с последующим экструдированием расплавов через шнековую машину в пленки. Толщина пленок составляла $0,5 \pm 0,1$ мм. В качестве пластификаторов использовались: трибутилфосфат (ТБФ), диоктилфталат (ДОФ) и хлорпарафин (ХП-470). Содержание пластификаторов варьировалось в интервале от 0 до 40 % масс. Исследованы физико-механические и диссипативные характеристики полимерных пленок из ПБМА и композитов вида металл-пленка-металл. Измерения механических показателей осуществлялось на приборе ДМА 8000 фирмы Perkin Elmer в режимах динамического растяжения (для пленок) и трехточечного изгиба (для трехслойных композитов) в интервале температур от -50 до $+80$ °С при частотах 1, 10 и 100 Гц.

Показано, что варьируя соотношение полимер/пластификатор можно получить на базе ПБМА семейство вязкоэластичных пленок, обладающих высокими коэффициентами механических потерь в интервале температур от -15 до $+60$ °С и интервале частот от 1 до 10000 Гц.

Несмотря на то, что по коэффициентам механических потерь пленки из ПБМА несколько уступают пленкам из ПВА, они могут быть использованы в качестве внутренних слоев в высокоэффективных вибродемпфирующих слоистых материалах.

ФАСАДНЫЕ ОТДЕЛОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННЫХ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ

Смольников В.Д., Васильева С.Ю., Насакин О.Е., Васильева Т.В.
*ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени
И.Н. Ульянова», 428015, Россия. E-mail: esoran21@inbox.ru*

Ужесточение экологического законодательства обязывает производителей фасадных отделочных и лакокрасочных материалов заменить лакокрасочные материалы на органической основе водными составами. Однако большинство водно-дисперсионных лакокрасочных материалов не обладает требуемым уровнем защитных характеристик, что обусловлено химическим строением и структурой полимерной матрицы, наполнителей и функциональных добавок.

Наиболее распространенными в строительной отрасли являются лакокрасочные материалы на основе стирол-акриловых сополимеров, что обусловлено достаточно высоким уровнем защитных характеристик покрытий, а также их низкой стоимостью. Определенный вклад в защитные свойства покрытий обеспечивают также пигменты и наполнители, основная функция которых – снижение стоимости конечного продукта, придание новых или улучшение имеющегося ряда технологических свойств композиций и эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий (ЛПК). Наиболее широко применяемыми наполнителями являются мел, тальк, каолин, микрокальцит, барит и др. Они обуславливают улучшение таких важных показателей, как водо-, влагостойкость, адгезия покрытий к различным субстратам, когезионная прочность, и снижение важного для ЛКМ показателя укрывистости, достигаемое, в основном, введением пигментов, например диоксида. Однако его применение в больших количествах способствует снижению защитных свойств и увеличению стоимости покрытий, что необходимо учитывать при составлении рецептуры ЛПК. Для частичной замены диоксида титана используют введение других наполнителей, например мраморной крошки. В связи с этим, перспективным является использование

отечественных стирол-акриловых дисперсий, наполненных мраморной крошки для получения отделочных фасадных материалов.

Способ изготовления листов гибкого облицовочного материала с лицевой поверхностью из каменной крошки, включающий установку формы, оснащенной покрывающей опалубкой, под углом до 90° к горизонтальной поверхности, послойное заполнение формы каменной крошкой с получением фронтального рисунка заданной конфигурации, перевод формы в горизонтальное положение, размещение гибкой подложки на слое каменной крошки после снятия опалубки с фронтальной поверхности формы, закрепление на подложке слоя каменной крошки с использованием клеевой основы путем приложения давления и отделение полученных листов облицовочного материала с последующей их сушкой, отличающийся тем, что клеевую основу наносят на подложку, которую затем размещают на слое каменной крошки клеевой основой вниз, при этом в качестве клеевой основы используют смесь мраморной крошки, акриловой дисперсии и загустителя с водой, давление прикладывают путем прокатки валками, а сушку полученных листов осуществляют в вертикальном положении при комнатной температуре.

Для изготовления фасадных плит с декоративным мелкозернистым покрытием разработаны клеевые композиции, в которых в качестве полимерного связующего (пленкообразователя) использовались тонкодисперсные стирол-акрилатный состав: А-10, в качестве наполнителя - мраморная мука, в качестве пластификаторов - сложные эфиры: дибутилфталат и тексанол. Введение пластифицирующих добавок обусловлено необходимостью повысить эластичность получаемых полимерных покрытий. В ходе работы были исследованы следующие составы клеевых композиций, мас. %: водно-полимерная стирол-акриловая дисперсия 60 - 70, пластификатор 5-10, наполнитель 25-30, а также исследованы характеристики к стирол-акриловых композиций и пленок, получаемых при их отверждении: плотность, время жизни, вязкость, водопоглощение, эластичность при изгибе, адгезия, термостойкость, светостойкость.

Установлено, что предельное содержание наполнителя по массе составляет 30 %, т.к. при дальнейшем увеличении мраморной муки вязкость возрастает и клеевая композиция имеет не рабочую консистенцию, т.е. затрудняется процесс ее нанесения.

Предельное динамическое напряжение сдвига (τ) характеризует прочность структурной сетки и для стирол-акриловых клеевых композиций составляет 40,6 Па, вязкостное сопротивление течению раствора 941,9 мПа·с.

Проведенные испытания показали, что при содержании наполнителя мраморной муки 25-30 % мас. в составе композиций на основе стирол-акриловых дисперсий вязкость (по методу Суттарда) изменяется от 60 до 250 мм и достигается максимальная эластичность при изгибе отвержденной пленки (1 мм), которая сохраняется в течение длительного периода. При толщине слоя 0,5-2,5 мм достигается прочность сцепления стирол-акриловых композиций с основой 1,8-3,0 МПа. Нанесение декоративных мелкозернистых покрытий на основе стирол-акриловых композиций снижает водопоглощение на 15-20 % и повышает водостойкость фасадных плит на 12-15 %. Нанесение декоративных мелкозернистых покрытий позволяет повысить морозостойкость фасадных плит на 20 % . Прогнозируемая долговечность фасадных плит составляет 25 условных лет эксплуатации.

ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ
ПЛУНЖЕРНОЙ ЭКСТРУЗИЕЙ

Федоров Ю.И., Ермолаев А.А.

ФГБОУ ВО “Казанский национальный исследовательский технологический
университет”, г. Казань, Россия

E-mail: snchar@yandex.ru

Основой многих композитов используемых в сложных условиях эксплуатации и для специфических целей являются смесь фторопластовых полимеров с дисперсным или волокнистым наполнителем. В таких системах наполнители и компоненты системы при температуре плавления способны к нежелательным реакциям, что вынуждает переработку данных систем вести в твердоподобном состоянии. При высоком наполнении (более 0,4 об. долей) изготовление длинномерных изделий из подобных систем возможно в основном только плунжерной экструзией. При реализации данной технологии сформованный элемент может отличаться разноплотностью по длине. Причинами данного дефекта могут быть различные факторы: скорость сдвига, угол входа в капилляр, недостаточная степень сжатия ($1-d^2/D^2$, где d – диаметр капилляра, D – диаметр матрицы), соотношение и распределение компонентов, формфактор (l/d , где l – длина капилляра) и др.

Данная работа ориентирована на исследование влияния степени наполнения для композиции, состоящей из 10% Фторопласта-4 (антифрикционный и армирующий компонент), каучука марки СКФ-32 (дисперсионная среда), металлический наполнитель ($S_{уд} = 3600-4200$ см²/г, форма частиц неправильная) на параметры формования и прочностные характеристики. Эксперименты проводились при $l/d=4$; $D=24,8$ мм, $1-d^2/D^2 = 0,99$; $t = 100$ °С, $\dot{\gamma}=15$ с⁻¹.

В результате проведенных исследований получено, что максимальное наполнение составляет 0,67 об. долей металла (Me), при этом давление формования составляет 250 МПа (рис. 1а). При использовании большего наполнения предел текучести смеси увеличивается, что приводит к

экстремальному росту давления (более 300 МПа), снижению относительной плотности (рис. 1б) и образованию в объеме формуемого элемента дефектов.

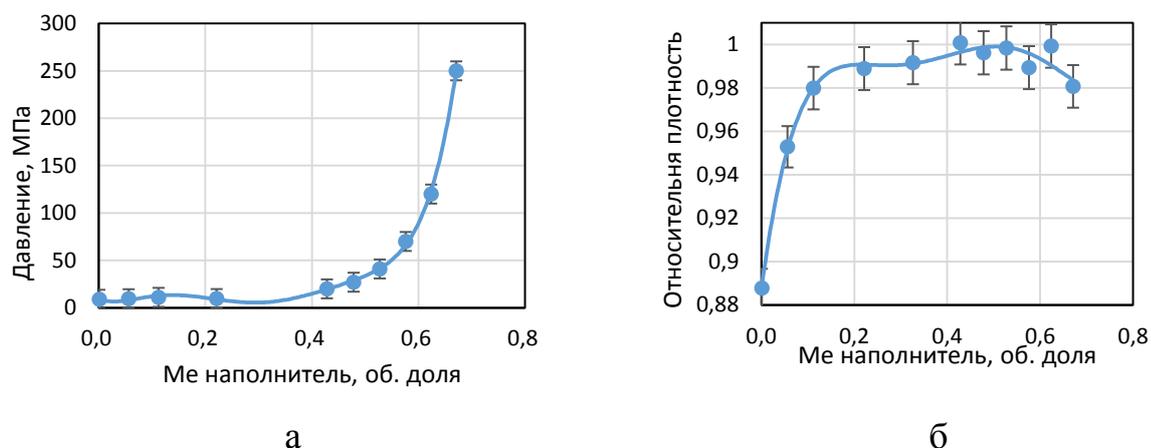


Рисунок 1. Параметры процесса плунжерной экструзии: а – зависимость давления от объемной доли наполнения, б – зависимость относительной плотности элемента от объемной доли наполнителя

Определение стабильности плотности сформованного элемента по длине, проводилось при объемном наполнении 0,576 – 0,671 (рис. 2). Показано, что все рассматриваемые элементы обладают достаточной стабильностью плотности по длине – отклонение не более 1%. При степени сжатия 0,88 данный показатель существенно варьируется и может достигнуть 5 %, что негативно сказывается на физико-механических и технических характеристиках элемента.

Анализ прочностных характеристик показал, что введение наполнителя позволяет существенно увеличить предел прочности при растяжении (рис. 3а) и модуль упругости (рис. 3б) при снижении относительного удлинения (при разрыве) с 55% (смесь полимеров) до 15 % (0,671 об.долей Ме).

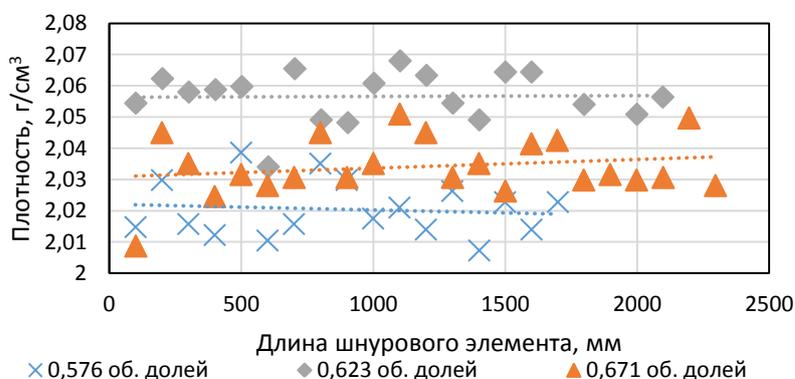


Рисунок 2. Зависимость изменения плотности металлополимерного элемента по длине при разном объемном содержании Ме

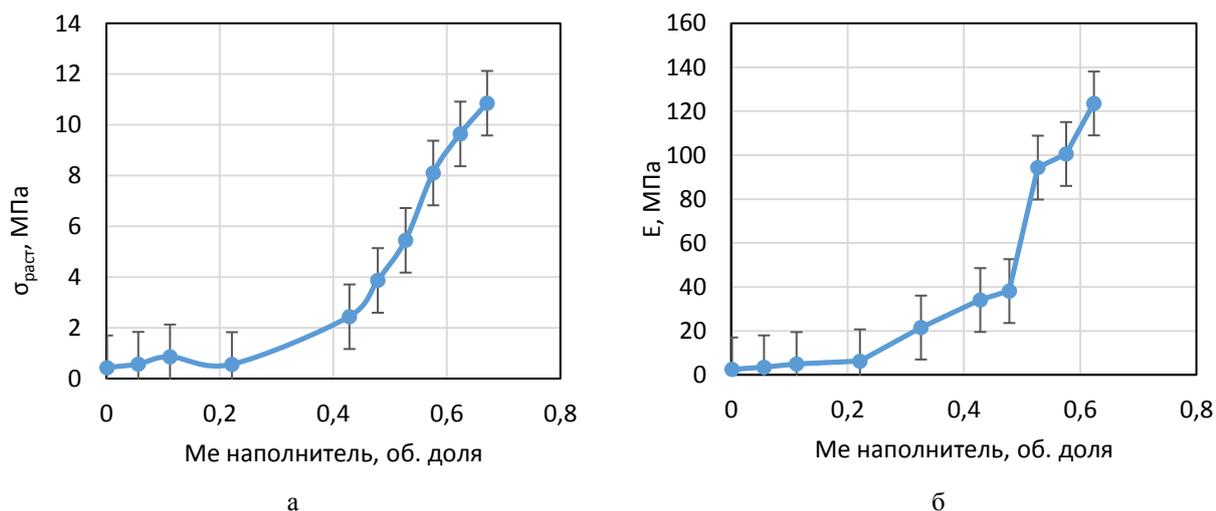


Рисунок 3. Физико-механические характеристики сформованных элементов:
а – зависимость предела прочности при растяжении от объемной доли Me,
б – зависимость модуля упругости от объемной доли Me

Полученный объем экспериментальных данных позволяет сделать вывод о роли структурной организации наполнителя в объеме композиционного материала. Содержание наполнителя в диапазоне от 0,4-0,5 характеризуется начальной стадией образования Me каркаса, а второй предел $\sim 0,67$ соответствует образованию жесткого взаимодействия наполнителя. Таким образом при создании гибких элементов с фторопластовой дисперсионной средой рациональным диапазоном наполнения металлическим порошком является 0,5-0,67 об. долей.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОПЛИУРЕТАНОВ С ДОБАВКАМИ ТРЕПЕЛА И ТАЛАЛЛОВОГО МАСЛА

Филиппова К.А., Васильева С.Ю., Насакин О.Е., Осипова М.П.
ФГБОУ ВО «*Чувацкий государственный университет имени И.Н. Ульянова*», г.Чебоксары, Россия
E-mail: *escoran21@inbox.ru*

Исследования последних лет показало, что использование минеральных наполнителей (таких как гипс, диатомит) в полимерных материалах позволят получить конструкционные изделия с высокими эксплуатационными свойствами и к тому же снизить горючесть ППУ. Помимо этого, использование недорогих наполнителей позволит снизить стоимость пенополиуретанов (ППУ).

Так как основной причиной малого использования ППУ в строительстве в нашей стране, помимо цены, является их повышенная пожарная опасность и высокая стоимость, для снижения пожарной опасности ППУ целесообразно использовать различные наполнители. Тонко дисперсные минеральные наполнители снижают содержание горючих компонентов, влияют на процесс пиролиза и изменяют условия тепло- и массообмена при горении. Используя наполнители, содержащие в себе химически связанную воду, можно добиться улучшения экологических и эксплуатационных характеристик материалов, изготавливаемых на основе полиуретанов (снижения пожарной опасности, повышения термостойкости), что приведёт к расширению возможностей применения пенополиуретановых теплоизоляционных материалов в строительстве. Поэтому в нашей работе были проведены исследования по изучению наполненных ППУ на основе трепела, несколько месторождений которого имеются в \Чувашии.

Трепел - это рыхлая осадочная порода, очень легкая, тонкопористая, почти лишенная органических остатков. Обычно содержит в небольшом количестве глинистое вещество, зерна глауконита, кварца, полевых шпатов. Цвет от белого и сероватого цвета. Трепел с успехом применяется для

производства строительных материалов, в том числе кирпичей. В его составе большое количество минералов, которые содержат кристаллогидраты воды, которая может выделяться при температуре от 90-120С, в том числе и при пожаре. Используя трепел как наполнитель ППУ, можно добиться создания материалов с низкой горючестью класса Г2 или даже Г1.

Для создания наполненных трепелом ППУ, сначала готовили компонент А. Для этого в емкость для вспенивания загружают талловое масло, трепела 5-30%, ацетата калия в этиленгликоле, триэтаноламин, пенорегулятор. Пента 483, воду. Смесь тщательно перемешивают 60 сек механической мешалкой с $n=1500$ об/мин. Затем добавляют полиизоцианата РМ-200 и перемешивают 60 сек. Полученную смесь заливали в приготовленную форму в течение 5-10 сек. Реакционная масса вспенивается через 65-80 сек, время гелеобразования – 100-120 сек, время подъема пены 120-140 сек.

Графические зависимости кажущейся плотности и прочности при сжатии от содержания трепела в качестве наполнителя в составе компонента А (рис. 1 и 2) показали, что с увеличением содержания трепела от 5 до 30 % прочность, плотность ППУ возрастает доходя до плотности 98 кг/м^3 , а прочности при 10% деформации сжатия до 0,6 МПа. При этом время подъема и старт а пены увеличивается.

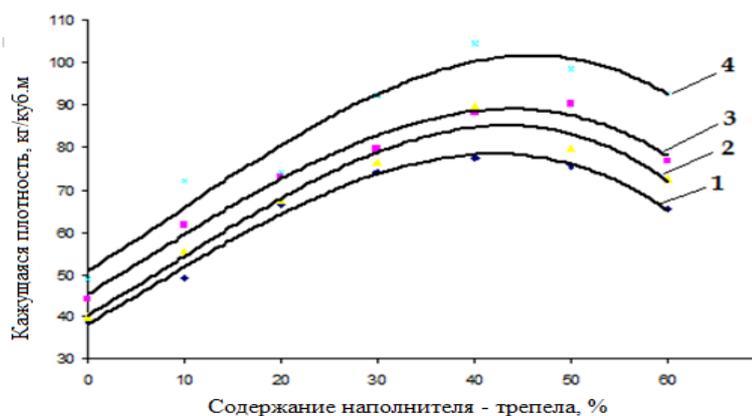


Рисунок 1. Зависимости плотности ППУ от содержания наполнителя - трепела, где содержание трепела 1 – 5%, 2 – 15%, 3 – 20%, 4 – 30.

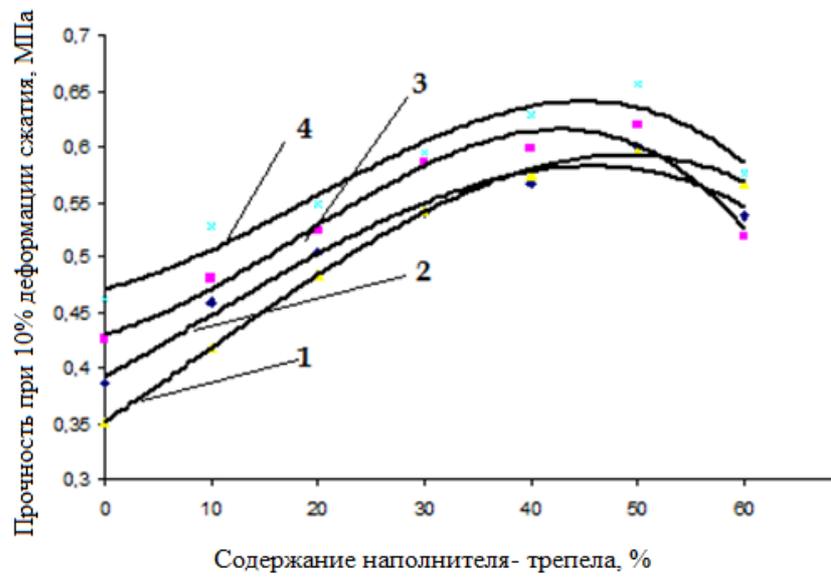


Рисунок 2. Зависимость прочности при 10% деформации сжатия ППУ от содержания наполнителя - трепела, где содержание трепела 1 – 5%, 2 – 15% , 3 – 20%, 4 – 30%.

ГИДРО- И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ АДГЕЗИВА ТИПА МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ, РЕЗИНА-МЕТАЛЛ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЦИАНАКРИЛАТА

Храмов Н. А., Ключников О. Р.

*ФГБОУ ВО “Казанский национальный исследовательский технологический университет”, г. Казань, Россия
E-mail: Olegknitu@yandex.ru*

В ряду цианакрилатных адгезивов наибольшее распространение получил этилцианакрилат (ЭЦА), открытый в своё время Г. У. Кувером [1]. Моментальное схватывание клеевого шва позволяет применять клей для быстрого склеивания различных поверхностей, при экспресс-ремонте [2]. Однако, с течением времени и воздействию влаги адгезионная прочность существенно снижается, что ограничивает срок службы клеевого шва [3,4].

Целью работы является исследование клеевых соединений металл-металл и резина-металл при склеивании адгезивом на основе ЭЦА, определение стойкости к термическому и гидролитическому старению клеевого шва.

В работе были использованы следующие материалы: клей марки СИЛА-505 на основе ЭЦА; стальные пластины и грибки на основе Ст20; алюминиевые пластины и грибки на основе сплава АД31; резина марки 7-В-14 на основе каучука СКН-18; резина марки 7-ИРП-1346 на основе каучуков СКИ-3 и СКД.

Склеенные образцы выдерживались при комнатной температуре в течение 24 часов. Физико-механические характеристики определялись по стандартной методике [5-7] на разрывной машине РМИ-250 со скоростью движения захватов 50 мм/мин при комнатной температуре.

В таблице 1 представлены показатели адгезионной прочности при отрыве склеенных образцов металл-металл, резина-металл до и после ускоренного термостарения. Результаты испытания адгезионной прочности при сдвиге склеенных образцов металл-металл представлены в таблице 2.

Из приведённых результатов в таблицах 1 и 2 видно, что адгезионная прочность склеенных образцов металл-металл при отрыве и сдвиге снижается в среднем на 70% после выдержки образцов при 130 °С в течение 3 часов. Прочность соединения резина-металл после выдержки при 100 °С в течении 3 часов снижается на 40 % ÷ 80 %.

Таблица 1. Адгезионная прочность при отрыве склеенных ЭЦА образцов

Образцы	Адгезионная прочность при отрыве σ , МПа		
	23 °С, 24 ч.	100 °С, 3 часа	130 °С, 3 часа
Сталь-сталь	21,2	7,8	6,1
Алюминий-алюминий	18,0	6,8	5,2
Резина 7-В-14 – сталь	5,4	3,0	0,6
Резина 7-В-14 – алюминий	4,3	2,6	0,5
Резина 7-ИРП-1346 – сталь	4,7	1,2	0
Резина 7-ИРП-1346 – алюминий	4,1	1,1	0

Таблица 2. Адгезионная прочность при сдвиге склеенных ЭЦА образцов

Образцы	Адгезионная прочность при сдвиге σ , МПа	
	23 °С, 24 ч.	130 °С, 3 часа
Сталь-сталь	14,5	5,3
Алюминий-алюминий	13,1	3,9

Было интересно определить характер зависимости снижения адгезионной прочности образцов алюминий-алюминий склеенных ЭЦА от времени выдержки при 130 °С. Из рисунка 1 видно, что адгезионная прочность клеевого шва снижается на 60% в течение 1 часа выдержки. За следующие 6-7 часов показатель снижается ещё на 20 %.

Испытание при длительной выдержке склеенных образцов алюминий-алюминий при комнатной температуре показало, что через 200 суток выдержки адгезионная прочность составила 7,8 МПа, 40% от показателя исходной адгезионной прочности клеевого соединения ЭЦА.

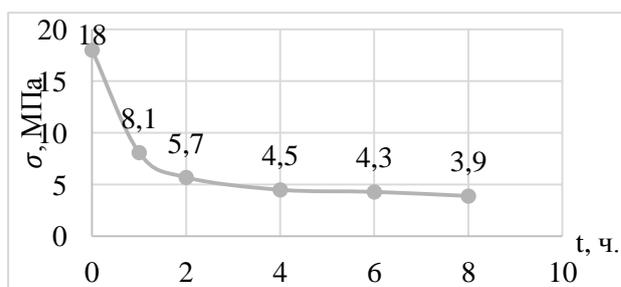


Рисунок 1. Влияние времени выдержки на адгезионную прочность

ЭЦА обладает низкой влагостойкостью при склеивании металлических субстратов. В работе [4] показано снижение адгезионной прочности соединений сталь-сталь под воздействием высокой влажности среды, которое объясняется проникновением влаги через границу раздела оксидный слой/клей. Авторы предполагают, что снижение адгезионной прочности может быть связано с ростом оксида железа, смещением клея с поверхности молекулами воды или гидролитической деградацией клеевого шва.

Проведено испытание выдержки склеенных алюминиевых грибков в кипящей воде в течение 1 часа, которое показало снижение адгезионной прочности при отрыве на 95% от исходной прочности образцов.

В публикации [5] приведены способы модификации алкил-цианакрилата, повышающие стойкость к термическому старению за счёт использования мономеров с двумя двойными связями.

На основании известных [2-5] и проведённых исследований, очевидна необходимость в разработке более эффективных, термически и гидролитически стойких клеевых составов на основе доступного ЭЦА.

Литература

1. Pat. US2765332A. Stabilized alpha-cyanoacrylate adhesive compositions / Harry W. Coover, Joseph B. Dickey. 1954.
2. Ключников О. Р. Исследование адгезивов для ремонта шипов шин/ О. Р. Ключников, Н. А. Храмов, Х. Й. Истамов // Актуальные проблемы науки о полимерах – 2018. Сборник трудов Всероссийской научной конференции, посвящённой 60-летию юбилею кафедры Технологии пластических масс. Ответственный редактор О.Ю. Емелина. 2018. С. 50.

3. Аронович Д. А. Исследование свойств цианакрилатного клея при склеивании алюминия и других субстратов/ Д. А. Аронович, О. Н. Кленович, З. С. Хамидулова, С. В. Балашов, Г. Р. Гараева, А. И. Вялов // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. №4. С. 2-8.
4. Drain K. F. The Effect of Moisture on the Strength of Steel-Steel Cyanoacrylate Adhesive Bonds / K. F. Drain, J. Guthrie, C. L. Leung, F. R. Martin & M. S. Otterburn // The Journal of Adhesion. 1984 17:1, p. 71-81.
5. Vijayalakshmi V. Synthesis of 3-Substituted-2-cyanoacrylates: Their Evaluation as Cross-linkers in Cyanoacrylate Adhesive Compositions // V. Vijayalakshmi, J. N. Rupavani, N. Krishnamurti. Journal of Applied Polymer Science. 1993. Vol. 49. P. 1387-1394.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОСОРБЦИОННЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ

Царева Л.Ю., Ефимов К.В., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
Чебоксары, Россия. E-mail: tsareva.lyudochka98@mail.ru

При изготовлении уплотнительных элементов с высокой водопоглощающей способностью чаще всего применяют различные гидросорбционные добавки, которые вводятся в состав резиновой смеси. Эти добавки позволяют создать изделия, работающие в скважине в условиях, требующих разбухания резины до определенных величин с сохранением физико-механических свойств и низким эффектом вымывания гидросорбционных добавок в процессе эксплуатации [1-3]. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния водонабухающих ингредиентов (натрий-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ)), полиакрилата натрия (ПАН) и акриламида (АА)) на физико-механические и гидросорбционные свойства резины на основе комбинации бутадиен-нитрильного БНКС-18АН, полихлоропренового CR 232, акрилатного AR-22 и бутадиенового СКД каучуков. В таблице приведены варианты резиновой смеси.

Таблица – Варианты резиновой смеси

Ингредиенты	Варианты			
	1	2	3	4
Na-КМЦ, мас. ч.	70,0	60,0	50,0	-
ПАН, мас. ч.	-	10,0	10,0	40,0
АА, мас. ч.	-	-	10,0	30,0

Резиновую смесь готовили путем смешения каучуков с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160. Вулканизация резиновой смеси проводилась при 150°C в течение 30 мин на вулканизационном прессе Р-V-100-3RT-2-PCD. На рис. 1 приведены физико-механические свойства вулканизатов для различных вариантов резиновой смеси, содержащих гидросорбционные добавки.

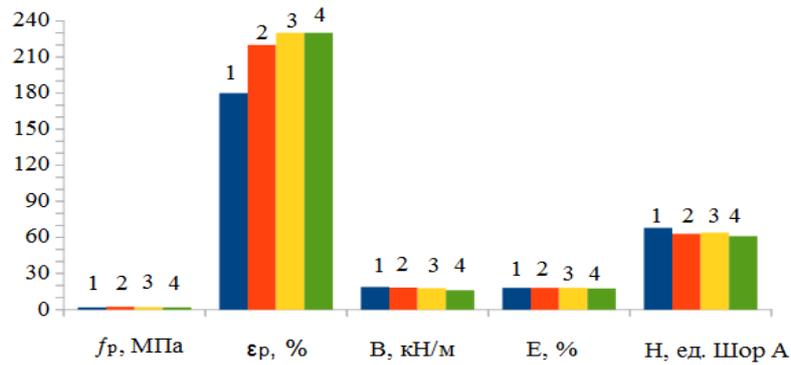


Рисунок 1. Физико-механические свойства вулканизатов (f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; B – сопротивление раздиру; E – эластичность по отскоку; H – твёрдость) для различных вариантов резиновой смеси

Из рис. 1. следует, что при переходе от вулканизата первого варианта к вулканизату четвертого варианта резиновой смеси происходит увеличение условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и уменьшение твердости. При этом сопротивление раздиру и эластичность по отскоку незначительно снижаются. На рисунках 2-3 приведены изменения физико-механических показателей вулканизатов различных вариантов резиновой смеси после выдержки в дистиллированной и пластовой водах при 85°C

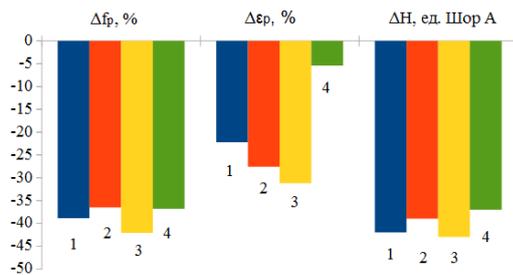


Рисунок 2. Изменение свойств вулканизатов в дистиллированной воде

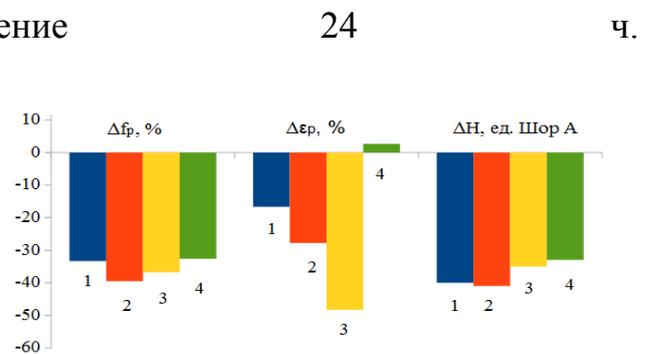


Рисунок 3. Изменение свойств вулканизатов в пластовой воде

Как видно, наименьшими изменениями упруго-деформационных свойств после воздействия дистиллированной и пластовой воды характеризуется вулканизат четвертого варианта резиновой смеси. На рис. 4-5 приведена степень объемного набухания (α) вулканизатов после выдержки при 85°C в дистиллированной и пластовой воде.

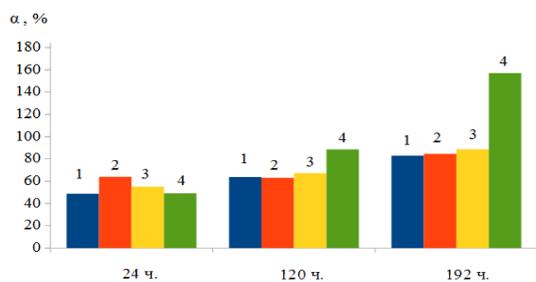


Рисунок 4. Степень набухания вулканизатов в дистиллированной воде

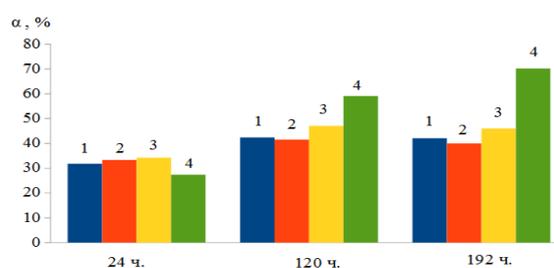


Рисунок 5. Степень набухания вулканизатов в пластовой воде

Из рисунков 4-5 следует, что с увеличением продолжительности выдержки в дистиллированной и пластовой воде происходит возрастание степени набухания вулканизатов с достижением максимальной величины на 8 сутки. Вулканизаты всех вариантов резиновой смеси лучше набухают в дистиллированной воде. Наибольшей степенью набухания в дистиллированной и пластовой воде обладает вулканизат четвертого варианта резиновой смеси, содержащий полиакрилат натрия и акриламид.

Литература

1. Ушмарин Н.Ф., Пелипенко Д.В., Сандалов С.И., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И. Разработка резины для водонефтенабухающих пакеров // VII Всероссийская конференция «Каучук и резина - 2017: традиции и новации». Москва, 25-26 апреля 2017. Материалы докладов. Москва, 2017, с. 56-57.
2. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Спиридонов И.С., Кольцов Н.И. Влияние функциональных ингредиентов на физико-механические и эксплуатационные свойства резин для водонефтенабухающих уплотнительных элементов // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 57. № 2. С. 68-73.
3. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Ефимов К.В., Сандалов С.И., Спиридонов И.С., Кольцов Н.И. Влияние функциональных ингредиентов на физико-механические и эксплуатационные свойства резин для водонабухающих уплотнительных элементов // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 58. № 6. С. 152-157.

СВОЙСТВА ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ

Егоров П.А., Максимова Ю.Р., Сазанова А.А., О.Е. Насакин
 Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,
 г. Чебоксары, Россия. E-mail: pavel-p1998@mail.ru

Фурано-эпоксидные смолы – композиции, содержащие и фурановую и эпоксидную смолы, характеризующиеся комплексом технически ценных свойств, присущих обоим компонентам, а именно, адгезией и прочностными свойствами эпоксидных смол, тепловой и химической стойкостью. В качестве эпоксидной составляющей использовалась эпоксидная смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) в качестве фурановой составляющей использовались фурфуролацетонный мономер ФАМ (содержащий 21,74 монофурфурилиденацетона и 53,26 % дифурфурилиденацетона) и мономер ФА (содержащий 64,63% монофурфурилиденацетона и 21,36 % дифурфурилиденацетона [1-3].

Целью работы являлось изучение влияния соотношения эпоксидной и фурановой смол в связующем на физико-механические свойства полученных полимербетонов. В связующее, которое содержит разное соотношение смол, вводилось одинаковое количество как наполнителя – речного песка, так отвердителя – ПЭПА, образцы отверждали при комнатной температуре. Через 30 дней выдержки определялась плотность по ГОСТ 15139-69 (с изм. 1), прочность при сжатии по ГОСТ 4651-2014 и водопоглощение по ГОСТ 4650-2014.

Таблица 1. Физико-механические свойства полимербетонов на основе смеси мономера ФАМ и ЭД 20.

Соотношение ЭД20 и ФА в связующем	Плотность, г/см ³	Изменение показателя, в %	Водопоглощение, в %	Изменение показателя, в %	$\sigma_{сж}$, МПа	Изменение показателя, в %
100:0(Стандарт)	1,86	-	1,78	-	26,1	-
80:20	1,87	0,05	1,76	0,79	24,7	-5,2

70:30	1,84	-1,29	1,58	11,1	26,3	0,78
60:40	1,84	-1,56	1,57	11,83	27,9	7,08
50:50	1,83	-1,77	1,56	12,39	28,7	10,17
40:60	1,83	-1,72	1,58	10,93	31,2	19,63
30:70	1,86	0	1,41	20,45	32,2	23,39
20:80	1,90	1,66	1,70	5,97	34,3	31,64

Таблица 2. Физико-механические свойства полимербетонов на основе мономера ФАМ и ЭД 20.

Соотношение ЭД20 и ФАМ в связующем	Плотность, г/см ³	Изменение показателя, в %	Водопоглощение, в %	Изменение показателя, в п раз	$\sigma_{сж}$, МПа	Изменение показателя, в %
100(Стандарт)	1,86	-	1,78	-	26,1	-
80	1,87	0,5	6,49	3,66	32,4	24,1
70	1,87	0,5	4,11	2,32	31,1	19,3
60	1,87	0,5	2,53	1,43	33,7	29,1
50	1,85	-0,5	2,56	1,44	39,9	52,9
40	1,83	-1,6	2,67	1,50	44,3	69,9
30	1,83	-1,6	2,66	1,50	35,3	35,3
20	1,83	-1,6	2,65	1,49	15,2	-41,8

Представленные выше результаты количественно демонстрируют, что включение в состав связующего мономера ФА и изменяет качество полученных полимербетонных композиций по сравнению с полимербетоном, не имеющем в своём составе фурановых смол. Прочность при сжатии улучшается до 31,6 % для мономера ФА и до 69,9 % для мономера ФАМ, водопоглощение улучшается на 20,5% для мономера ФА, плотность при этом практически не изменяется. Следует отметить ухудшение показателя водопоглощения для полимербетонов при использовании в качестве разбавителя мономера ФАМ. Соответственно,

мономером ФА можно разбавлять эпоксидную смолу ЭД-20 в соотношениях от 20:80 до 80:20; мономером ФАМ, в свою очередь, можно разбавлять в соотношениях от 40:60 до 70:30.

Литература

1. Рассоха А. Н. Влияние рецептурно-технологических факторов на структуру и свойства фурано-эпоксидных полимерных систем // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, №. 1, - 2013, -с. 6-9.
2. Исследование механических свойств наполненных композиций и полимербетонов на основе смесей фурановых и эпоксидных смол / Кандырин Л. Б (и др.) // Пластические массы. - 2000.- № 7.- С. 34 – 37.
3. Фураноэпоксидные смолы / Ю.М. Маматов, Г.Д. Варламов // ОНТИ-ТЭИмикробиопром, - М.: 1979, - 63 с.: ил.; 21 см.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОГО ДЕКОРАТИВНО-ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

Кириллов А.А., Михеев С.П., Кузьмин М.В., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
Чебоксары, Россия, kirillov@certa.ru

Обеспечение надежной защиты поверхности металлов от воздействия тепловых и механических нагрузок, а также коррозионно-активных сред путем нанесения на них покрытий является важной задачей [1, 2]. В связи с этим нами исследована возможность разработки термостойкого декоративно-защитного полимерного покрытия с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Для получения такого покрытия разрабатывались две кремнийорганические композиции. Первая композиция для нижнего слоя покрытия изготавливалась на основе лака КО-85, растворов полиакрилатов и пентафталевого лака ПФ-060 в органических растворителях, алюминиевой пудры и поверхностно-активного вещества. Вторая композиция для верхнего слоя покрытия готовилась на основе эмали КО-868, растворителя и наполнителей (слюда, тальк, технический углерод). Первую композицию наносили слоем толщиной 45-50 мкм на предварительно обезжиренную металлическую поверхность. Вторую композицию наносили слоем толщиной 55-60 мкм на нижний слой покрытия. Нанесение производили при температуре 20 °С через 60-90 мин. после нанесения нижнего слоя. Полученное покрытие обладает кракелюр эффектом, для увеличения которого дополнительно наносились 1-2 тонких верхних слоев. Через сутки после нанесения обоих слоёв при температуре 20 °С определялись физико-механические и эксплуатационные свойства полученного покрытия. В результате установлено, что покрытие соответствует требованиям, предъявляемым к термостойким покрытиям. Таким образом, нами разработано двухслойное термостойкое декоративно-защитное кремнийорганическое покрытие, которое характеризуется улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Литература

1. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.
2. Павлов А.В., Меркулова Ю.И., Зеленская А.Д., Железняк В.Г. Износостойкость лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. № 1-2. С.40-43.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия. E-mail: kseniuya@mail.ru*

Сочетание жидкокристаллических свойств полимеров с оптическими свойствами полупроводниковых квантовых точек (КТ) позволяет создавать эффективные функциональные материалы для оптоэлектроники с варьируемыми спектральными характеристиками за счет стабилизации, локализации и организации частиц. Квантово-химическое моделирование взаимодействия ряда жидкокристаллических полимеров с поверхностью КТ CdSe/CdS, имеющих строение по типу «ядро/оболочка», с привлечением метода теории функционала плотности позволило подобрать компоненты, наиболее подходящие для совместного применения при создании оптических материалов с высокой эффективностью излучения. В результате расчетов были выявлены отклонения морфологии поверхности частиц от внутренней структуры, а также отличия геометрических параметров в объеме и в поверхностных слоях КТ. Было исследовано влияние природы функциональных групп полимеров на величину энергии донорно-акцепторной связи, образуемой с поверхностными атомами КТ. Полученные в результате расчета с привлечением многоконфигурационных квантово-химических методов энергии низших синглетных и триплетных возбужденных состояний полимеров позволили оценить эффективность процессов межмолекулярного переноса энергии с участием рассмотренных полимеров и КТ. Исследована возможность применения рассмотренных жидкокристаллических полимеров в роли поверхностных агентов, демонстрирующих сжимающее напряжение при координации на поверхности КТ, что позволит частицам сохранить морфологию поверхности, форму, размер и эффективность излучения. Установлено, что полимеры с нитрильной группой образуют наиболее прочные

связи с поверхностью частиц. Подобранные теоретические подходы к исследованию взаимодействия полимеров с поверхностью полупроводниковых наночастиц могут быть использованы при теоретической оценке эффективности излучения материалов на их основе и при подборе компонентов устройств оптоэлектроники.

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН» и вычислительных ресурсов системы «Ломоносов» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-13-00112.

Литература

1. Воеводин Вл., Жуматий С., Соболев С., Антонов А., Брызгалов П., Никитенко Д., Стефанов К., Воеводин Вад. Практика суперкомпьютера «Ломоносов» // Открытые системы. – 2012. – Т. 7. – С. 36–39.