



ЮБИЛЕЙНАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА-
КОНФЕРЕНЦИЯ «КИРПИЧНИКОВСКИЕ
ЧТЕНИЯ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ



2013

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

**К 100-летию со дня рождения
члена – корреспондента РАН, профессора
Петра Анатольевича Кирпичникова**



**ЮБИЛЕЙНАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА-
КОНФЕРЕНЦИЯ «КИРПИЧНИКОВСКИЕ
ЧТЕНИЯ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»**

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

Казань
Издательство КНИТУ
2013

Юбилейная научная школа-конференция
«Кирпичниковские чтения по химии и технологии
высокомолекулярных соединений»: сборник материалов / М-
во образ. и науки РФ, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. –
Казань: КНИТУ, 2013. – 284с.

ISBN

Содержание сборника отражает основные результаты научных исследований представителей вузов, научно-исследовательских учреждений и промышленных предприятий, ученых, аспирантов и студентов в области синтеза, стабилизации, модификации, переработки и применения высокомолекулярных соединений, биополимеров, в нефтехимических и образовательных технологиях.

Подготовлен к печати при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Материалы сборника печатаются в авторской редакции

Ответственные редакторы:
д-р техн. наук, проф. Л.А. Зенитова
д-р хим. наук, проф. Н.А. Мукменева
канд. техн. наук, асс. М.А. Ибрагимов

ISBN

© Казанский национальный
исследовательский
технологический университет

Секция 1

Стабилизация и модификация полимеров

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОРОХОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Альмашев Р.О., Романько Н.А., Енейкина Т.А., Брылева С.В.,
Гатина Р.Ф., Михайлов Ю.М
ФКП «ГосНИИХП», г. Казань, Россия, anekolab@mail.ru

Решение проблемы стабильности азотнокислых эфиров многоатомных спиртов (нитратов целлюлозы - НЦ) и продуктов их переработки – порохов – имеет исключительно большое практическое и теоретическое значение. История современного изготовления порохов показала, что при их хранении, особенно при повышенных температурах и влажностях, вполне реальна вероятность их разложения, приводящая к возгоранию.

Поэтому очень важной проблемой является определение химической стойкости высокоэнергетических конденсированных систем (ВЭКС) на основе НЦ.

Известны различные методы определения химической стойкости порохов. Самыми простыми, но наименее точными (субъективными) являются индикаторные методы, основанные на фиксации момента появления оксидов азота, образующихся при термическом разложении порохов при температуре $106,5 \pm 0,5$ °C [1]. В качестве индикатора применяется лакмусовая бумага, которая под воздействием оксидов азота синееет.

Гравиметрический метод основан на измерении потери массы навески пороха (10 г), термостатируемой при температуре 95 ± 5 °C в колбе с притёртой пробкой и газоотводным капилляром [2].

Наибольшее распространение в настоящее время получил метод определения химической стойкости порохов на установке «Вулкан» по давлению газовыделения после термостатирования при повышенных температурах [3]. Химическую стойкость выражают давлением газовыделения за определённое время термостатирования, и стойкость порохов определяют по критерию, введенному для исследуемого типа порохов.

Известно, что во все пороха для исключения автокаталитического разложения нитратов целлюлозы вводятся стабилизаторы химической стойкости (СХС), содержание которых определяет срок эксплуатационной пригодности порохов. В России и в ряде зарубежных стран наиболее распространенным штатным СХС является дифениламин (ДФА).

Основной задачей исследования является разработка количественного метода определения в порохе содержания эффективного

СХС (сумма содержаний ДФА и его нитропроизводных, обладающих стабилизирующим эффектом).

Разработанный способ определения химической стойкости пороха включает разделение компонентов на двух последовательно соединенных колонках (силикагель с привитыми октадецильными группами (C18) и силикагель с привитыми фенил-гексильными группами (phenyl-hexyl) в среде ацетонитрил-вода. Подобная комбинация колонок обеспечивает полное разделение исследуемых компонентов.

В таблице приведены времена удержания для ДФА и его нитропроизводных при данных условиях разделения.

Таблица 1 – Времена удержания ДФА и его нитро- и нитрозопроизводных

Компонент	Время удержания, мин
ДФА	14,02
о-нитроДФА	16,04
р-нитроДФА	12,06
N-нитрозо ДФА	13,21

Нами проводились опыты с порохами, подвергшимися искусственному старению, чтобы оценить стабилизирующую способность вышеупомянутых производных и было доказано, что активными стабилизаторами в порохе являются ДФА, нитрозо-ДФА, р- и о-нитро-ДФА: коэффициент эффективности по отношению к ДФА для нитрозо-ДФА равен 0,9, для р-нитро-ДФА – 0,7, о-нитро-ДФА – 0,65. Коэффициенты эффективности были рассчитаны с учетом степени нитрования 1 грамм-моль соединения.

Определение химической стойкости пороха проводят по величине коэффициента К по формуле

$$K = \frac{C_{исх} - C}{C_{исх}}$$
, где $C_{исх}$ – концентрация эффективного стабилизатора в порохе до термостатирования,

C – концентрация эффективного стабилизатора в порохе после термостатирования,

Термостатирование проводят при температуре 106,5 °С в течение 7 часов (что соответствует 10 годам хранения в нормальных условиях), либо в течение 18 часов (соответствует 25 годам хранения в нормальных условиях).

Показателем удовлетворительной химической стойкости можно считать значение $K \leq 0,9$. В этом случае гарантируется хранение пороха без автокаталитического разложения в нормальных условиях в течение 10 либо 25 лет.

Определение химической стойкости пороха без установления срока хранения возможно также по определению остаточного содержания эффективного стабилизатора. Порох считается стойким при $C_{эф} \geq 0,5\%$ (мас.).

Литература

1. Пороха пироксилиновые, баллиститные и лаковые. Методы определения стойкости по лакмусовой пробе. ОСТ В 84-2376-88.

2. Пороха пироксилиновые. Метод испытания на химическую стойкость. ГОСТ 7109-73.

3. ВВ и ТРТ. Метод определения химической стойкости по газовыделению. ОСТ В 84-744-73.

ПОЛУЧЕНИЕ 4,4'-МЕТИЛЕН-БИС(2,6-ДИТРЕТБУТИЛ-ФЕНОЛА)

Арсланова Г.Г., Сайгитбаталова С.Ш., Черезова Е.Н., Халилова Г.Р.,
Медведева К.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 68; e-mail: svetk1n@yandex.ru

В настоящее время для стабилизации полимеров и каучуков, выпускаемых на предприятиях России, используют, как правило, импортные стабилизаторы. В то же время все более важное место среди стабилизаторов полимеров занимают стабилизаторы фенольного типа: нетоксичные, неокрашивающие, эффективно защищающие от термоокислительной деструкции полимеры различных классов.

В связи с этим развитие исследований в области стабилизации полимеров, разработка эффективных отечественных стабилизаторов является весьма актуальной задачей.

Исходя из поставленной задачи, нами был синтезирован 4,4'-метилден-бис (2,6-дитретбутил-фенол) при взаимодействии 2,6-ди-третбутилфенола с производными формальдегида: триоксаном и 1,3-диоксоланом.

Реакцию проводили в сильно кислой среде, варьируя температуру, время реакции и соотношение компонентов. Выход основного продукта по данным жидкостной хроматографии составил 96-98% масс.

Продукт реакции представлял собой светлый порошок от белого до светло-кремового цвета с температурой плавления $T_{пл} = 152^\circ\text{C}$. Был охарактеризован ЯМР- и хромато-масс – спектроскопией.

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА 3,3',5,5'-ТЕТРА-ТРЕТБУТИЛ-4,4'-ДИФЕНОХИОНА

© Ахмадуллин Ренат Маратович,¹ Гатиятуллин Динар Равилевич,¹
Момзяков Александр Александрович,¹ Мукменева Наталия
Александровна¹

¹ *Кафедра технологии синтетического каучука. Казанский
национальный исследовательский
технологический университет. Ул. К. Маркса, 68.*

*г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 231-
42-13. E-mail: ahmadullinr@gmail.com*

Обеспечение независимости отечественного производства синтетических каучуков от импортных поставок антиоксидантов, разработка безотходных способов их получения и улучшение экологической составляющей, как самих антиоксидантов, так и технологии их производства – являются важными и актуальными научно-техническими задачами.

Ранее проведенными работами [1] было показано, что 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинон может быть использован как эффективный антиоксидант для СКИ-3 и СКДН, а также в качестве мягкого дегидрирующего агента [2] для получения химических добавок к полимерным материалам.

Известные к настоящему времени методы синтеза осуществляются с использованием гомогенных катализаторов и сопряжены с высокими расходами реагентов, растворителей и образованием большого количества стоков.

В ходе представленной работы было уделено внимание изучению гетерогенных каталитических систем, в роли которых выступали оксиды металлов переменной валентности, нанесенные на полимерную матрицу (см. рис.1). Отдельно исследовано влияние природы и концентрации щелочного агента.

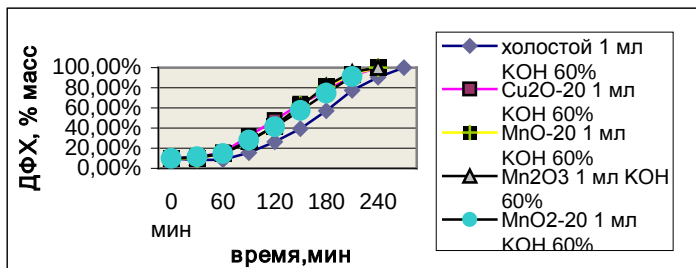


Рис. 1 Кривые накопления 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинона в зависимости от природы катализатора.

Проведенные исследования подтвердили целесообразность и перспективность изучения данной тематики. Полученные гетерогенно-каталитические системы обеспечивают высокий выход 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинона и возможность его выделения без осуществления дополнительной водной отмывки от каталитических компонентов.

Литература

1. Characteristics of the stabilising action of phenolic antioxidant 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol) in the ageing process of rubbers. Akhmadullin, R. M. Mukmeneva, N. A. etc. International Polymer Science and Technology. 2007, VOL 34; NUMB 1, pp T/41-T/44.
2. Использование 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинона в качестве дегидрирующего агента для получения химических добавок к полимерным материалам. Фазлиева Л.К. Автореферат диссертации на соискание степени к.х.н. 2002г. 16 с.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Безгин Д.А., Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова», г. Чебоксары, Россия, zinelgen@mail.ru

Поливинилхлорид (ПВХ) получил разнообразное применение в различных отраслях промышленности. Применение ПВХ в электротехнике в качестве изоляции проводов и кабелей требует высокой термо- и огнестойкости изоляционного материала в условиях длительной эксплуатации. Однако, известно, что ПВХ обладает невысокой теплостойкостью, при нагревании выше 100°C заметно разлагается с выделением хлористого водорода, вследствие чего может приобретать окраску от желтоватой до черной и терять свои эксплуатационные свойства. Поэтому целью нашей работы являлось повышение термо- и огнестойкости ПВХ композиций.

На данном этапе нами проведена диффузионная модификация ПВХ электротехнического назначения глицидиловыми эфирами, акрилатами и изоцианатами в присутствии органо(неорганических) соединений полифункционального спектра действия. Модификацию проводили методом экспозиции образцов ПВХ в соответствующих модифицирующих составах, при этом изучали как технологические параметры (время экспозиции, глубину проникновения, кинетические параметры набухания и

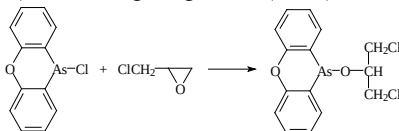
др.), так и эксплуатационных характеристики готовых отвержденных материалов (термостойкость, огнестойкость, прочностные параметры). Для ряда модифицированных образцов было установлено резкое (в 2,5 – 2,7 раза) возрастание температуры деструкции при сохранении уровня прочностных характеристик, что свидетельствует о перспективности наших исследований в области разработки поливинилхлоридных композиций электротехнического назначения.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ 10-ХЛОРФЕНОКСАРСИНА С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ

Валиуллина В.А., Решетова Е.А.

Казанский технологический колледж ФГБОУ ВПО «КНИТУ»,
Казань, РФ, e-mail: kaztexkoleg@mail.ru

Работа посвящена интерпретации кинетических данных реакции 10-хлорфеноксарсина (ХФА) с эпихлоргидрином (ЭХГ).



I

При изучении реакции ХФА с эпоксициклованным соевым маслом (ЭСМ), лежащей в основе синтеза биоцидов для полимерных материалов, было высказано предположение об автокаталитическом характере

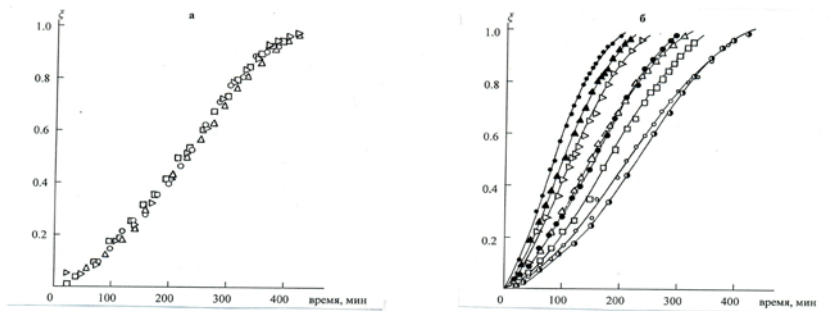


Рис. Зависимость $\xi = f(t)$ в реакции 10-хлорфеноксарсина с эпихлоргидрином (100 °C).
а - $[ACl]_0$: $\circ$ – 0.052, $\square$ – 0.099, Δ – 0.135, $\triangleright$ – 0.212 моль/л; б - $[ACl]_0$ 0.1785 моль/л. $[P]_0$:
 $\bullet$ – 0, $\circ$ – 0.007, $\square$ – 0.013, $\bullet$ – 0.033, Δ – 0.042, $\triangleright$ – 0.066, $\blacktriangle$ – 0.098, $\bullet$ – 0.131 моль/л.

основной реакции. Для подтверждения автокатализа и в качестве модельной реакции образования β -эфира была изучена кинетика реакции ХФА с ЭХГ (рис.), в том числе, было изучено и автокаталитическое влияние продукта (I) – 10-(2-хлор-1-хлорметилэтоксифеноксарсина (β, β' -эфира).

Было установлено, что реакция протекает до полного превращения ХФА без окисления. Время (t_{ξ}) достижения определенной степени превращения ξ ($\xi = \frac{[P]}{[ACI]_0}$), где $[P]$ – концентрация продукта (I) не зависит

от начальной концентрации ХФА (рис., а). Это соответствуют первому порядку реакции по ХФА, однако константа скорости $k_{\text{эфф}}$, первого порядка, возрастает по ходу реакции и зависит. При добавление продукта (I) наблюдается ускорение реакции (рис., б).

S-Образная форма кинетических кривых в координатах " $[P] - t$ " (рис.), ускорение реакции при добавлении продукта (I), наличие лаг-периода свидетельствуют об автокаталитической реакции, протекающей параллельно с некаталитической и катализируемой продуктом, а совмещение кинетических кривых без первоначального добавления продукта (рис. 1а). в координатах " $-t$ " – о частном случае последовательности реакций при совместном определении реагента (ХФА) и интермедиата.

Реакция имеет лаг-период и область стационарной скорости (V^{const}), которая определяется уравнением

$$V^{\text{const}} = k_0 \cdot \left(([ACI]_0 - [P]) + \beta \frac{([ACI]_0 - [P])([P]_0 + [P])}{0.05720 + ([ACI]_0 - [P])} \right),$$

где $\beta = k_{\text{кат}} / k_0 = 1.1$, где $k_0 = 3.263 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_{\text{кат}} = 3.654 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

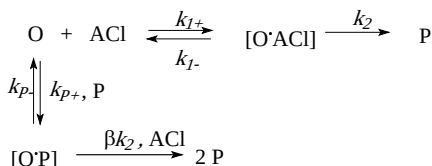
Поскольку $\beta \frac{[ACI]_0 - [P]}{0.05720 + ([ACI]_0 - [P])} \approx 1$, то

$V^{\text{const}} = k_0 \cdot [ACI]_0 + k_{\text{кат(каж)}} \cdot [P]_0$, где $k_{\text{кат(каж)}}$ – кажущаяся константа скорости каталитической реакции, которая равна

$$k_{\text{кат(каж)}} = 3.65 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{[ACI]_0}{0.0572 + [ACI]_0}.$$

При $[P]_0 = 0$ $V^{\text{const}} = k_0 \cdot [ACI]_0$.

На основании полученных результатов можно предположить, что перво-начально происходит образование аддукта ХФА с ЭХГ, определяемого совместно с ХФА, который далее (схема) превращается в продукт (β, β' -эфир). Затем β, β' -эфир катализирует реакцию через образование интермедиата с ЭХГ.



где О - эпихлоргидрин, АСl -10-хлорфеноксарсин,

Р - 10-(2-хлор-1-хлорметилэтокси)феноксарсин (β,β'-эфир)

Стационарная скорость образования продукта по схеме описывается уравнением

$$\frac{d([\text{ACl}] + [\text{O} \cdot \text{ACl}])}{dt} = k_2 \frac{k_{1+}[\text{O}]_0([\text{ACl}]_0 - [\text{P}])}{k_{1+}[\text{O}]_0 + k_{1-} + k_2} + \beta k_2 \frac{k_{p+}[\text{O}]_0([\text{P}] + [\text{P}]_0)}{k_{p+}[\text{O}]_0 + k_{p-} + \beta k_2[\text{ACl}]_0} [\text{ACl}]_0,$$

которое соответствует экспериментально найденному уравнению,

где $k_0 = 3.263 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = k_2 \frac{k_{1+}[\text{O}]_0}{k_{1+}[\text{O}]_0 + k_{1-} + k_2}$, $k_{\text{кат}} = 3.654 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = k_{p+}[\text{O}]_0$,

$$k_{\text{кат(каж)}} = 3.234 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{[\text{O}]_0[\text{ACl}]_0}{0.05720 + [\text{ACl}]_0}$$

и свидетельствует в пользу приведенной схемы.

Отсюда $k_{p+} = 3.234 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$,

$$\frac{k_{p+}[\text{O}]_0 + k_{p-}}{\beta k_2} = 0.05720 \text{ моль/л},$$

$$\beta k_2 = 6.4 \cdot 10^{-2} + 17.48 \cdot k_{p-}.$$

В предстационарный период при $[\text{P}] \approx 0$, $[\text{O} \cdot \text{P}] \approx 0$, $[\text{O}] \approx [\text{O}]_0$ скорость некаталитической реакции образования продукта (I) при условии $[\text{O}]_0 \gg [\text{ACl}]_0$ описывается уравнением

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{O} \cdot \text{ACl}] = k_2 \frac{a}{b} \cdot (1 - e^{-bt}), \quad \text{где} \quad a = k_{1+}[\text{O}]_0[\text{ACl}]_0, \\
 b = k_{1+}[\text{O}]_0 + k_{1-} + k_2.$$

Отсюда $[\text{P}] = k_2 \frac{a}{b} t - k_2 \frac{a}{b^2} \cdot (1 - e^{-bt})$. При достаточно большом

времени скорость становится стационарной $\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2 \frac{a}{b}$. Концентрации

продукта линейно зависит от времени: $[\text{P}] = k_2 \frac{a}{b} t - k_2 \frac{a}{b^2}$.

Найдено $b=0.01376 \text{ мин}^{-1}$, $k_0=3.263 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_2k_{1+}=3.976 \cdot 10^{-6} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин}^2)$; $k_{1+}+(k_{1-}+k_2)/[\text{O}]_0 = 1.218 \cdot 10^{-3} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$.

Таким образом, кинетика реакции ХФА с ЭХГ подтверждает правомерность трактовки реакции ХФА с ЭСМ в стационарной области как автокаталитической реакции, катализируемой продуктом реакции.

О СИНТЕЗЕ МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИХ БИОЦИДОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Валиуллина В.А.

*Казанский технологический колледж ФГБОУ ВПО «КНИТУ»,
Казань, Россия, e-mail: kaztexkoleg@mail.ru*

Среди мышьякорганических биоцидов, используемых для защиты полимерных материалов, важную роль играют биоциды, получаемые на основе производных феноксарсина (10-хлорфеноксарсина (ХФА) и 10,10'-бис(фенокс-арсинил)оксида) и эпоксидированного соевого масла (ЭСМ). При создании биоцидов ранее нами было установлено, что при взаимодействии производных феноксарсина с ЭСМ происходит образование β -хлорзамещенных алкиловых эфиров как феноксарсинистой кислоты, так и феноксарсиновой кислоты, причем образование последнего ведет к снижению биоцидного действия препаратов.

Было проведено исследование кинетики реакции ХФА с ЭСМ с целью получения количественных данных и установление механизма взаимодействия.

На основании проведенных кинетических исследований можно представить наиболее вероятную следующую схему взаимодействия.

Взаимодействие включает несколько стадий, первая из которых заключается в образовании аддукта (I) ХФА с оксираном, который далее в результате атаки хлорид-аниона на β -углеродный атом оксониевого катиона перегруппировывается в продукт (II) – β -хлорзамещенный алкиловый эфир феноксарсинистой кислоты (S_N2 механизм). К молекуле ЭСМ вследствие стерических ограничений может присоединиться с образованием аддукта (I), перегруппировывающегося в продукт (II), не более одной молекулы ХФА.

Параллельно с образованием продукта (II) при взаимодействии с ЭСМ происходит олигомеризация – образование линейного или циклического олигомера в результате атаки оксиранового кислорода соседней молекулы ЭСМ на α -углеродный атом оксониевого катиона (I).

При присоединении к соседней молекуле ЭСМ молекулы ХФА с образованием аддукта происходит резкое ингибирование олигомеризации вследствие стерических препятствий (схема 1).

β -Эфир (II), в свою очередь, образует внутримолекулярно аналогичный интермедиату (I) аддукт (III) с соседним оксираном в том же положении (9,10-или 12,13) или с соседней эпоксигруппой эпоксипентаденильного фрагмента.

Далее или происходит образование олефина и производного пятивалентного мышьяка (IV), или же образуется аддукт (V), содержащий оксониевый катион и алкоголят-анион. Последний быстро взаимодействуют с ХФА с образованием продуктов (VI). По-видимому, образование интермедиата (V), содержащего алкоголят-анион, является лимитирующей стадией автокаталитической реакции. Таким образом, окисление до производного пятивалентного мышьяка происходит параллельно с автокаталитической (катализируемой продуктом) реакцией.

При полном израсходовании ХФА протекает только окисление, а также возрастает скорость олигомеризации. Катализатором олигомеризации в этом случае может быть как продукт (II), так и эфир феноксарсиновой кислоты (IV).

ПЛАСТИФИЦИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МЕДИЦИНСКОГО И ПИЩЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Габитов И.Т., Кучумова А.Р., Ахметханов Р.М., Колесов С.В.

*Бакирский государственный университет, г. Уфа, Заки Валиди 32,
e-mail: gabitov_ildar@mail.ru*

Материалы из ПВХ композиций широко используется в различных сферах деятельности: в промышленности, в технике, в потребительских товарах, а также в медицине. При этом их использование в медицине и в товарах пищевого назначения постоянно растет. Толчком к широкому применению ПВХ в этих областях стала насущная потребность заменить резину и стекло предварительно стерилизованными предметами одноразового (и не только) использования. Со временем ПВХ стал наиболее популярным полимером в медицине благодаря химической стабильности и инертности. Продукция из него крайне разнообразна и легко производима.

При получении ПВХ материалов пищевого и медицинского назначения необходимо использование нетоксичных стабилизаторов. Круг нетоксичных стабилизирующих добавок весьма узок и, главное они, как правило, являются соединениями с низкой стабилизирующей эффективностью. Это создаёт значительные проблемы при переработке нетоксичных композиций.

Целью данной работы являлось разработка пластифицированной полимерной ПВХ композиции медицинского и пищевого назначения с использованием нетоксичного фенольного антиоксиданта 4-метил-2,6-диизоборнилфенола.

Исследуемый 4-метил-2,6-диизоборнилфенол в условиях термоокислительного распада жесткого и пластифицированного ПВХ являются эффективным антиоксидантом. При температурах деструкции выше 150⁰С 4-метил-2,6-диизоборнилфенол по стабилизирующей эффективности превосходит ионол и практически не уступает эффективности промышленному антиоксиданту - дифенилолпропану.

Высокая стабилизирующая эффективность терпенфенола, сравнимая с эффективностью дифенилолпропана и превышающая эффективность ионола подтверждается также по показателю времени термостабильности ПВХ композиций. Дополнительное введение в пластифицированные ПВХ композиции включающие металлсодержащие стабилизаторы – акцепторы 4-метил-2,6-диизоборнилфенола увеличивает показатель «время термостабильности» в 1,39-1,64 раза.

Изучено влияние терпенфенола на реологические свойства пластифицированной полимерной композиции по показателю текучести расплава. При их введении 4-метил-2,6-диизоборнилфенола в ПВХ композиции незначительно улучшает текучесть расплава термопласта.

На основании полученных экспериментальных результатов разработана пластифицированная полимерная композиция на основе поливинилхлорида для производства пленочных материалов медицинского и пищевого назначения, содержащая в качестве нетоксичного стабилизатора-антиоксиданта 4-метил-2,6-диизоборнилфенол (патент РФ № 2458948, 04.03.2011). Полимерная композиция характеризуется повышенными значениями термоустойчивости и цветостабильности. Композиция может быть использована для производства таких изделий как контейнеры для хранения крови (гемаконы), прозрачные шланги для инфузионных систем и одноразовых систем для отбора венозной крови, гибкие прозрачные шланги для молокопроводов и др.

НАУЧНЫЕ РАБОТЫ КАФЕДРЫ ФКХ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Галяметдинов Ю.Г.

Казанский Национальный Исследовательский Технологический
Университет,

420015, К.Маркса 68, Казань, Россия, yugal2002@mail.ru

В настоящем сообщении представлены работы, проводимые на кафедре ФКХ в области создания инновационных полимерных материалов. Рассматривается современное состояние исследований в новых направлениях касающихся следующих вопросов:

1. интерполимерные и полимерколлоидные комплексы - как новый класс полимерных материалов;
2. межфазные взаимодействия в полимерных системах;
3. гибридные металл-органические полимерные флокулянты;
4. нанокомпозиты полимеров для оптоэлектроники.

1. Полимерколлоидные комплексы (ПКК) - классический пример самоорга-низующихся систем (рис. 1).

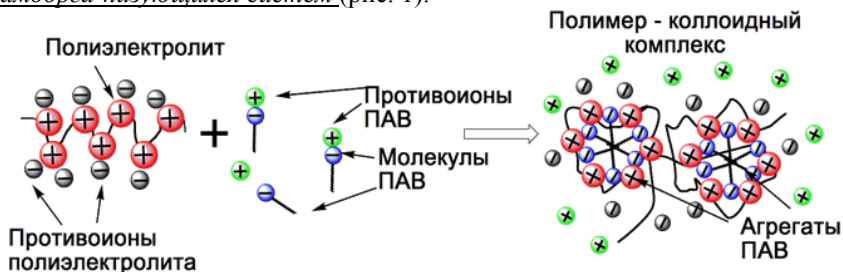


Рис.1. Полимерколлоидные комплексы (ПКК)

2. Разработка коллоидно-химических основ управления межфазными свойствами олигомерных систем и полимеров с использованием неионных ПАВ

Внутренняя функционализация - введение ПАВ в эпоксидные олигомеры. Синергические смеси ПАВ – пенорегуляторы в производстве пенополиуретанов. Внешняя функционализация – рассмотрено влияние полярности поверхности полимеров на смачивающую способность и работу адгезии водных растворов неионных ПАВ.

Модификация свойств композиционных материалов углеродными нанотрубками и фуллеренами в присутствии ПАВ:

Таблица 1 – Свойства полимерных эпоксидных композитов

Полимерный эпоксидный композит	Напряжение разрушения σ_v , МПа	Предел текучести σ_v , МПа
без наномодификатора	4,835	0,524
с наномодификатором	14,110	26,898

3. Флокуляция на новых гибридных полимер-неорганических наносистемах

Синтез наноразмерных гибридных органо-неорганических нанокомпозитов на основе коллоидных золей $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и сополимеров акриламида. Архитектурные композиции в гибридных нанокомпозитах. Анализ кинетических закономерностей процессов флокуляции в многокомпонентных дисперсных системах в присутствии гибридных нанокомпозитов.

4. Новые материалы на основе полифункциональных полимерных композитов для высоких технологий.

- Композиты полимеров с фоточувствительными наночастицами (CdS, CdSe) в качестве экономичных источников света, элементов солнечных батарей и нелинейных компонентов для оптоэлектроники.

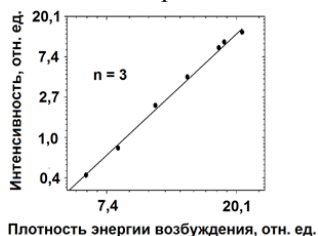


Рис.2 - Трехфотонное возбуждение в нанокompозите CdS-PMMA

- С помощью золь-гель технологии созданы структурно-упорядоченные кремнийсодержащие плёнки с эффективной люминесценцией:

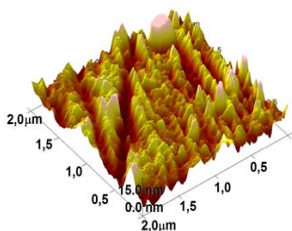


Рис.3 - Силикатная матрица в неупорядоченном состоянии

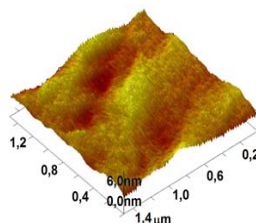


Рис.4 -Лантаноидсодержащая структурно-организованная гибридная

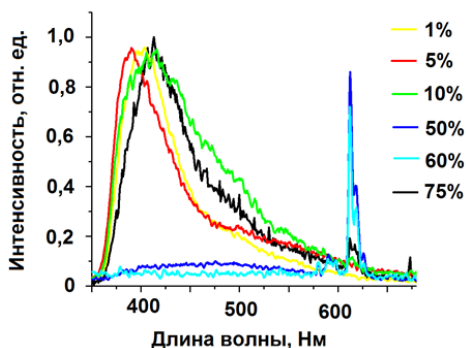


Рис. 5. Зависимость интенсивности от длины волны

- Композиты проводящих полимеров с ЖК комплексами лантаноидов как компоненты органических светодиодов для дисплеев, энергосберегающих источников света. В разработанных композитах

наблюдается полный перенос энергии с полимера на комплекс. Достигнуто содержание светоизлучающего комплекса европия 50-60% масс. против 30% в известных композициях.

5 Молекулярные магнетики для магнитооптики: координационные полимеры -одномерные металломезогены Fe(II) со спин-переменными свойствами

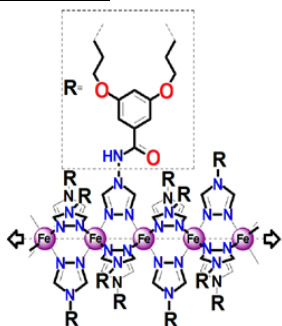


Рис.6 - Структура полимера

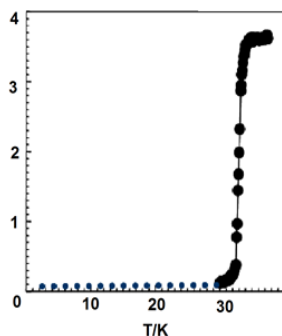


Рис.7 - Спиновый переход при комнатной температуре

Литература:

1. Шилова С.В., Безруков А.Н., Третьякова А.Я., М.А. Воронин М.А., Захарова Л.Я., Барабанов В.П. ВМС, 2012. Сер. А. Т. 54. №. 1. С. 22-29.
2. .A. Bogdanova, V.P. Barabanov, M.V. Slobozhaninova, A.O. Ebel', and O.V.Stoyanov. Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials, 2008, Vol.1, No.4, pp. 226-233

3. Проскурина В.Е., Тухватуллина Р.З., Фаизова Р.Р., Галяметдинов Ю.Г. Вестник КНИТУ, Казань, 2012. №12. С.95-98

4. Yu. G. Galyametdinov, A. A. Knyazev, V. I. Dzhabarov, Driesen, C. Gorller-Walrand, K. Binnemans. Advanced Materials. 2008. V. 20. 252-257.

5. M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, J. Kusz, Y. Galyametdinov and P. Gütllich. J.Am.Chem.Soc. 2008. 130(4). 1431-1439.

6. N.M Selivanova,. A.I. Galeeva, A.T. Gubaydullin,V.S. Lobkov,Y.G. Galyametdinov. J. Phys. Chem. B.2012.V.16. P. 735–742.

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОРФИРИНПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Голякова Ю.В., Усачёва Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
г.Иваново, Россия, E-mail:tamara@isuct.ru*

В настоящей работе исследованы свойства разбавленных растворов иммобилизаторов формилпорфирина Cu(II) на ПВС, а также безметалльного 2-формил-тетрафенилпорфирина ($H_2TPRCHO$) на ПВС.

Свойства разбавленных растворов изучали при температурах 20-35°C (именно в этих условиях проходит взаимодействие многих производных порфирина с полимерами). Растворителем служила вода. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса (K_x) исследованных объектов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние температуры на реологические характеристики разбавленных растворов

№/ №	Состав исходной смеси	Молеку- лярная масса	T, °C	$[\eta]$, дл/г	K_x	(h^2) , м ²
1	2	3	4	5	6	7
1	ПВС+CuTPRCHO (6,05% порфирина в иммобилизаторе)	$17 \cdot 10^3$	20	0,313	3,17	$18,74 \cdot 10^{-14}$
			25	0,272	5,19	$16,28 \cdot 10^{-14}$
			30	0,236	6,45	$14,12 \cdot 10^{-14}$
			35	0,198	9,61	$11,85 \cdot 10^{-14}$
2	ПВС+CuTPRCHO (2,48% порфирина в иммобилизаторе)	$8 \cdot 10^3$	20	0,211	7,17	$5,9 \cdot 10^{-14}$
			25	0,171	11,42	$4,8 \cdot 10^{-14}$
			30	0,131	21,04	$3,7 \cdot 10^{-14}$
			35	0,081	56,69	$2,3 \cdot 10^{-14}$

1	2	3	4	5	6	7
3	ПВС+CuTPPCNO (2,82% порфирина в иммобилизате)	$15 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,287 0,258 0,201 0,161	3,34 4,06 7,18 14,00	$15,15 \cdot 10^{-14}$ $13,63 \cdot 10^{-14}$ $10,62 \cdot 10^{-14}$ $8,50 \cdot 10^{-14}$
4	ПВС+CuTPPCNO (11,42% порфирина в иммобилизате)	$47 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,619 0,520 0,469 0,391	0,42 0,97 1,43 2,49	$1,02 \cdot 10^{-12}$ $0,86 \cdot 10^{-12}$ $0,77 \cdot 10^{-12}$ $0,65 \cdot 10^{-12}$
5	ПВС+CuTPPCNO (2,14% порфирина в иммобилизате)	$33 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,455 0,414 0,371 0,315	0,98 1,34 1,74 2,53	$0,53 \cdot 10^{-12}$ $0,48 \cdot 10^{-12}$ $0,43 \cdot 10^{-12}$ $0,37 \cdot 10^{-12}$
6	ПВС+CuTPPCNO (8,32% порфирина в иммобилизате)	$30 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,454 0,391 0,319 0,231	8,28 12,87 19,85 41,43	$0,48 \cdot 10^{-12}$ $0,41 \cdot 10^{-12}$ $0,34 \cdot 10^{-12}$ $0,24 \cdot 10^{-12}$
7	ПВС+CuTPPCNO (5,08% порфирина в иммобилизате)	$16 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,289 0,264 0,235 0,177	4,86 5,79 7,82 11,2	$16,28 \cdot 10^{-14}$ $14,87 \cdot 10^{-14}$ $13,23 \cdot 10^{-14}$ $9,97 \cdot 10^{-14}$
8	ПВС+H ₂ TPPCNO (0,91% порфирина)	$6 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,140 0,136 0,111 0,084	6,58 7,19 11,12 19,70	$2,96 \cdot 10^{-14}$ $2,87 \cdot 10^{-14}$ $2,35 \cdot 10^{-14}$ $1,77 \cdot 10^{-14}$
9	ПВС+H ₂ TPPNO ₂ (1,83% порфирина)	$12 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,253 0,223 0,191 0,163	1,65 2,43 3,45 5,76	$10,68 \cdot 10^{-14}$ $9,42 \cdot 10^{-14}$ $8,07 \cdot 10^{-14}$ $6,89 \cdot 10^{-14}$
10	ПВС+CuCHONO ₂ (1,85% порфирина)	$16 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,313 0,263 0,201 0,165	10,14 14,82 26,88 46,58	$17,63 \cdot 10^{-14}$ $14,82 \cdot 10^{-14}$ $11,32 \cdot 10^{-14}$ $9,29 \cdot 10^{-14}$

Из полученных результатов следует: с ростом температуры значения $[\eta]$ уменьшаются, что свидетельствует о сжатии макромолекулярного клубка. Подчинение указанных растворов подобной зависимости свидетельствует о том, что все они являются системами с нижней

критической температурой растворения (НКТР). Подобный эффект зависит как от состава сополимера, так и от растворителя.

Известно, что системы с НКТР расслаиваются при нагревании. Одной из причин появления НКТР может быть разрушение при нагревании водородных или донорно-акцепторных связей, способствовавших первоначальному образованию раствора. Разрушение таких связей ухудшает совместимость компонентов. Вторая причина появления НКТР – различие в коэффициентах объемного расширения полимера и растворителя. При нагревании растворитель расширяется сильнее, сжимая макромолекулы и способствуя образованию ассоциатов с последующим выделением их в новую фазу. В этом случае НКТР обычно лежит выше температуры кипения растворителя, но ниже его критической температуры.

Размер макромолекулярного клубка может быть также определен на основе вискозиметрических измерений по уравнению Флори - Фокса:

$$\langle h^2 \rangle = \left(\frac{[\eta]M}{\Phi_0} \right)^{2/3}, \text{ где}$$

$\langle h^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния между концами цепи,

Φ_0 – универсальная вискозиметрическая постоянная,

M – молекулярная масса полимера.

Молекулярная масса полимера рассчитана по формуле $[\eta] = kM^\alpha$, где $k = 5,95 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,63$ согласно литературным источникам для ПВС при 25°C.

Наши расчеты данного показателя для исследованных объектов приведены в таблице. Как и следовало ожидать $\langle h^2 \rangle$ с ростом температуры уменьшается, что согласуется с параметром $[\eta]$. Поскольку исследованные образцы имеют различные значения молекулярных масс, на наш взгляд, наиболее корректным будет удельный показатель $\langle h^2 \rangle / M$. Подобный показатель рассчитан и значения его приведены в таблице.

Полученные результаты подтверждают, что клубок макромолекулы с ростом температуры сжимается.

Как и следовало ожидать, с ростом количества порфирина в иммобилизате увеличивается размер макромолекулярного клубка. Также мы выяснили, что структура безметального иммобилизованного порфирина (образцы 8 и 9) и содержание нитрогрупп в иммобилизатах (образцы 9 и 10) не изменили характер взаимодействия полимера с растворителем. Эти растворы тоже относятся к системам с НКТР (таблица).

Таким образом, проведенные исследования позволили определить характер поведения в растворе макромолекул полученных полимерпорфиринов.

РАЗРАБОТКА ЛАТЕНТНЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Григорьев А.А., Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А.

*ФГБОУ «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
г. Чебоксары, Россия, zinelgen@mail.ru*

В качестве отвердителей горячего отверждения при получении эпоксиполимеров распространение получили комплексы кислот Льюиса с аминами. Являясь латентными отвердителями, они обладают длительной жизнеспособностью при комнатной температуре и моментально отверждают при нагревании, что позволяет получать из композиций на их основе крупногабаритные изделия. Существенным недостатком данных соединений является их токсичность, высокоплавкость и высокая стоимость. Поэтому актуальной задачей становится получение таких отвердителей эпоксидных смол, которые бы не обладали вышеперечисленными недостатками. Нами предложено в качестве отвердителей использовать новые комплексы триалкилфосфатов (ТАФ) с ионами меди (II), кобальта (II), железа (III) и лантана (III), $2\text{ТАФ} \cdot \text{M}(\text{Cl})_n$, где $n = 2-3$. Комплексы ТАФ с ионами металлов представляют собой не токсичные жидкости средней вязкости, что является технологически благоприятным фактором. Кроме того, они синтезированы на основе промышленно выпускаемого сырья, поэтому имеют низкую себестоимость. Строение полученных комплексов доказано методами ИК, ЯМР³¹P, ЯМР¹H и масс-спектропии. По результатам проведения комплексных физико-механических и физико-химических испытаний полимерных композиций с применением эпоксидных смол различных марок и комплексов ТАФ установлена перспективность синтезированных соединений в качестве отвердителей эпоксидных смол при изготовлении композиций горячего отверждения, например при получении стеклопластиков, клеев, заливочных составов и т.д. взамен комплексов трехфтористого бора с аминами.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гришанова И.А., Азанова А.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г.Казань, Россия, E-mail: 314199@mail.ru*

В настоящее время полимерные текстильные материалы находят все большее применение в производстве изделий легкой промышленности, что связано с рядом их преимуществ перед натуральными. Однако современные технологии текстильного и швейного производств диктуют необходимость модификации их физико-механических свойств, часто возникает необходимость устранения таких недостатков, как слабая сорбционная способность, низкая влагопоглощаемость, сложность нанесения покрытий на поверхности и т.д.

Существенное улучшение свойств полимерных текстильных материалов может быть достигнуто при их модификации. Основной задачей при производстве модифицированных, так называемых волокон третьего поколения, является повышение их конкурентоспособности, как за счет снижения себестоимости, так и за счет улучшения качественных характеристик посредством использования принципиально новых технологий, например плазменных. Плазменная обработка имеет важное преимущество - является экологически чистым, высокоэффективным и менее затратным методом по сравнению с традиционными методами химической и физической модификации полимерных материалов. Кроме России активность по внедрению плазмохимических методов обработки текстиля наблюдается в таких странах как США, Япония, Германия, Англия, Италия, Южная Корея, Китай [1]. В нашей стране ведутся научные исследования по применению низкотемпературной плазмы в отделочных процессах [2] и улучшению физико-механических свойств полимерных волокон и тканей.

В свете вышеизложенного представляло интерес исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на сорбционные и механические свойства текстильных материалов. Плазменную обработку волокон и ткани проводили на опытно-промышленной установке в различных режимах и в различных газоразрядных средах. Полученные экспериментальные данные по модификации синтетических и смесовых волокон и тканей позволили определить основные факторы и характеристики плазменной модификации капиллярно - пористых материалов, в результате которых наблюдается изменение их поверхностных и физико-механических свойств [3]: изменяются

гидрофильно- гидрофобные свойства поверхности обрабатываемых материалов в зависимости от вида плазмообразующего газа и условий обработки; ускоряются сорбционные процессы в 2-2,5 раза ; при крашении наблюдается уменьшение расхода красителя с получением цветовых характеристик, аналогично полученным по типовой технологии, увеличение скорости диффузии красителя в волокне в 2-2,5 раза [4]; механическая прочность волокон и тканей увеличивается на 15-20%). Выявлено, что природа физико-химических процессов, происходящих на поверхности материала во время обработки низкотемпературной плазмой, зависит от состава плазмообразующего газа, параметров процесса, структуры и состава обрабатываемого материала [5]. Получено двухфакторное уравнение регрессии, адекватно описывающие влияние параметров плазменной обработки на сорбционные и физико-механические свойства полимерных текстильных материалов.

Литература

1.Горберг Б.Л. Использование низкотемпературной плазмы тлеющего разряда низкого давления для обработки текстильных материалов / Б.Л.Горберг, А.А.Иванов, В.А.Стегнин // Сборник трудов V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Т2, Иваново:2008, С 586-589.

2.Шарнина Л.В. Научные основы и технологии отделки текстильных материалов с использованием низкотемпературной плазмы, новых препаратов и способов колорирования: дис. ... докт.тех.наук 05.19.02 / Шарнина Любовь Викторовна. – Иваново, - 2006. – 538.

3.Гришанова И.А., Мигачева О.С. Неравновесная низкотемпературная плазма как способ модификации физико-механических свойств полимерных материалов // И.А.Гришанова, О.С.Мигачева. Всероссийская школа семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Наноинженерия» КНИТУ Казань, 2011.

4.Абдуллин И.Ш. Крашение трикотажных полотен, обработанных неравновесной низкотемпературной плазмой // И.Ш.Абдуллин, Г.Н.Нуруллина, А.А.Азанова, Г.Н.Кулевцов, Я.В.Ившин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №3. – С. 27-29.

5.Гришанова И.А., Сергеева Е.А., Илюшина С.В, Шаехов М.Ф. Влияние природы и состава плазмообразующей среды на физико-механические свойства полиэтиленовых волокон // И.А.Гришанова, Е.А.Сергеева, С.В.Илюшина, М.Ф.Шаехов.

ЛАЗЕРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА, СОДЕРЖАЩЕГО РОДАМИН 6Ж

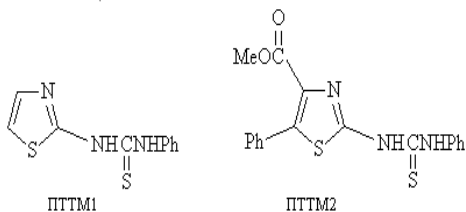
Идрисов Р.А., Серова В.Н.

*Казанский государственный технологический университет
420015 Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, rav1409@mail.ru*

К настоящему времени отечественной промышленностью выпускаются твердотельные лазеры с активной средой на основе сополимера метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК), активированного родамином 6Ж и другими красителями [1]. Эти лазеры нашли успешное применение для дистанционного зондирования атмосферы, в криминалистике – в составе портативного криминалистического комплекса и многих других областях. Для накачки активных сред в этих лазерах используется оптическое излучение, поэтому актуальной проблемой, связанной с увеличением ресурса их работы, является повышение их фотохимической стабильности, т.е. поиск новых высокоэффективных фотостабилизаторов.

Исследования, выполненные в данном направлении (см., например, работу [2]), показали возможность использования N, N'-дифенилтиомочевины (ДФТМ) для фотостабилизации сополиметакрилатов и введенных в них родамина 6Ж и других лазерных красителей. Цель настоящей работы – исследование энергии генерации и генерационной фотостабильности родамина 6Ж в контрольной и модифицированной сополиметакрилатной матрице при использовании в качестве потенциальных фотостабилизаторов ДФТМ и функционализированных производных тиомочевины и тиазола (ПТТМ). Объектами исследований являлись образцы органического стекла, синтезированные методом блочной радикальной сополимеризации ММА и МАК в присутствии родамина 6Ж и названных модифицирующих соединений.

Использованные для модификации ПТТМ были синтезированы в ИОФХ им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН и отличались заместителем в тиазольном цикле:



Для накачки образцов использовалось излучение второй гармоники лазера на YAG: Nd³⁺ ($\lambda = 532\text{nm}$). Измерения спектров генерации родамина 6Ж в сополиметакрилатной

матрице осуществлялись в плоскопараллельном резонаторе по квазипродольной схеме возбуждения генерации.

Наибольшие значения энергии генерации (E_r) родамина 6Ж достигнуты в матрице, модифицированной соединениями ПТТМ-1 и ПТТМ-2, которые в 5,0-8,4 раза и 1,5-2,5 раза превышают значения E_r данного красителя в матрице без добавок и с добавкой ДФТМ соответственно. В режиме генерации лазерного излучения лучшие результаты зафиксированы для родамина 6Ж в матрице с добавкой ПТТМ-1, в которой краситель обнаружил и повышенную генерационную фотостабильность, что важно для повышения ресурс работы образцов в качестве лазерно-активных сред. Таким образом, ПТТМ-1 и ПТТМ-2 являются перспективными в качестве фотостабилизаторов и представляют практическую значимость для синтеза полимерных лазерно-активных сред.

Литература

1. Серова, В.Н. Полимерные оптические материалы / В.Н. Серова. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 384 с.
2. Серова, В.Н. Особенности фотостарения сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, допированного лазерными красителями и дифенилтиомочевинной / В.Н. Серова, В.В. Чирков, В.И. Морозов и др. // Высокомолек. соед. - А. - 1999. - Т. 41. - № 9. - С.1409-1415.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ УРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ГИДРОКСИЭТИЛЗАМЕЩЕННЫМИ МОЧЕВИНАМИ

Игнатьев В.А., Захарова А.А., Кольцов Н.И.

*Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова
428015, г. Чебоксары, Московский пр., 15 E-mail: ignatjev1@rambler.ru*

Гидроксиэтилзамещенные мочевины (ГЭМ) представляют собой важный класс соединений, используемых для химической модификации эпоксидных и уретановых полимеров. Нами синтезированы алифатические гидроксиэтилзамещенные мочевины взаимодействием диизоцианатов различной природы (1,6-гексаметилен-, 1,8-октаметилен- и 1,10-декаметилен-диизоцианатов) с ди(β -гидроксиэтил)амином, которые в дальнейшем использовались в качестве модификаторов уретановых форполимеров. Реакцию диизоцианатов с аминспиртом проводили при мольном соотношении компонентов 1:2 в среде абсолютного хлороформа и ацетона. Из результатов исследований следует, что наиболее оптимальным растворителем для синтеза ГЭМ является хлороформ. Выход целевых

продуктов в нем составляет не менее 90%, при синтезе в среде ацетона выход составляет около 60%. Проведение реакций при различных температурах показало, что выход целевого продукта увеличивается с уменьшением температуры. Очевидно это связано с тем, что реакция взаимодействия изоцианата с аминогруппой является экзотермической, и при повышении температуры, увеличивается вероятность протекания побочных реакций (в частности увеличивается вероятность взаимодействия изоцианатной с гидроксильной группой). Структура полученных соединений подтверждена данными ИК спектроскопии.

Модификацию свойств полиуретановых эластомеров (ПУЭ) осуществляли двух стадийным способом. На первой стадии взаимодействием сложного олигоэфира - олигоэтиленбутиленгликольадипината (марки П6-БА) - с диизоцианатами различных марок (толуилендиизоцианатов Т-80, Т-100 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата) при соотношении $\text{NCO:OH}=2:1$ и температуре 70°C в течение 3ч. синтезировали соответствующий олигоуретандиизоцианат или так называемый уретановый форполимер (ФП). Вторую стадию - отверждение ФП осуществляли путем добавления к нему рассчитанных количеств ароматического диамина (4,4'-метиленис-о-хлоранилина торговой марки Диамет Х) и ГЭМ при 100°C . Молярное соотношение реагирующих групп во всех случаях оставалось стехиометрическим, при этом часть Диамета Х заменялась на соответствующую ГЭМ. Отверждение систем осуществляли при 100°C в течение 6 часов. Синтезированные ПУЭ представляли собой эластичные, с глянцевым блеском материалы желтоватого оттенка. Были исследованы их основные физико-механические показатели: предел прочности при разрыве ($\sigma_{\text{разр}}$), относительное ($\varepsilon_{\text{отн}}$) и остаточное ($\varepsilon_{\text{ост}}$) удлинения по ГОСТ 11262-80, твердость по Шору (Н) по ГОСТ 263-7, содержание гель-фракции (Р) сокслетированием полимерных образцов в парах ацетона. Также для ПУЭ проводилось сопоставление эффективной плотности сшивки ν_e/ν с их физико-механическими свойствами. Определение эффективной плотности сшивки ν_e/ν проводили согласно кинетической теории высокоэластичности по равновесному модулю высокоэластичности E_{∞} . Модуль высокоэластичности E_{∞} рассчитывали по величине предельной (равновесной) деформации.

Таким образом, нами синтезированы литьевые полиуретановые эластомеры, модифицированные алифатическими гидроксипропановыми мочевиными. Исследованы свойства эластомеров в зависимости от природы ГЭМ и структурных особенностей модифицированных полимеров.

ВЛИЯНИЕ АКРОЛА-С, КАК МОДИФИКАТОРА, НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

Калимуллина М.Р., Гнездилов Д.О., Гараева Г.Ф., Спиридонова Р.Р.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, 9minut@mail.ru

Поливинилацетат (ПВА) благодаря хорошей клеящей способности широко применяют в качестве клея. Композиции на основе ПВА представляют собой недорогие, быстроотверждающиеся клеи с высокой начальной липкостью, образующие почти невидимый шов. Лаки на основе ПВА отличаются прозрачностью, износостойкостью, хорошо сохраняют цвет. Их используют как для декоративной отделки, так и для защитных покрытий.

Мировой объем производства клеящих материалов и герметиков в том числе и ПВА клеев проявляет устойчивую тенденцию к постоянному ежегодному росту. Винилацетат является достаточно дорогим мономером. Модификация ПВА небольшими добавками другого компонента позволяет улучшить эксплуатационные характеристики. И может служить причиной снижения его себестоимости. Поэтому модификация ПВА-композиций является актуальной задачей.

В своей работе мы использовали соединение акрол-С, имеющее на концах три активные двойные связи. В ходе работы выяснилось, что кинетические кривые полимеризации ВА в этилацетате (ЭА) характеризуются наличием индукционного периода, величина которого пропорциональна содержанию акрола-С. При полимеризации в этиловом спирте (ЭС) индукционный период отсутствует. Наблюдаемые особенности полимеризации оказывают влияние на молекулярную массу полимера. Самая высокая молекулярная соответствует полимеру, полученному в ЭА, а самая низкая – в ЭС.

При полимеризации ВА в смеси растворителей в соотношении ЭА:ЭС 1:3 для всех концентраций акрола-С наблюдаются те же закономерности, что и для индивидуальных растворителей, – увеличение концентрации акрола-С введет к снижению скорости реакции. Однако большое содержание ЭА по сравнению с ЭС (3:1) при содержании акрола-С 0,5 и 1 мас.% уже не тормозит полимеризацию винилацетата по сравнению с 3 мас.%.

В результате работы мы увидели, что увеличение содержания акрола-С приводит к увеличению вязкости, т.к. мы использовали трифункциональный мономер, который образует разветвленную структуру полимера.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ
МЕЗОГЕННЫХ МОЛЕКУЛ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Кувшинова С.А., Потемкина* О.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И.
*Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ
Макрогетероциклических соединений,
153000 Иваново, Россия, Шереметьевский пр., 7.*

E-mail: sofya.kuv@yandex.ru

*Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС
России, 153040, Иваново, Россия, пр. Строителей, 33

Разработка способов получения и изучение свойств самоорганизующихся супрамолекулярных систем, являющихся основой для создания ряда современных инновационных технологий, представляет как теоретический, так и практический интерес. Особое место среди таких систем занимают анизотропно-молекулярные комплексы и, в частности, каламитные (стержнеобразные) жидкие кристаллы.

В работе синтезированы мезогенные объекты, содержащие распознаваемые фрагменты, что делает их способными к самосборке в надмолекулярные цепочечные ассоциаты. Показано, что самосборка мезогенов с образованием линейных супрамеров приводит к кардинальному изменению ассоциативных процессов в мезофазе, что обуславливает увеличение термостабильности мезофазы, уплотнение надмолекулярной упаковки, ограничение подвижности алифатических цепей и рост ориентационной упорядоченности мезофаз.

Уникальные свойства супрамолекулярных жидких кристаллов проявились в их способности стабилизировать термопласты и эластомеры.

Проведенные физико-механические испытания полимерных материалов показали, что синтезированные соединения являются эффективными свето- и светотермостабилизаторами для термопластов (ПЭНД, ПЭВД, ПП), эластомеров и ПВХ. В ряде случаев эффективность мезогенов превосходит таковую для промышленных стабилизаторов. Мезогенные модификаторы универсальны, они защищают полимер от действия и света, и тепла одновременно, тогда как при использовании промышленных стабилизаторов требуется введение 2-3, а то и более веществ, что усложняет полимерную композицию. Синтезированные нами соединения работают, и работают весьма эффективно, при концентрациях в 10-20 раз меньших по сравнению с промышленными стабилизаторами, они нетоксичны и нелетучи. Мезогенные стабилизаторы хорошо

совмещаются с полимерами и не выпотевают при переработке и хранении образцов. И, наконец, ряд мезогенных соединений – производных бифенила и фенилбензоата – представляют собой порошки белого цвета, что позволяет использовать их в качестве стабилизаторов в полимерных композициях для получения неокрашенных материалов и материалов белого цвета.

Анизотропные соединения были испытаны в качестве стабилизаторов при вторичной переработке ПЭ и ПВХ. Использование небольших добавок этих веществ позволяет получить однородный материал, не уступающий по физико-механическим характеристикам материалу из первичных полимеров.

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что низкомолекулярные мезогенные соединения способствуют увеличению степени кристалличности ПЭНД, которая практически не изменяется в процессе старения. Присутствие анизотропных модификаторов в полимерной матрице предотвращает протекание локальной структурной перестройки и появление механических напряжений в пленке при ее ускоренном светотепловом старении, что и обеспечивает устойчивость полимерных материалов к процессам свето- и термодеструкции.

Установление механизмов действия стабилизаторов представляет собой сложную задачу, требующую выполнения обширных экспериментальных и теоретических исследований. Однако, можно предположить, что светостабилизирующий эффект исследованных веществ связан с поглощением их молекулами того участка спектра, который наиболее опасен для полимера. Термостабилизирующее действие соединений, содержащих альдегидную и карбоксильную группы может быть связано со способностью этих фрагментов координировать ионы металлов, что позволяет рассматривать их как дезактиваторы металлов переменной валентности, а также с возможностью взаимодействовать с гидроперекисями, дезактивируя таким образом источники свободных радикалов, которые являются инициаторами деструкции полимера. Кроме этого, эпоксидная группа является эффективным акцептором хлористого водорода в процессе старения ПВХ.

В докладе представлены структурные формулы мезогенных стабилизаторов и методы их синтеза, рецептуры полимерных композиций, данные физико-механических испытаний образцов до и после светового и светотеплового старения, результаты рентгеноструктурного анализа.

Совокупность представленных в докладе экспериментальных данных позволяет считать синтезированные и исследованные соединения перспективными универсальными светотермостабилизаторами и рекомендовать их к применению в полиолефинах, в ПВХ и эластомерах, а

также при вторичной переработке термопластов для придания полимерным материалам на их основе высокой устойчивости к атмосферным воздействиям и хороших деформационно-прочностных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 24) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00370-а).

ВЛИЯНИЕ ДИФИЛЬНЫХ МЕЗОГЕНОВ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА И КАУЧУКА

Литов К.М., Кувшинов Г.В., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.
*Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений,
153000 Иваново, Россия, Шереметьевский пр., 7. E-mail:
SEVERUS_87@mail.ru*

Интерес к системам полимер-каламитный мезоген связан, прежде всего, с молекулярно-анизотропным характером обоих компонентов. В случае высокомолекулярных соединений это молекулярное свойство обеспечивает возможность перехода в ориентированное состояние, тогда как стержнеобразные мезогены при определенных условиях образуют термотропные или лиотропные мезофазы. В смесях полимер-мезоген, учитывая молекулярную анизотропию компонентов можно ожидать их интенсивную ориентационную корреляцию, приводящую к усилению межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, взаимного влияния.

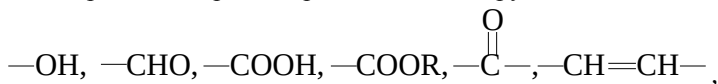
Мезогены, обладающие полярными и химически активными заместителями, вызывают повышенный интерес вследствие их склонности к самосборке в супермолекулы и супрамолекулярные ансамбли. Однако наличие гидрофобной части молекулы и полярного (гидрофильного) терминального заместителя придает термотропному мезогену дифильный (амфифильный) характер. Следствием этого может являться их существенная поверхностная активность. Оценка этой характеристики поверхностно активных веществ (ПАВ) в случае жидких сред связана с изменением поверхностного натяжения и не представляет каких-либо экспериментальных затруднений. При исследовании поверхности раздела фаз твердое-газ прямое измерение поверхностного натяжения проблематично и поверхностную энергию оценивают косвенно по краевым углам смачивания различными жидкостями.

В связи с этим нами были измерены краевые углы смачивания водой и глицерином поверхностей образцов пленок полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и синтетического каучука этилен-пропиленового (СКЭП), модифицированных стандартными и мезогенными стабилизаторами до и после старения. На основании этих данных рассчитаны полярные и дисперсионные вклады в поверхностную энергию.

Пленки из ПЭВД получали вальцеванием при 160°C с последующим прессованием при 140°C и давлении 5МПа в течение 2 мин. Пленки из СКЭП получали методом полива из 10%-го раствора в бензоле. Содержание промышленных стабилизаторов в полимерных композициях составляло 2 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера, мезогенные модификаторы вводили в количестве 0,2 масс. ч. на 100 масс. ч. Светотепловое старение полимерных пленок проводили под лампой ДРТ-400 мощностью 400Вт на расстоянии 20см при 70°C в течение 72 часов.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что замена стандартных стабилизаторов на дифильные мезогены приводит к улучшению смачивания поверхности ПЭВД до старения водой и ухудшает смачивание глицерином, что сопровождается существенным снижением дисперсионного вклада и увеличением полярного в поверхностную энергию. В случае СКЭП мезогенные модификаторы приводят к ухудшению смачиваемости поверхности пленок, как водой, так и глицерином. Эти изменения можно однозначно трактовать как гидрофилизацию поверхности, причиной которой, учитывая дифильный характер исследуемых добавок, может являться такое расположение в поверхностном слое, при котором гидрофильные группы находятся преимущественно на границе раздела газ — твердое тело.

Интересно отметить, что старение образцов ПЭВД и СКЭП с промышленными стабилизаторами сопровождается улучшением смачивания как водой, так и глицерином. Это не удивительно, поскольку термоокислительная деструкция приводит возникновению на поверхности полимера разнообразных групп, таких как,



сольватируемых как водой, так и глицерином. Поэтому снижение краевых углов смачивания (особенно водой) можно рассматривать как своеобразный индикатор глубины деструктивных процессов в поверхностном слое. Весьма характерно, что в случае пленочных образцов на основе ПЭВД введение анизотропных добавок обеспечивает при старении не понижение значений $\theta_{\text{вода}}$, а даже их некоторое увеличение и соответствующие снижение полярного вклада в поверхностную энергию в результате светотеплового старения, что свидетельствует об отсутствии

значительного окисления поверхности материала и, как следствие, дает возможность говорить о возможной свето-, термостабилизирующей активности мезогенных модификаторов. Модификация СКЭП дифильными добавками приводит при старении к снижению краевых углов смачивания глицерином на 10-15%, а водой – практически в 2,5-3 раза.

В докладе приводятся структурные формулы исследуемых мезогенных соединений и схемы их синтеза, рецептуры композиций на основе ПЭВД и СКЭП, фотографии капель воды и глицерина на поверхности полимерных образцов до и после их старения, результаты измерений краевых углов смачивания и значения поверхностных энергий пленок ПЭВД и СКЭП с промышленными и мезогенными стабилизаторами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 24) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00370-а).

СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ПОЛИКАПРОАМИДА

Минь* Т.Т., Спиридонова Р.Р.

*ФБГОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет, г. Казань, Россия,
minhthao1985t@yahoo.com.*

В настоящее время широко используются и активно исследуются полимерные композиционные материалы. Особый интерес представляют двух- и многокомпонентные полимерные смеси. Во многих случаях при смешении достигаются уникальные свойства [1-3] и расширение ассортимента полимерных материалов. Смешение полимеров пока не имеет столь широких возможностей для изменения свойств полимеров, как химический синтез, но смешение полимеров это более простой путь создания новых полимерных материалов, чем путь химического синтеза. Формирование полимерных смесей типичный процесс образования гетерогенной системы, в котором важную роль играют межфазные явления на границе раздела двух фаз. При этом термодинамическая несовместимость – один из наиболее фундаментальных факторов, влияющих на формирование смесей полимеров и переходного слоя. Как и большинство несовместимых полимеров, полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и поликапроамид (ПА-6) имеют низкую энтропию смешения и

вследствие этого плохую межфазную адгезию, неоднородное распределение и низкие механические свойства. Для улучшения совместимости смесей в работе было предложено использовать в качестве компатибилизаторов малеиновый ангидрид (МА) в сочетании с пероксидом бензоила (ПБ). В работе была отработана рецептура и подобрана температура переработки композиций ПЭНП/ПА-6, характеризующихся наилучшими физико-механическими свойствами. Результаты показывают, что наилучшими свойствами обладают композиции при содержании оптимальных концентраций МА и ПБ (0,0014 и 0,005 мас.%, соответственно) и при температуре переработки 200⁰С. Однако при такой температуре переработки наблюдается резкое снижение показателя текучести расплава (ПТР) из-за низкой термостабильности ПА-6, приводящей к появлению радикалов, сшивающих полимерную композицию. Поэтому для повышения устойчивости полимерной композиции к процессам деструкции модификацию ПЭНП ПА-6 при 200⁰С нужно проводить с применением стабилизаторов. Использование смеси стабилизаторов из двух типов агидола-40 и иргадифоса-168 позволяет устранить последствия низкой термостабильности ПА-6. На свойстве композиции также оказывает влияние способов обработки ПА-6 после его синтеза. Композиции с добавлением ПА-6, полученного механическим измельчением, обладают более высокими значениям ПТР, по сравнению с композициями, содержащими растворенный ПА-6 в муравьиной кислоте. Подходящим для получения полимерных композиций является ПА-6, полученный механическим измельчением.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации соглашение №14.В37.21.0838 «Создание перспективных наноструктурированных гетероцепных полимеров с бидеградируемыми свойствами».

Список использованных литератур

1. Василенко, А.Ю. Влияние методов смешения на структуру и свойства полимерных смесей на основе полиэтилена низкой плотности.: дис. ... канд. ист. наук: 02.00.06: защищена 25.10.2010; утв. 22.10. 2010 / Василенко Антон Юрьевич. – М., 2010. – 220 с.
2. Pankaj Agrawal. Influence of reactive compatibilizers on the rheometrical and mechanical properties of PA6/LDPE and PA6/HDPE blends / Pankaj Agrawal, André. W. B. Rodrigues, Edcleide M. Araújo and Tomás J. A. Mélo // Journal of Applied Polymer Science. – 2010, – Vol. 45. – P.496-502.
3. Minkova L. Characterization of blends of LDPE and PA6 with functionalized polyethylenes/ L. Minkovaa, Hr. Yordanova, S. Filippi// Polymer. – 2002. – Vol. 43.– P. 6195–6204.

ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛЁГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ

Нуруллина Г.Н.^{*}, Рязанов А.^{*}, Гарифуллин Р.^{*}

*Казанский Национальный Исследовательский Технологический
Университет, Казань, РТ, nur.guthel@inbox.ru*

В настоящее время неравновесная низкотемпературная плазма широко используется для решения научных и производственных задач в лёгкой промышленности. Это связано с тем, что по сравнению с традиционными химико-технологическими процессами плазменные процессы не требуют использования каких-либо жидких растворов (то есть потенциально являются экологически чистыми), а также существенно менее энергоемкие [1]. Плазменное модифицирование поверхностей полимерных материалов сопровождается изменением состава и физико-химических свойств поверхностей, а так же выделением газообразных продуктов. Такое изменение граничных условий и химического состава плазмы приводит к сильной нелинейности химически реагирующей системы “плазма-полимер”. В связи с этим возможны такие условия, при которых нелинейность приведет к сложному поведению системы, проявляющемуся во временных зависимостях объемных свойств плазмы, а также - кинетики физико-химических свойств поверхности обрабатываемого материала. Эксперименты показывают [2], что изменение свойств поверхности полимерных материалов (например, гидрофильности) в процессе плазменной обработки может быть немонотонным, а испытывать колебания, обнаруживать неустойчивость, заключающуюся в переходе к неоднородному протеканию процесса с буквальным “выгоранием” отдельных участков поверхности материала. Учет всех перечисленных выше проявлений нелинейных свойств химически реагирующей плазмы представляет прямой практический интерес, поскольку рассматриваемые особенности процессов прямо связаны с технологическими режимами обработки материалов.

Литература

1. Рыбкин В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов. /Соросовский образовательный журнал «Химия» / том 6, № 3, 2000 – 60с.
2. Антипов А.В., Максимов А.И., Титов В.А. Динамическое поведение неравновесной плазмы, реагирующей с полимерами. /Электронная школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ, 1999.

РАЗРАБОТКА ТЕРМОАГРЕССИВОСТОЙКИХ РЕЗИН ДЛЯ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сандалов С. И., Ушмарин Н. Ф., Кольцов Н. И.
ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.И.
Ульянова», Чебоксары, Россия, Sandalov-1963@yandex.ru

К резинотехническим изделиям (РТИ), работающим в скважинах нефтегазодобывающих установок, предъявляются повышенные требования. Так, в связи с переходом на новую технологию глубокого и сверхглубокого бурения возникает необходимость в резинах, стойких к воздействию агрессивных сред (H_2S , CO_2 , HCl , H_2SO_4 , высокосернистая нефть, газоконденсат, многофазный флюид «нефть-газ-вода», метан, поверхностно-активные вещества, ингибиторы коррозии) и повышенным температурам (более 150°C). Одним из путей решения получения резин, способных работать в таких условиях, является использование гидрированных-бутадиеннитрильных каучуков (ГБНК) вместо обычных бутадиен-нитрильных каучуков (БНК, СКН) с использованием ингредиентов, повышающих термоагрессивостойкость изделий. В настоящее время широко используются ГБНК фирмы Lanxess (Therban) и Zeon (Zetpol). Это высоконасыщенные каучуки, в которых содержание остаточных двойных связей может быть меньше 1 %.

Целью данной работы являлось разработка резин для эластичных уплотнительных элементов пакеров, предназначенных для работы в составе пакерно-якорного оборудования. Эти элементы должны герметично разобщать интервалы ствола обсадной колонны и защищать ее от динамического воздействия рабочей среды в процессе проведения различных технологических операций при температурах до 150°C . В качестве основы резин были выбраны ГБНК (Therban 3406 и Zetpol 200L) в комбинации с БНК 40 АМН, выпускаемым ОАО «Красноярский завод СК» (ТУ 38.30313-98). Содержание ГБНК для резин с различной твердостью, варьировался от 70,00 до 90,00 мас. ч. В качестве усиливающих наполнителей использовали низко (П 803) и высоко (Н 220) структурные теухглерода (ТУ). Для улучшения совместимости ГБНК и БНК и диспергации ТУ использовали технологическую добавку Цинколет ВВ-222 (смесь высокомолекулярных алифатических жирных кислот). Известно, что существенное влияние на физико-механические свойства резин оказывает тип вулканизирующей системы. Нами были использованы пероксидные системы вулканизации, состоящие из Перкадокса ВС-FF фирмы Akzo Nodel и соагентов вулканизации, которые обеспечивают высокую скорость вулканизации и хорошие упруго-прочностные

показатели, а также высокую густоту вулканизующей сетки и стойкость резин к воздействию агрессивных сред при повышенных температурах. В качестве соагентов вулканизации были опробованы: дельтаграны ТАС 50 GE F 140 (триаллилцианурат) и NVA 2 70 GE (N, N'-m-фенилендималеинимид), смолы СФ- 012А и СФ-010А, Вулкофаки ТАIC-70 (триаллилизотицианурат). Для защиты от воздействия высоких температур в состав резин вводили антиоксиданты (АО). Были изучены влияние АО различной природы: аминные (Ацетонанил Н, Нафтам-2, Наугард 445, Пермонакс ОДРА), фенольные (Агидол-2, Ирганокс 1010) и их комбинации. Нами также изучалось влияние реакционноспособных олигомеров - олигоэфиракрилатов (ОЭА) на технологические и вулканизационные характеристики резиновых смесей, а также свойства вулканизатов (эластичность, термо- и маслостойкость, упруго-прочностные свойства). В качестве ОЭА применялись линейные низкомолекулярные трифункциональные олигомеры ТГМ-3 (три(оксиэтилен)-λ,ω-диметокрилат) и МГФ-9 (λ,ω- диметакрилат (бисдиэтиленгликольфталат)), которые уменьшают вязкости и улучшают формуемость резиновых смесей. В ходе проведенных исследований установлено улучшение упруго-прочностных свойств резин за счет химического взаимодействия ОЭА с каучуками в присутствии пероксидных систем вулканизации. ОЭА практически не выпотевали из РТИ и способствовали лучшему сохранению их эластических свойств.

Проведенные исследования по определению лучшего сочетания и оптимальной дозировки изученных ингредиентов позволили разработать три типа резин, отвечающих требованиям пакерующих элементов. Их основные характеристики приведены в таблице.

Таблица 1 – Физико-механические свойства резин

Свойства	Тер-70	Тер-80	Тер-90
1	2	3	4
t _s , 170 ⁰ С, сек.	70	65	75
t ₉₀ , 170 ⁰ С, мин.	9,1	8,1	8,4
Условная прочность при растяжении, МПа	19,0	17,8	20,0
Относительное удлинение при разрыве, %	210	140	160
Твердость по Шор А, ед. Шор А	68	81	90
ОДС в воздухе (150 ⁰ Сх24 ч.) при величине сжатия 30%	47,0	50,2	55,0

1	2	3	4
Изменение относительного удл., % / условная прочность в СЖР-1 при 150 ⁰ С в течение 24 ч.	-31,0/- 16,5	00/+12,1	-32,0/+1,6
Изменение массы после воздействия толуола при 23 ⁰ С в течение 96 ч.	92,2	68,1	74,9

Резиновые элементы, изготовленные по разработанной нами технологии и испытанные на герметичность на имитаторе пакера по методике НПФ «Пакер», соответствовали требованиям ТУ 25 39 10-004-2066 65 28-2011 на «Элементы уплотнительные пакеров для эксплуатации, исследования и ремонта скважин» при осевой нагрузке 13 т., давлении жидкости 75 МПа и были герметичны в течение 15 мин. Лучшими эксплуатационными свойствами обладают резины, вулканизованные Перкадоксом BC-FF в присутствии соагентов вулканизации Вулкофака HVA 13 PDM MB-70 и смолы СФ-010А, содержащие Ирганокс 1010 и Наугард 445.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОР-, АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Серова В.Н., Черкасова О.А., Мукменева Н.А., Черезова Е.Н.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия, E-mail: vnserova@rambler.ru*

Среди известных антиоксидантов выделяются фосфорорганические соединения (ФОС), способные обрывать окислительные цепи путем взаимодействия с пероксидными радикалами, а также разрушать гидропероксиды по реакциям, конкурирующим с процессами вырожденного разветвления цепей. К антиоксидантам, действующим по обоим из вышеназванных механизмов, относятся и некоторые серосодержащие органические соединения - тиоспирты, тиоэфиры и т.п.

Под руководством член-корреспондента АН СССР П.А. Кирпичникова накоплен большой и многообещающий материал по синтезу и изучению фосфорорганических соединений (ФОС), как антиоксидантов полиолефинов, ПВХ, каучуков и резин (см., например, работу [1]). На кафедре ТСК также проводятся активные исследования и в области синтеза

арилзамещенных тиомочевины как неокрашивающих стабилизаторов полимеров [2]. Стабилизации же полиметилметакрилата (ПММА) и других метакриловых полимеров с помощью названных соединений большого внимания не уделялось. Вместе с тем эффективные неокрашивающие термо- и светостабилизаторы особенно важны для разработки новых полимерных материалов оптического назначения [3].

В настоящей работе в качестве модификаторов ПММА (потенциальных термо- и светостабилизаторов) из числа соединений, синтезированных на кафедре ТСК, были выбраны следующие: 4,4'-диметил-6,6'-ди-трет-бутил-2,2'-мети-ленбисфениловый эфир фенилфосфористой кислоты, выпускаемый в промышленном масштабе под торговым названием Стафор 11, 2-{2,6,7-триокса-1-фосфабицикло[2,2,2]-октил-4-метокси}-4,5,7,8-(4',5'-диметил-6',3'-ди-третбутилдibenzo)-6Н-1,3,2-диоксафосфоцин (ДОФЦ), а также N-бензоил-N'-циклопентаметилентиомочевина (БЦТМ).

Введение модифицирующих соединений в ПММА осуществлялось на стадии его синтеза – блочной радикальной полимеризации метилметакрилата. Количество вводимых добавок определялось степенью их растворимости в исходных мономере и не превышало 1 мас. %. При этом химического взаимодействия добавок с полимером не наблюдалось.

Изучение оптических свойств образцов контрольного и модифицированного полимера показало, что все модифицирующие соединения в той или иной степени поглощают лучи УФ- и видимой областей спектра, тем самым снижают светопропускание ПММА. При этом роль наиболее эффективного УФ-абсорбера играет добавка БЦТМ.

В результате исследования термо- и фотостарения образцов было установлено, что ФОС - Стафор 11 и ДОФЦ - могут быть эффективны в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции ПММА, а БЦТМ, как ароматическое производное тиомочевины, кроме того, представляет интерес и в качестве светостабилизатора данного полимера.

Литература

1. Кадырова, В.Х. Стабилизирующее действие эфиров пирокатехинфосфористой кислоты / В.Х. Кадырова, П.А. Кирпичников, Н.А. Мукменева и др. // Журнал общей химии. - 1971. - Т. 41. - Вып. 8. - С. 1688-1691.
2. Мукменева, Н.А. Исследование производных 3-бензоилтиомочевины в качестве антиоксидантов для полимеров / Н.А. Мукменева, Е.Н. Черезова, Н.Г. Тузова // Журнал прикладной химии. - 1994. - Т. 67. - Вып. 4. - С. 633-635.
3. Серова, В.Н. Полимерные оптические материалы / В.Н. Серова. - СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 384 с.

СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ АЛКОКСИСИЛАНАМИ

Темникова Н.Е., Русанова С.Н., Стоянов О.В.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, 420015 Россия, г. Казань, ул.К.Маркса, 68,
temnikovaN@yandex.ru*

При смешении сополимеров этилена (СЭВА20, СЭВА27) на вальцах осуществляется химическое взаимодействие с ДАС и АГМ-9. Протекание химической реакции вызвано образованием радикалов, способных вступать в химическое взаимодействие с модификатором, чего не наблюдается в изотермических условиях при диффузионном процессе. Протекание химической реакции под действием термомеханодеструкции подтверждено ИК-спектроскопией. Таким образом, протекание химической реакции приводит к изменению ряда физических, реологических и физико-механических свойств.

Модификация полиолефинов соединениями, способными прививаться к макромолекулам, естественным образом приводит к увеличению молекулярной массы, а, следовательно, влияет на процессы течения растворов полимера. При этом на вид кривой изменения характеристической вязкости растворов существенно оказывает своё влияние природа образующихся при модификации длинноцепочечных разветвлений и сшивок. Анализ полученных результатов показал, что при введении в двойные и тройные сополимеры этилена аминоксодержащих кремнийорганических модификаторов наблюдается монотонное увеличение характеристической вязкости СЭВА (рис 1), за счёт увеличения его молекулярной массы, в результате прививки модификаторов (Аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9), [3-(2-аминоэтиламин)пропил]триметоксисилан (ДАС)) и, возможно, образования силоксановых мостиков между макромолекулами сополимера. При этом наблюдается более резкое увеличение характеристической вязкости при введении АГМ-9, чем при введении диамина (ДАС), что, вероятно, связано с различиями в структуре кремнийорганических аминов.

Как видно из графиков, введение небольших количеств модифицирующих добавок приводит к увеличению вязкости композиций, связанное, возможно с различием конформаций макромолекул СЭВА в растворе четыреххлористого углерода. Дальнейшее увеличение количества вводимого аминосилана приводит к росту характеристической вязкости, связанное с ростом молекулярной массы полимера при его модификации.

Исходя из данных представленных выше, следовало ожидать снижения показателя текучести расплава для систем СЭВА - аминосилан, что и было подтверждено экспериментально. При введении даже небольших количеств модификаторов (до 3% масс) в СЭВА резко снижаются значения ПТР (рис.1). Введение 3% АГМ-9 в СЭВА20 приводит к практически полной потери текучести материала (ПТР <0,2г/мин), а при модификации севилене диамином материал сохраняет способность к переработке во всем исследованном интервале концентраций модификатора. ПТР композиции, содержащей 10% масс ДАС, составляет ≈0,6 г/10мин.

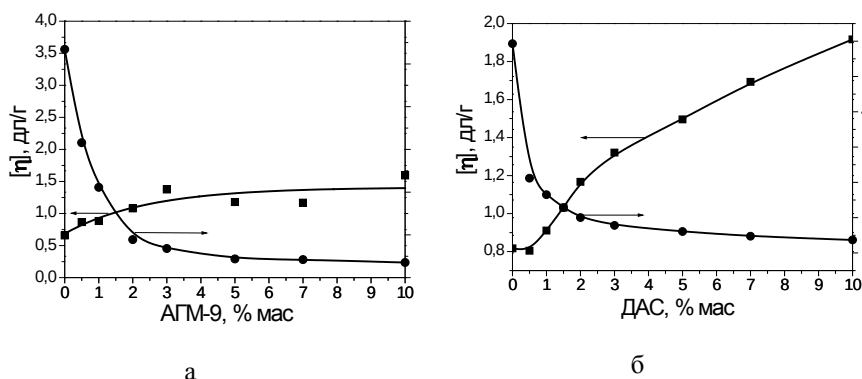


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости и ПТР: а - СЭВА20 – АГМ-9 (ПТР 125°C-2,16кг), б - СЭВА20 – ДАС (ПТР 190°C-5кг)

Важнейшими эксплуатационными показателями материала, определяющими области их применения, являются деформационно-прочностные характеристики, которые, изменяются при изменении химической и надмолекулярной структуры полимеров.

При проведении физико-механических испытаний севилене, модифицированного силанами, было установлено, что при добавлении к СЭВА20 АГМ-9 возрастание прочностных свойств наблюдается во всем интервале концентраций, при добавлении ДАС максимум наблюдается при содержании 7% модификаторов. Таким образом, можно сделать вывод, что введение модификатора ДАС больше указанной концентрации является не эффективным, так как не приводит к росту прочностных свойств.

Так при введении АГМ-9 в СЭВА20 в количестве 7% масс наблюдается увеличение разрушающего напряжения на 47%, а в случае ДАС на 68%.

Зависимость прочности при модификации СЭВА27 АГМ-9 имеет идентичный характер. Прочность возрастает на 25% при содержании АГМ-9 7%. Влияние ДАС на прочность СЭВА27 имеет менее выраженный характер, чем при модификации СЭВА20.

Во всех случаях наблюдается снижение относительного удлинения модифицированного севилен. Снижение относительного удлинения при одновременном росте прочности характерно для систем содержащих длинно- и короткоцепные разветвления либо образующих слабосшитую химическую сетку или сетку физических зацеплений.

Таким образом, в ходе проведенных исследований было установлено, что использование аминоалкоксисиланов в качестве структурирующих агентов для сополимеров этилена позволяет улучшить прочностные показатели модифицированных композиций.

МОДИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА ФОСФОЛИПИДАМИ В РАСТВОРЕ

Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П., Саитбатталова З.А.
ФГБОУ ВПО «КНИТУ», Казань, tsiganovamarina@mail.ru

Модификацию СКИ-3 фосфолипидами проводили в растворе при различных температурах ($50 \div 110$ °С) в среде толуола; оптимальное время реакции устанавливали по изменению содержания двойных связей в каучуке, характеризуемых И.Ч. (рис. 1). Из рис. 1 видно, что в СКИ-3 в процессе модификации происходит снижение И.Ч., причем с увеличением количества фосфолипидного концентрата (ФЛК) содержание двойных связей уменьшается линейно (рис. 2). Нагревание в аналогичных условиях исходного СКИ-3 не привело к изменению И.Ч. (рис. 1; кривая 1).

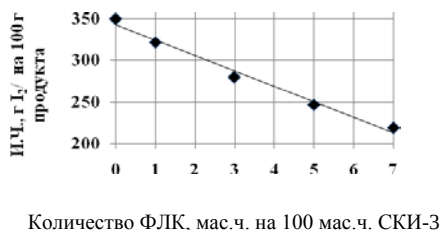
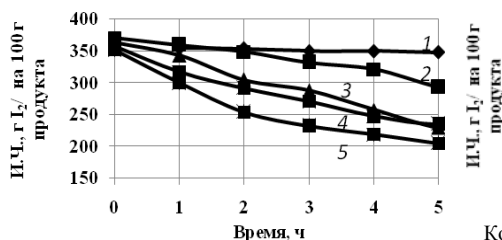


Рисунок 1 – Зависимость изменения йодного числа (И.Ч.) в процессе модификации СКИ-3 ФЛК (90 °С, толуол) от количества модификатора (мас.ч. ФЛК на 100 мас.ч. каучука): 1 - без модификатора; 2 - 1; 3 - 3; 4 - 5; 5 - 7

Рисунок 2 – Зависимость изменения йодного числа (И.Ч.) в процессе модификации СКИ-3 от количества ФЛК (90 °С, толуол, 4,5 ч)

Данные ЯМР¹H-спектроскопии подтвердили уменьшение количества двойных связей в полиизопрене в процессе модификации (табл. 1).

Таблица 1 - Данные ЯМР¹H-спектроскопии исходного и модифицированного СКИ-3

Сигнал, м.д.	Интегральная интенсивность, %			
	СКИ-3 исходный	СКИ-3, модифицированный 3 мас.ч. ФЛК (90 °С; толуол)		
		60 мин.	120 мин.	270 мин.
5,1-5,4 (>C=CH-)	24,85	24,49	22,28	20,72
2-2,5 (-CH ₂ -)	75,14	75,50	77,72	79,28

Методом элементного анализа установлено, что содержание фосфора в модифицированном СКИ (3 мас.ч. ФЛК на 100 мас.ч. каучука) составляет 0,011 % мас., что практически совпадает с расчетным значением – 0,010 % мас.

Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что взаимодействие фосфолипидов с СКИ происходит по кратным связям.

Работа выполнялась в рамках ФЦП «Научные и научно – педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013, ГК 16.740.11.0475.

АКТИВНОСТЬ ОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В РЕАКЦИЯХ С ОЗОНОМ

Ярулина *Г.Р., Земский Д.Н.

*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО
«КНИТУ», г. Нижнекамск, РФ, YarulinaGR@mail.ru*

Действие озона даже в незначительной концентрации может ухудшить эксплуатационные свойства полимерных изделий. Также важным является тот факт, что если при этом полимер находится в растянутом состоянии, то на поверхности его возникают трещины, разрастание которых может привести к разрыву полимерного материала [1]. Разрушительное действие озона, вызывающее изменение свойств полимера во времени принято называть процессом старения. Старение можно частично или полностью предотвратить стабилизацией полимеров [2]. Наиболее распространенный метод стабилизации полимеров это введение специальных добавок, способных реагировать с озоном быстрее, чем двойная связь полимерного изделия. Соответственно скорость реакции стабилизаторов с озоном должна быть на порядок больше, чем у двойной связи.

В работе рассмотрен вопрос о реакционной способности исследуемых образцов стабилизаторов с озоном. В качестве исследуемых образцов были приняты известные промышленные противостарители Santoflex 6PPD (N-1,3-диметилбутил- N'-фенил-п-фенилендиамин), Новантокс – 8ПФДА (N-2этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамин), а также опытные стабилизаторы: МОПА (N-монооксипропилированный анилин), ДОПА (N,N'-диоксипропилированный анилин).

Исследования проводились с использованием вискозиметрической установки. В качестве модели был выбран полиизопреновый каучук (СКИ-3). Реакция озонирования проводилась в реакторе барбатажного типа, при температуре в пределах 20-25⁰С. Концентрацию озона поддерживали на уровне $6,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

В работе проведены исследования по определению эффективных констант скоростей реакции озона с опытными соединениями.

Значения констант скоростей взаимодействия опытных противостарителей с озоном представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения констант скоростей взаимодействия опытных стабилизаторов с озоном

Наименование	Эффективная константа скорости, $k_{эфф}$
Двойная связь	$4 \cdot 10^5$
Santoflex 6PPD	$2,1 \cdot 10^7$
Новантокс – 8ПФДА	$2,3 \cdot 10^7$
МОПА	$2,1 \cdot 10^6$
ДОПА	$3,7 \cdot 10^6$

По табличным данным можно наблюдать, что наиболее реакционно-способным стабилизатором является Новантокс – 8ПФДА. Опытные образцы противостарителей в целом не уступают значениям констант скоростей промышленным стабилизаторам. Это свидетельствует о том, что исследуемые N-монооксипропилированный анилин и N,N'-диоксипропилированный анилин могут быть использованы взамен импортных промышленных аналогов (Santoflex 6PPD и Новантокс - 8ПФДА).

1. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шертнов В.А. Химия эластомеров. – М.: Химия, 1981. – 372 с.

2. Пиотровский, К.Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов / К.Б. Пиотровский, З.Н. Тарасова. – М.: Химия, 1980. – 264 с.

ТЕПЛОСТОЙКАЯ РЕЗИНА

Яруткина А.В., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.

*Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова
Чебоксары, Россия, Ac9_ya@mail.ru*

В настоящее время для нефтедобывающей промышленности требуются резино-технические изделия (РТИ), сохраняющие высокие физико-механические и динамические показатели при длительной эксплуатации в контакте с агрессивными средами при высоких температурах. Для этих целей в большинстве случаев применяются РТИ на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК), которые эксплуатируются в среде нефти, газоконденсата, природного газа, многофазного флюида «нефть-газ-вода», бурового раствора и ингибитора коррозии при

температурах до 100°C. Однако, в связи с освоением глубоких месторождений нефти, резины, используемые для изготовления пакерующих элементов буровых установок, должны выдерживать температуру до 150°C. Эта проблема может быть решена путем изменения составов используемых в настоящее время резин с применением различных модифицирующих добавок и специальных каучуков. Известно [1-3], что резины на основе гидрированных БНК эксплуатируются в широком диапазоне температур в агрессивных средах. По сравнению с обычными БНК гидрированные БНК (ГБНК) обладает высокой теплостойкостью (более 150°C) и высокой озоностойкостью, что особенно важно для изделий, работающих при повышенной температуре в агрессивных средах. В связи с этим нами изучена возможность повышения теплостойкости резины на основе БНКС-40 АМН с использованием добавок гидрированного каучука фирмы LANXESS (содержание нитрила акриловой кислоты 34% и остаточная непредельность 1%). Для вулканизации применяли вулканизирующую систему, включающую перкадокс ВС-FF и соагент пероксидной вулканизации триаллилизоцианурат (ТАИЦ). Резиновую смесь готовили путем смешения комбинации каучуков с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 в течение 40 мин. Готовую резиновую смесь выдерживали при комнатной температуре не менее 24 часов, после чего вулканизовали в гидравлическом прессе при 170°C в течение 20 мин. Для оценки свойств резин определяли вулканизационные параметры на реометре фирмы «Monsanto». Из результатов исследований следует, что при частичной и полной замене БНКС-40 АМН на ГБНК, максимальная и минимальная вязкости резиновой смеси практически не изменяются, времена начала и окончания подвулканизации увеличиваются, а величина скорости подвулканизации уменьшается по сравнению с базовым вариантом, что позволяет увеличить безопасное время переработки исследуемой резины. Физико-механические характеристики резин определяли по стандартным методикам. Результаты исследования физико-механических свойств вулканизатов показали, что при введении гидрированного каучука увеличиваются показатели относительного удлинения, предела прочности при разрыве, сопротивления раздиру и уменьшаются значения ОДС при 30% сжатии. В дальнейшем проводились исследования физико-механических свойств вулканизатов после их выдержки в СЖР-3 при 150°C в течение 24 часов. Полученные данные показывают, что введение гидрированного каучука приводит к повышению стойкости резины к воздействию агрессивных сред. Из термограмм, полученных на установке для дифференциального термического анализа «Thermoscan-2», следует, что температура деструкция резины на основе БНКС-40 АМН и

гидрированного каучука достигает 360. Проведенные исследования показали, что наилучший комплекс свойств вулканизатов на основе ГБНК, содержащий 1% непредельности, достигается при соотношении с ГБНК:БНК=70:30. При этом образуется сетка прочных -С-С- связей, которая обеспечивает прочностные свойства, соответствующие ТУ на изделия, работающих в агрессивных средах (H_2S , CO_2 , нефти, повышенные и пониженные температуры), низкий уровень накопления ОДС и хорошие эластические свойства.

Таким образом, результаты исследования показали повышение теплостойкости и физико-механических свойств резины на основе БНКС-40 АМН за счет применения добавок гидрированного каучука. Полученная резиновая смесь может быть использована для изготовления уплотнительных элементов нефтедобывающих установок, работающих в условиях повышенных температур и контакта с нефтью, пластовыми водами, природным газом, газоконденсатом и многофазным флюидом.

Литература

1. Коровина Ю.В., Щербина Е.И., Долинская Р.М., Лейзеронк М.Е. Особенности серной вулканизации гидрированного бутадиен-нитрильного каучука // Каучук и резина. 2006. №2. С. 6 - 9.
2. Коровина Ю.В., Щербина Е.И., Долинская Р.М., Лейзеронк М.Е. Пероксидная вулканизация гидрированного бутадиен-нитрильного каучука // Каучук и резина. 2007. №1. С. 4-7.
3. Коротких Н.И., Клочков В.И., Красовский В.Н. Перспективы использования гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков для изготовления статоров винтовых забойных двигателей и винтовых насосов в термостойком исполнении // Каучук и резина. 2005. №2. С. 48-49.

Секция 2

Биополимеры

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОПОЛИМЕРОВ ПЕКТИНА И АРАБИНОГАЛАКТАНА С ПРОИЗВОДНЫМИ УРАЦИЛА

Борисова* Н.С., Зимин Ю.С.

ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа,
Россия, NSGuskova@rambler.ru

В настоящее время уделяется большое внимание созданию медицинских препаратов пролонгированного действия путем иммобилизации физиологически активных веществ на полимерной матрице. В качестве матрицы-носителя перспективно использовать природные биополимеры: яблочный пектин и арабиногалактан. Однако большая молекулярная масса полисахаридов может затруднять диффузию лекарства через мембранные барьеры в организме человека. Для решения данной проблемы предлагается использовать озонированное окисление, позволяющее получать модифицированные пектин и арабиногалактан с меньшей молекулярной массой и большей комплексообразующей способностью за счет дополнительных функциональных групп. В свою очередь, использование в качестве окислителя озон-кислородной смеси позволит избежать дополнительной очистки реакционной среды.

Исследования проводили в водной среде при температуре 60-90°C и скорости барботажа озон-кислородной смеси 5.8-6.8 л/час. За ходом окислительного процесса следили по изменению концентрации карбоксильных (-COOH) групп в растворе. Так как COOH-группы накапливаются с убывающей во времени скоростью, в качестве количественной характеристики процесса использовали максимальную скорость их накопления (V_{COOH}).

Установлено, что с повышением температуры максимальная скорость накопления карбоксильных групп в обоих полисахаридах возрастает. Найдено, что температурная зависимость V_{COOH} в биополимерах описывается следующими уравнениями Аррениуса:

$$\lg V_{\text{COOH}} = (3 \pm 1) - (44 \pm 8)/\Theta \quad (\text{яблочный пектин}),$$

$$\lg V_{\text{COOH}} = (-2 \pm 1) - (13 \pm 4)/\Theta \quad (\text{арабиногалактан}),$$

$$\text{где } \Theta = 2.303 RT \text{ кДж/моль.}$$

Рост V_{COOH} также наблюдался при увеличении скорости подачи озон-кислородной смеси. Экспериментально установлено, что преобладающая часть COOH-групп находится в высокомолекулярной фракции, выделенной из водного раствора путем добавления ацетона.

Показано, что наряду с окислением пектина и арабиногалактана происходит деструкция их макромолекул, о чем свидетельствует

изменение характеристической вязкости растворов биополимеров. Было изучено влияние температуры и скорости барботажа озон-кислородной смеси на степень деструкции пектина.

На следующем этапе работы было исследовано комплексообразование окисленных биополимеров с урацилом и его производными, обладающими широким спектром биологической активности (иммунотропной, противовоспалительной, антирадикальной, противовирусной и др.).

Комплексообразование окисленных пектина и арабиногалактана с урацилами изучали в водной среде, как при комнатной температуре, так и при нагревании. Показано, что в условиях эксперимента урацил и его производные (5-фторурацил, 6-метилурацил, 5-амино-6-метилурацил, 5-бром-6-метилурацил, 5-гидрокси-6-метилурацил, 5-нитро-6-метилурацил) находятся в дикето-форме.

Согласно литературным данным в УФ-спектре урацилов имеются две полосы поглощения в областях 200-220 и 255-275 нм. Методом ультрафиолетовой спектроскопии было установлено, что добавление окисленных биополимеров к водным растворам урацилов приводит к гипсохромным сдвигам максимумов поглощения и увеличению интенсивностей пиков полос поглощения, которые свидетельствуют об образовании комплексов.

Состав комплексных соединений определяли методами изомольных серий и мольных отношений. Во всех случаях их состав оказался равным 1:1, т.е. на одну карбоксильную группу модифицированного полисахарида (пектина или арабиногалактана) приходится одна молекула урацила или его производного. Были оценены константы устойчивости комплексов, образованных урацилами и окисленными биополимерами. Установлено, что электронодонорные заместители в пятом положении молекулы 6-метилурацила способствуют увеличению устойчивости образующихся соединений.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования модифицированных полисахаридов (пектина и арабиногалактана) в качестве матриц для направленного транспорта лекарственных и биологически активных веществ.

Работа выполнена при поддержке проекта № 3.1151.2011, исполняемого в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ, и ГНТП РБ «Химические технологии и новые материалы для инновационного развития экономики Республики Башкортостан».

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НАТУРАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

Ванюкова* Е.А., Гребенщикова* М.М., Абдуллин* И.Ш.

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Казанский национальный
исследовательский университет»*

Казань, Россия, grebenshikova.marina@yandex.ru

Натуральная кожа является полимером природного происхождения, а составляющий ее основу коллаген – это основной структурный белок межклеточного матрикса. Регулирование свойств натуральной кожи, т.е. придание ей гидрофильных, гидрофобных характеристик, повышение температуры сваривания, увеличение прочностных свойств – является актуальной задачей. Для изменения свойств кожевенного материала применяются различные методы модификации, в том числе, электрофизические методы, такие как воздействие плазмой газового разряда и т.д. Преимущество данных методов заключается в том, что они практически не приводят к изменениям химического состава материала, в то же время могут существенно модифицировать структуру и физико-механические свойства [1].

Перспективным методом для модификации кожевенных материалов является использование низкотемпературной плазмы. Установлено влияние ВЧЕ плазменного разряда на физико-механические и гигиенические свойства натуральных материалов. Оптимальный режим для повышения показателей гидрофильности натуральной кожи экспериментально установлен и представлен в таблице 1. Исследование проводилось на коже хромового дубления по ГОСТ 3674-74.

Таблица 1 – Параметры плазменной ВЧ обработки, повышающей показатель гидрофильности натуральной кожи

Плазмо- бразу- ющий газ	Мощность, Wp, кВт	Расход газа, G, г/с	Давление, P, Па	Время, τ, мин	Частота, f, МГц
Аргон	4,5	0,06	13,3	3	13,56

Исследованиями установлено увеличение показателей гигроскопичности, влагоотдачи, пористости, уменьшение времени впитывания капли поверхностью, по сравнению с образцами, не прошедшими обработку в ВЧЕ -разряде пониженного давления.

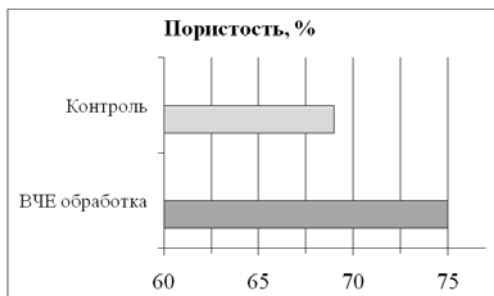


Рис. 1. Влияние плазменной обработки на показатель пористости натуральной кожи

Известно, что количество пор в коже, их размеры и расположение существенным образом влияют на такие свойства

материала, как объем воды поглощенной материалом до полного его впитывания, гигроскопичность, влагоотдачу. При воздействии неравновесной низкотемпературной плазмы, в гидрофильном режиме происходит увеличение объема воды поглощенного материалом вследствие увеличения объема пор и пористости материала. Показатели объема пор и пористости находятся в прямо пропорциональной зависимости друг от друга, так как увеличение пористости приводит к неизбежному увеличению объема пор материала.

Установлено [2], что плазменная обработка приводит к увеличению прочностных характеристик, таких как предел прочности при растяжении - на 10-15%, относительного удлинения на 5 – 10%. Это происходит за счет изменения структуры дермы, упрочнения межпучковых связей.

Для установления влияния плазменной обработки на химический состав кожевенного материала, определяли нормируемые показатели – массовую долю в процентах: влаги, оксида хрома, веществ, экстрагируемых органическими растворителями. Установлено, что данные показатели находятся в пределах нормы.

Таким образом, на основании полученных данных, можно сделать вывод об эффективности использования высокочастотной емкостной плазменной обработки при модификации натуральной кожи.

Литература

1. Фахрутдинова Г.Р. Технологии отделки хромовых кож для верха обуви с применением плазменной обработки / Г.Р. Фахрутдинова // дисс.канд.техн.наук. – Казань. – 2005. – 22 с.
2. Гребенщикова М.М. Технология получения кожевенного материала для изделий протезно-ортопедического назначения с биологически совместимыми свойствами/ М.М. Гребенщикова, И.Ш. Абдуллин, Р.А. Кайдриков, Э.Б. Гатина // Вестник Казанского технологического университета. – 2012.- №3 – С.101-103.

РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ В САМООРГАНИЗАЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ С ОЛИГОНУКЛЕОТИДОМ В РЯДУ ПИРИМИДИНСОДЕРЖАЩИХ АМФИФИЛОВ

Габдрахманов * ** Д.Р., Воронин ** М.А., Семенов * В.Э., Гиниятуллин * Р.Х.,
Резник * В.С., Зуев *** Ю.Ф., Захарова * ** Л.Я., Коновалов ** А.И.

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

** *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,
Казань, Россия*

*** *Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН,
Казань, Россия, E-mail: dingab@iopc.ru*

С помощью современного комплекса физико-химических методов (тензиометрия, кондуктометрия, рН-метрия, динамическое рассеяние света, спектрофлуориметрия) проведено систематическое исследование самоорганизации пиримидинсодержащих амфифилов. Оценена их комплексообразующая способность с синтетическим двухцепочечным олигонуклеотидом с десятью нуклеотидными звеньями в каждой цепочке. Проведен анализ влияния спейсерного фрагмента, гидрофобности молекулы и природы головной группы на агрегирующую способность. Для ПАВ данного ряда определены величины критических концентраций мицеллообразования в водных растворах. В случаях большинства пиримидинсодержащих ПАВ установлены более низкие пороги агрегации (в среднем в 5-6 раз) и более высокое связывание с олигонуклеотидом (до 70 %) по сравнению с их аналогами без пиримидинового фрагмента (около 60 %). Выявлено, что во взаимодействие ПАВ с олигонуклеотидом вносят вклад как электростатические взаимодействия, так и гидрофобный эффект.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00365) и гранта Президента России МК-6711-2012-3.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ХИТОЗАНА НА САМООРГАНИЗАЦИЮ С АНИОННЫМ ПАВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Зинурова О.А., Шилова С.В, Третьякова А.Я., Куликов С.В.,
Барабанов В.П.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г. Казань, Россия, desyt00@mail.ru*

Ассоциативные взаимодействия в растворах полимеров и ПАВ являются классическим примером самоорганизации, приводящей к формированию высокоорганизованных надмолекулярных структур – полимер-коллоидных комплексов (ПКК). Особый интерес представляют комплексы на основе полиэлектролитов природного происхождения, в частности производного хитина – хитозана. Это обусловлено комплексом уникальных свойств, присущих данному полисахариду – способности к биодеструкции, гипоаллергенности, совместимости с тканями живых организмов, высокой хелато- и комплексообразующей способности. В связи с перспективой практического применения хитозана и ПКК на его основе в косметической, медицинской, пищевой и агробιοлогической отраслях постоянно расширяются исследования, направленные на установление взаимосвязи физико-химических параметров полимера (молекулярной массы, молекулярно-массового распределения) и его свойств.

В настоящей работе изучено влияние молекулярной массы хитозана на формирование ПКК с анионным ПАВ – додецилсульфатом натрия (ДСН) в водных средах. В качестве объектов исследования использовали три образца хитозана (Центр «Биоинженерия» РАН, г. Москва) различной молекулярной массы ($M_w = 9.7 \cdot 10^3$, $15.0 \cdot 10^3$ и $20.0 \cdot 10^3$) и степенью деацетилирования 92 мол. %. Относительное содержание ПАВ и полиэлектролита в растворе (Z) выражали в виде отношения молярной концентрации ионов ПАВ к концентрации ионогенных звеньев полиэлектролита: $Z = c_{\text{ДСН}}/c_x$. Основным методом исследования являлся метод потенциометрического титрования с использованием ион-селективных электродов, позволяющий определять равновесную концентрацию додецилсульфат-ионов. Связывание ДСН образцами хитозана оценивали по степени связывания θ , устойчивость ПКК – по величинам константы диссоциации K_d , кооперативность связывания характеризовали параметром кооперативности U .

Полученные изотермы связывания додецилсульфат-ионов для всех трех образцов хитозана имеют S-образную форму, характерную для кооперативного связывания. Критическая концентрация ассоциации (ККА)

ДСН, отвечающая началу кооперативного связывания ПАВ полиэлектролитом, ниже ККМ индивидуального ДСН. Показано, что с увеличением молекулярной массы хитозана ККА ДСН уменьшается, что свидетельствует об усилении электростатического связывания ПАВ полиэлектролитом. С ростом молекулярной массы хитозана насыщение микрообъема макромолекул ($\alpha_{\max}$) достигается при больших значениях степени связывания. Устойчивость комплексов и параметр кооперативности с ростом молекулярной массы полимерных образцов увеличиваются и достигают своего максимума для полиэлектролита с $M_w = 20.0 \cdot 10^3$.

Таким образом, увеличение молекулярной массы хитозана способствует образованию устойчивых полимер-коллоидных комплексов при более низких концентрациях ПАВ. Выявленные в работе закономерности открывают возможности управления процессами образования и разрушения самоорганизующихся систем полиэлектролит–ПАВ путем изменения молекулярной массы полимера.

ИЗУЧЕНИЕ МОДИФИКАЦИИ ЛИГНИНА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ

Хитрин С.В., Метелева Д.С., Шмакова О.А., Коновалова А.В., Бажина А.С.
*ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет», г.Киров, Россия,
d.s.metelyova@live.ru*

Лигнин (Л), как составная часть древесины, наиболее трудноутилизируемый отход, который образуется при ее химической переработке на целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятиях. С другой стороны, он потенциальный сырьевой ресурс для многих стран [1]. Переработка древесины, наиболее массового возобновляемого ресурса органических материалов, постоянно увеличивается. Ежегодно по всему миру образуется около 70 млн. т технического Л и лишь 2% используется, остальные тонны захораниваются или сжигаются. Лигнинсодержащие соединения могут служить источником образования токсичных и мутагенных веществ. В этих условиях рациональное использование древесных отходов приобретает наиболее актуальное значение.

Целью работы являлось изучение возможности направленной модификации гидролизного Л (ГЛ) Кировского Биохимического завода для получения востребованных продуктов - сорбентов.

Основными направлениями модификации потенциально являются следующие методы:

1. Физико-механическая обработка
2. Термическая обработка (карбонизация и графитизация).
3. Электрохимическая обработка
4. Обработка ультразвуком и комбинированные методы
5. Химические методы:
 - 5.1 галоидирование
 - 5.2 Окисление под действием нитробензола и других реагентов
 - 5.3 аминирование
 - 5.4 фосфорилирование
 - 5.5 кремнийорганическая модификация
 - 5.6 этерификация Л.

В данной работе исследовалась модификация посредством термообработки, аминирования активированных по ранее разработанной методике ГЛ [2] , карбоксиметилирования активированных таким же образом ГЛ, фторирования термообработанных образцов, а также конденсацией с формальдегидом.

Различные виды активации и модификации лигнинов позволяют эффективно изменять их сорбционные свойства. Так специальная поэтапная щелочная активация, сопровождающаяся физической переработкой позволяет увеличить сорбционную способность по метиленовому синему в 6 раз. Карбоксиметилирование ещё более способствует этому. Адсорбционная способность по тяжелым металлам более всего увеличивается при щелочной активации. Способность препаратов Л к клатрированию на примере включения йода может увеличиваться после предложенной активации и карбоксиметилирования и более существенно после аминирования этаноламином. Преимущества модификации могут привести к повышению адсорбции препаратов лигнина по желатину.

Фторирование термообработанных препаратов позволяет получать сорбенты, превосходящие исходные лигнина по сорбционной способности в разы. Например, по метиленовой сини, и в то же время на порядки более химически и термически стойкие.

Результатом сшивки в результате конденсации с формальдегидом препаратов лигнина различного типа модифицирование обычно приводит к росту адсорбционной способности ,особенно по МС и желатину, и позволяет регулировать уровень сорбционных свойств степенью конденсации.

Литература

1 Хитрин К.С. , Фукс С.Л., Хитрин С.В., Казиевков С.А. Направления и методы утилизации лигнинов // Журнал Российского химического общества. 2011. Т.55. №1, С.38-44.

2 Хитрин К.С., Метелева Д.С., Хитрин С.В. Исследование процессов сорбции лигнинами. // В мире научных открытий. 2010. №6.1 (12), С.305-307.

МИКРОБНЫЕ ЭКЗОПОЛИМЕРЫ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Сироткин А.С.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, Российская Федерация,
E-mail: asirotkin@mail333.com

В процессе собственного роста и развития микроорганизмы синтезируют внеклеточные полимерные вещества, природа и свойства которых обуславливает их функции в окружающей природной и техногенной среде.

Так, некоторые экзополисахариды и белки выполняют функцию адгезива, как, например, биссус - белковый продукт съедобных мидий (*Mytilus edulis*) и других моллюсков, сохраняющий многолетнюю твердость в морской воде. Его получают с использованием генно-инженерных штаммов *E. coli* и дрожжей. Этот биоклей находит применение в современной зубоврачебной практике.

Благодаря экзополимерам, микроорганизмы иммобилизуются на различных поверхностях, а также на поверхностях других клеток с образованием так называемых биообрастаний или *биопленок*. Биопленки являются способом существования 95-99% микроорганизмов в природных

экосистемах.

Внеклеточные полимерные вещества формируют полимерный высокогидратизированный матрикс биопленки, в состав которого входят полисахариды, белки, глико- и фосфолипиды, липополисахариды, нуклеиновые кислоты.



Рис. 1. «Грибовидная» модель биопленки

«Грибовидная» модель биопленки, пронизанной водными каналами, представлена на рис. 1. Благодаря такой структуре, обусловленной экзополимерными компонентами в составе биопленки, микроорганизмы удерживаются на поверхности, в большей степени защищены от токсичных веществ и высыхания.

Отдельный интерес в составе внеклеточных полимеров представляют микробные экзоферменты – специфические белки, выделяемые микроорганизмами и катализирующие биodeградацию полимерного субстрата в окружающей среде с образованием веществ с меньшей молекулярной массой, доступных для транспорта в клетку и их дальнейшего использования для роста и энергообмена. Так, например, обеспечивается рост плесневых грибов на соломе. Механизм ферментативного гидролиза целлюлозы как основного компонента соломы с образованием глюкозы представлен на рис. 2 [Teeri T., 1997].

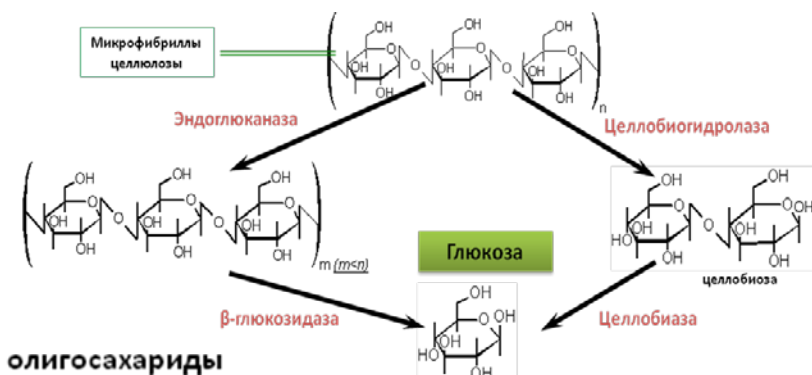


Рис. 2. Схема ферментативного гидролиза целлюлозы

Для гидролиза целлюлозы микроорганизмы выделяют комплекс ферментов, катализирующих разрушение различных химических связей в исходном полимере и промежуточных продуктах.

На основе продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, культивируемых на отходах пищевой и перерабатывающей отраслей промышленности, актуальным является разработка экологически безопасных биологических связующих. Биоадгезивы на основе бактериальных полисахаридов используются при получении деградируемой тары, композитных материалов из лигноцеллюлозного сырья, для склеивания различных материалов [Ревин В.В. и соавт., 2012]. Проводятся исследования в области изучения ксантана, декстрана и бактериальной целлюлозы [Ревин В.В. и соавт., 2012]. Для создания

высокоэффективных технологий планируется дальнейшая оптимизация условий культивирования продуцентов с целью увеличения выхода полисахаридов и снижения себестоимости продукта.

Таким образом, с точки зрения эволюционного развития живой материи экзополимеры, синтезируемые микроорганизмами в процессе жизнедеятельности, несут важнейшую функциональную нагрузку в окружающей природной среде.

С другой стороны, чрезвычайно перспективным является использование микробных экзополимеров в пищевой отрасли промышленности, биотехнологии, фармацевтике, нефтедобыче, а также в ряде производств, связанных с переработкой сырьевых ресурсов и отходов производств для получения конструкционных и/или биodeградируемых полимерных материалов.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЛИГНИНАМИ

Хитрин К.С.*, Хитрин С.В.***, Метелева Д.С.**

* ЗАО «Канонфарма продакшн»,

*** ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет»,
г. Киров, Россия, d.s.metelyova@live.ru

Гидролизный лигнин (ГЛ) Кировского биохимического завода, предварительно активировали различными методами, например, обрабатывали щелочью [1] и аммиаком (ГЛА).

Для повышения ингибирующей способности ГЛ по отношению к окислительной деструкции в полимерах осуществлено его фосфорилирование.

Эксперименты показали, что оптимальным является фосфорилирование под действием трифенилфосфита (ТФФ) и диизопропилфосфита (ДИФ). Прямое взаимодействие с треххлористым фосфором (ТХФ) при 110-170°C за 1-3 часов приводит к получению продуктов с высокими степенями фосфорилирования, но в этом случае отмечается введение хлора в состав продуктов. Кроме того, усиливаются процессы конденсации ГЛ с формированием более сшитой структуры, что приводит к снижению совместимости с полимерами. Оптимальные условия проведения реакций в наиболее мягких условиях представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики фосфитов на основе ГЛА.

Соединение	Условия проведения реакций				Р, %	Е, мгКОН/г
	Реагент	Мольные соотношения	Продолжительность, ч.	Т, °С		
I	ТФФ	1:2	5	150	3,27	158
II	ТФФ	1:2(ДМФА)	2	130	5,17	285
III	ДИФ	1:3	10	85	3,51	179

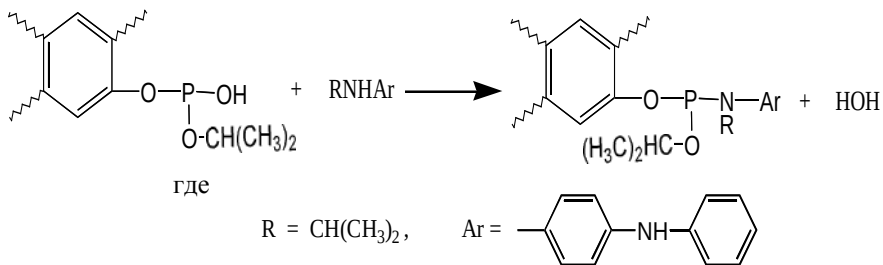
На ИК-спектрах продуктов фосфорилирования ГЛ имеются полосы поглощения при 1217 см^{-1} , $873\text{--}887\text{ см}^{-1}$, 779 см^{-1} , 728 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям алкил- и арилфосфитных групп PO-C и P-OC , в результате фосфорилирования лигнинов в основном по фенольным группам.

Амидирование олигофосфитов на основе ГЛА, гладко протекает в условиях, описанных в таблице 2:

Таблица 2 – Олигоамидофосфиты из природного фенольного сырья

Соединение	Т _{синтеза} , °С (исходный продукт, амин)	Время, ч	Р, %	N, %
IV	150 (I, p-фенилендиамин)	6	3,02	4,10
V	160 (II, o-толуидин)	5	4,83	2,43
VI	170 (III, N-изопропил-N'-фенил-p-фенилендиамин)	7	2,71	3,27

Л, фосфорилированные под действием ТФФ (продукты I и II), также амидируются по феноксильным группам, так как отгоняется в основном фенол. В то же время заметных количеств изопропилового спирта в отгонке при амидировании ГЛ, фосфорилированного под действием ДИФ (продукт III) по данным ГХ-МС не обнаружено. Это свидетельствует о протекании реакции с N-изопропил- N'-фенил-p-фенилендиамином в соответствии со схемой:



С целью изучения действия синтезированных нами продуктов в качестве стабилизаторов эластомерных композиций были проведены

исследования по изменению физико-механических свойств наполненных вулканизатов на основе СКИ-3, полученных в оптимуме вулканизации. По прочности в процессе старения вулканизаты с исследуемыми продуктами показывают коэффициенты старения до двух раз ниже, по сравнению с промышленными.

В целом наилучший стабилизирующий эффект достигается при введении в состав резиновых смесей лигноамидофосфитов в дозировке 0,5-2 м.ч. на 100м.ч., причем с увеличением дозировки опытных продуктов показатели термостабильности увеличиваются. Все олигоамидофосфиты превосходят по эффективности лучшие противостарители аминного и фенольного типа даже в меньших дозировках. Более высокие показатели вулканизатов на основе опытных продуктов можно объяснить присоединением молекул полифункционального олигоамидофосфита к радикалам полимера, образующимся во время окисления, приводит к образованию привитого полифункционального антиоксиданта, равномерно и фиксированно распределенного по полимерной матрице.

В целом проведенные испытания позволяют считать, что опытные олигоамидофосфиты проявили себя как эффективные стабилизаторы термоокислительной деструкции резин на основе СКИ-3, не снижающие комплекса физико-механических показателей вулканизатов эластомерных композиций.

Литература:

1. Хитрин К.С., Метелева Д.С., Хитрин С.В. Исследование процессов сорбции лигнинами. // В мире научных открытий. 2010. №6.1 (12). С.30.

ПРИМЕНЕНИЕ СМАЗОК ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДПК

И.З. Файзуллин, И.Н. Мусин, С.И. Вольфсон.
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

В работе исследовано влияние ввода смазок различных производителей на физико-механические свойства древесно-полимерных композитов (ДПК). Оценено влияние смазок на физико – механические свойства ДПК и их реологические характеристики.

Технологические добавки, в частности смазки, находят все более широкое применение в производстве древесно-полимерных композитов (ДПК). Они повышают производительность, улучшают качество поверхности ДПК, способствуют диспергированию древесной муки и

обеспечивают лучшую текучесть расплава. Их введение увеличивает прочность при изгибе и жесткость древесно-полимерных композитов, а так же модуль упругости. Кроме того, они улучшают такой важный показатель, как стабильность геометрических размеров. Смазка предупреждает разрывы на кромках ДПК профилей.

Смазочные и технологические добавки снижают трение в процессе переработки в экструдере, улучшают качество поверхности, физические характеристики ДПК и повышают производительность оборудования. Различают внешние и внутренние смазки. Внешние смазки уменьшают трение композиции на рабочих поверхностях экструдера и фильеры, внутренние - уменьшают трение частиц композиции друг об друга. Интерес производителей ДПК к ним непрерывно растет, поскольку они позволяют достичь более эффективного использования оборудования при сохранении комплекса свойств композитов.

В производстве ДПК используются стандартные смазочные материалы для полиолефинов и ПВХ, такие как этилен-бис-стеарамиды, стеараты цинка, парафиновые воски и оксидизированный полиэтилен. В данной работе было оценено влияние добавок на производительность, физико – механические свойства и внешний вид композиций. В качестве добавок использовались промышленные продукты ведущих компаний: FX-5911 производства 3М (США) – смазка на основе фторполимера, Baerolub W 93125 производства Baerlocher – смазка, основанная на стеаратах кальция и цинка, TPW 113 производства Structol - кислые жирные эфиры [1,2,3]. Данные добавки по заявлениям производителей позволяют получать материалы с улучшенными свойствами.

Для оценки эффективности введения добавок были проведены реологические и физико-механические испытания композиций (оценка предела прочности при разрыве, относительное удлинение при разрыве, модуль упругости, изменение вязкости расплава). Полученные результаты позволяют практически рекомендовать добавки для производства ДПК.

Литература

1. http://catalogue.3m.eu/en_EU/eu-Dyneon/3M™_Dynamar™_Specialty_Additive/3M™_Dynamar™_Polymer_Processing_Additive/Dynamar™~Polymer_Processing_Additive~FX_5911/Polymer_Processing_Additive~FX_5911
2. <http://www.baerlocher-usa.com/en/home/applications/plastics/wood-plastic-composites/>
3. <http://www.struktol.com/pdfs/TD%20TPW113.pdf>

Секция 3

Синтез, свойства, переработка и
применение полимеров

РАЗРАБОТКА ЦИКЛИЧЕСКИ СТОЙКОГО ТЕРМОАКТИВНОГО ПОЛИУРЕТАНА

Аликин В.Н., Косажихин Д.В., Шакуля Б.А., Шергина Г.В.

*ФКП «Пермский пороховой завод»
г. Пермь, Россия, e-mail: vnalikin@mail.ru*

В настоящее время, несмотря на сложности с производством исходных компонентов в стране (1), термоактивный (литьевой) полиуретан в виде различных конструкций востребован в различных отраслях реального сектора экономики. Это, прежде всего облицовки валов и роликов, приводные ремни, эластичный прессинструмент для штамповки и т.п. Все это обусловлено уникальными свойствами полиуретанов и композиций на их основе.

Решалась научно-техническая задача создания стойкого отечественного прессинструмента: маслокамер и диафрагм для прессов камерного типа (требуемая стойкость 15 тыс.циклов при уровне эксплуатационных деформаций растяжения ~ 200%) и подушек для прессов плунжерного типа (50 тыс.циклов при деформациях ~ 50%).

Опираясь на классические основы синтеза рецептуры полиуретанов (2), в процессе исследований установлены:

- закономерности реологического и механического поведения полиуретановой композиции в зависимости от рецептурно-технологических факторов;
- оптимальные соотношения полиолов в спиртово-аминной системе отверждения для обеспечения высокой циклической стойкости конструкций.

Разработана промышленная технология переработки уретанов в конструкции непрерывным и периодическим способами на отечественном оборудовании, позволяющая с хорошей воспроизводимостью свойств изготавливать в условиях серийного производства маслокамеры, диафрагмы, подушки и возвратные пружины для отечественных прессов и зарубежных типа QRD-600 QGF-800. Отработана бездефектная технология изготовления облицовок отсасывающих (перфорированных ~6000 отверстий) валов бумагоделательных машин. Стойкость повышена за счет демпфирующего подслоя, предварительно заформованного на металл вала перед облицовкой полиуретаном. Последнее позволило повысить адгезионную прочность покрытия в 1,4.....1,7 раза.

В процессе разработок предложен и экспериментально подтвержден критерий работоспособности конструкций в виде модификации уравнения малоциклового усталости Мэнсона-Кофина (3). Модификация

осуществлена за счет обязательного учета такого параметра полиуретана как остаточная деформация.

Литература.

1. Международная конференция «Полиуретаны – 2012» // Полимерные материалы. - №4. – 2012. – с. 48-50.
2. Зенитова Л.А. Синтез, свойства и применение уретановых эластомеров с изоциануратными кольцами в цепи /Дисс.соиск.уч.степ.док.хим.наук. – Казань: КХТИ. – 1991. – 268с.
3. Аликин В.Н., Литвин И.Е., Сесюнин С.Г., Соколовский Н.И.. Критерии прочности и надежность конструкций. – М.: Недра, 2005. – 164с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАКРОИНИЦИАТОРОВ АНИОННОЙ ПРИРОДЫ С 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОМ

Ахметшина А.И., Давлетбаева И.М., Крикуненко Р.И., Жирнова А.А.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», Казань, Россия, aai-89@mail.ru*

Мезопористые полимеры перспективны для создания молекулярных фильтров, нанореакторов, носителей катализаторов, подложек для сенсоров, многофункциональных мембран, оптических материалов, прозрачных защитных систем. Перспективный метод получения мезопористых полимерных материалов основан на особенностях микрофазового разделения блок-сополимеров. Интересным с этой точки зрения является получение оптически прозрачных мезопористых полимерных материалов на основе макроинициаторов анионной природы и ароматических изоцианатов.

Целью данной работы является исследование влияния реакционных условий на механизм раскрытия изоцианатных групп и формирование свободного объема в полимерах, получаемых путем активированного макроинициатором анионной природы полиприсоединения 2,4-толуиленидиизоцианата.

Известно, что при инициированном раскрытии изоцианатных групп возможно образование полиизоцианатов как ацетальной природы, так и со структурой N-замещенного полиамида. Возможность протекания данных реакций определяется реакционными условиями. В данной работе в качестве реакционной среды использовали смесь растворителей - полярного ацетона и низкокипящего неполярного изопентана. Механизм

раскрытия изоцианатных групп был исследован с использованием метода ИК- спектроскопии.

Установлено, что во всех спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения 1410 см^{-1} и 1710 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями карбонильной группы, входящей в состав изоциануратов. Было показано, что интенсивность данных полос изменяется в зависимости от содержания в смеси растворителей изопентана. Установлено, что при содержании изопентана, равном 10% масс., в полимере преимущественно формируются полиизоцианатные блоки ацетальной природы. Данные, полученные с использованием ИК-спектроскопии, коррелируют с результатами физико-механических испытаний и данными, полученными сорбционным методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 12-03-97022.

ВЛИЯНИЕ ВИДА КОЛЛОКСИЛИНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРОПЛЕНКИ.

Аулова А.Ю., Енейкина Т.А., Хохлов В.А., Гатина Р.Ф., Михайлов Ю.М.

ФКП «ГосНИИХП», г.Казань

Для изготовления нитро пленки применяется раствор нитратов целлюлозы - «коллодий». Одним из основных компонентов, отвечающих за ее энергетические и механические характеристики, являются нитраты целлюлозы (НЦ), в качестве которых используется специальный «коллоксилин для нитро пленки» с содержанием азота 182-188 мг/г. В качестве растворителя коллоксилина применяется смесь этилового спирта с этиловым эфиром. Кроме легколетучих растворителей при изготовлении растворов пленок, с целью исключения коркообразования в процессе сушки, вводится также определенное количество труднолетучего растворителя – бутилацетата. Для придания эластичности нитро пленки в раствор вводят пластификатор - камфару, для обеспечения химической стойкости - централит II.

Процесс получения пленок состоит из следующих операций: приготовление пленкообразующего раствора, фильтрация, деаэрация раствора, отлив пленок и их сушка.

В связи с тем, что в настоящее время отечественная промышленность не производит «коллоксилин для нитро пленки» возникла необходимость его замены на нитраты целлюлозы, выпускаемые в России

на заводах отрасли. Основные физико-химические характеристики коллоксилинов, серийно производимых в России и предлагаемых в качестве альтернативного сырья, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные физико-химические характеристики серийно изготавливаемых коллоксилинов

Марка Коллоксилина	Объемная концентрация окиси азота, мг/г	Условная вязкость раствора, $^0\text{Э}$	Хим. стойкость, мл NO/г, не более	Массовая доля золы, %, не более	Прозрачность, %, не менее	Массовая доля спиртовой влаги, %
Коллоксилин для нитропленки	182-188	1,55-1,65	2,0	0,2	-	25-35
Высоковязкий коллоксилин (ВВ)	190-196	1,9-2,2	2,5	0,15	65	25-35
Весьма Низковязкий коллоксилин (ВНВ)	190-196	1,03-1,1	2,5	0,15	75	25-35
Коллоксилин полусекундной вязкости (ПСВ)	190-196	0,98-1,02	2,5	0,15	70	25-35

Сравнительная оценка характеристик НЦ, представленных в таблице 1 показывает, что выпускаемые в настоящее время коллоксилины марок ЦК, ПСВ, ВНВ, ВВ отличаются от штатного по показателю «Вязкость» на 22 - 28%, а по содержанию азота – на 4-5%. Поэтому в первую очередь было изучено влияние вязкости коллоксилинов марок ПСВ, ВНВ, ВВ на физико-механические характеристики нитропленок.

Были изготовлены образцы штатного состава на основе коллоксилинов марок ПСВ, ВНВ, ВВ. Образец, изготовленный из коллоксилина марки ПСВ, обладает поверхностной «хрупкостью», приводящей к растрескиванию поверхности (рис.1). Лучшие показатели

прозрачности, однородности визуально зафиксированы на нитропленке, изготовленной из коллоксилина марки ВВ (рис.3) по сравнению с нитропленкой из коллоксилина марки ВНВ.



Рис.1 – Нитропленка из коллоксилина марки ПСВ



Рис.2 – Нитропленка из коллоксилина марки ВНВ



Рис.3 – Нитропленка из коллоксилина марки ВВ

Известно, что вязкость коллоксилина является основным фактором, влияющим на механическую прочность пленок. На рис. 4 и 5 показаны зависимости механических свойств нитропленок, изготовленных из коллоксилинов марок ПСВ, ВНВ, ВВ от их вязкости.

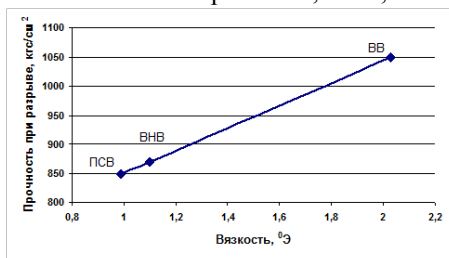


Рис. 4. Зависимость механической прочности нитропленок из коллоксилинов марок ПСВ, ВНВ, ВВ от их вязкости.

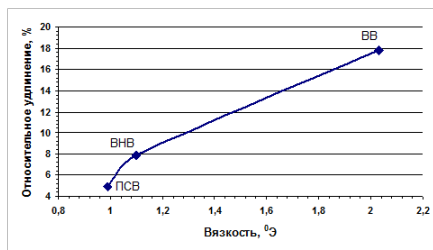


Рис. 5. Зависимость относительного удлинения нитропленок из коллоксилинов марок ПСВ, ВНВ, ВВ от их вязкости.

Полученные зависимости показывают, что чем ниже вязкость коллоксилина, тем меньше механическая прочность пленок. Однако все нитропленки имеют удовлетворительную прочность на разрыв, но только нитропленка на основе коллоксилина марки ВВ отвечает требованиям по показателю относительного удлинения (18% при норме более 10%).

Вывод: Изучена механическая прочность на разрыв и относительное удлинение нитропленок на основе коллоксилинов марок ПСВ, ВНВ, ВВ.

Рекомендовано для изготовления нитропленок применять коллоксилин марки ВВ.

ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТЕКОЛ ОТ ЗАПОТЕВАНИЯ

Биктимирова* М.Ф., Бутовецкая* В.И., Кузнецова* О.Н.

**Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия, butovetskaya@mail.ru*

В данной работе в качестве незапотевающих покрытий для оптических материалов были исследованы тонкие полимерные пленки, сформированные из раствора методом полива. Как пленкообразующие были исследованы поливиниловый спирт (ПВС) и водорастворимые сополимеры 2-метил-5-винилпиридина с метакриловой кислотой (2М5ВП-МАК) с молярным соотношением кислотных и основных групп 80:20. Для обеспечения хорошей адгезии покрытия к поверхности стекол при сохранении их оптической прозрачности экспериментально было подобрано оптимальное количество этилового спирта в композиции. В качестве модифицирующих добавок были исследованы соединения, содержащие в своем составе первичные и вторичные моно-, би-, трифункциональные группы: γ -аминопропилтриэтоксисиланы (А-1100 и АГМ-9, зарубежного и отечественного производства) и ϵ -капролактамы; мочевины и этиленгликоль; глицерин.

Содержание полимера в композиции варьировали от 0,6 до 7 масс.%, количество модифицирующей добавки составляло 1-2 масс.% от полимера.

Незапотевающие свойства покрытий были исследованы при циклической смене положительных и отрицательных температур.

Для лучших образцов были определены коэффициенты светопропускания при $\lambda=400$ нм, что входит в область видимого света, которые для данных образцов близки к 100%, что свидетельствует о высокой прозрачности покрытий.

Разработанные покрытия могут быть рекомендованы для придания незапотевающих свойств оптическим материалам, эксплуатируемым при отрицательных температурах в пределах минус двадцати градусов Цельсия.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПАВ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Васильева* Э.А., Ибрагимова† А.Р., Лукашенко† С.С., Захарова*† Л.Я.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, VasilevaElmira@mail.ru

†Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского
научного центра Российской академии наук
Казань, Россия

В настоящее время синтетические полиэлектролиты приобретают все большее значение в науке, технике, медицине и сельском хозяйстве. Продукты взаимодействия полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами (ПАВ) могут являться новыми композиционными материалами, применяющимися в различных областях промышленности для модификации поверхности, изменения реологии, стабилизации наносистем и т.д. [1,2].

Целью представленной работы является изучение агрегационных характеристик супрамолекулярных систем на основе ряда катионных ПАВ и противоположно заряженного полиэлектролита при варьировании природы ПАВ и концентрации компонентов. Методами тензиометрии, кондуктометрии, рН-метрии, вискозиметрии, динамического и электрофоретического рассеяния света были исследованы агрегационные характеристики водных растворов бинарных систем на основе серии катионных ПАВ – цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ), 1-алкил-4-аза-1-азониабисцикло[2.2.2]октанбромида (ДАБКО-*n*, где *n* – число атомов углерода в алкильном радикале), гексалиден-бис-(диметилцетиламмония) бромида (16-6-16) и анионного полиэлектролита – полиакриловой кислоты (ПАК). Установлено, что во всех исследованных системах ПАВ-ПАК выявлено изменение критической концентрации агрегации (ККА) по сравнению с индивидуальными растворами ПАВ. Для монокатионных ПАВ (ЦТАБ, ДАБКО-12, ДАБКО-16) наблюдается снижение ККА по сравнению с индивидуальными растворами ПАВ. Следует подчеркнуть что, в случае ПАВ с бициклической головной группой (ДАБКО-12 и ДАБКО-16) наблюдается более ярко выраженный эффект снижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ). При переходе к дикатионному ПАВ (16-6-16) добавка ПАК приводит к увеличению ККА бинарной системы, по сравнению с индивидуальным раствором ПАВ (таблица 1).

Таблица 1 – Агрегационные параметры совместных комплексов ПАК – ПАВ

ПАВ	ККМ, мМ	С _{ПАК} , мМ	ККА, мМ	D _h , нм
ЦТАБ	0.85	1	0.4	100
		3	0.2	
		5	0.17	
ДАБКО-16	1	1	0.062	80
		3	0.06	
		5	0.054	
ДАБКО-12	11	1	0.22	60
		3	0.24	
		5	0.11	
16-6-16	0.01	1	0.032	50
		3	0.44	
		5	0.54	

Были определены размеры (гидродинамический диаметр, D_h) совместных комплексов ПАК-ПАВ, которые варьируются в пределах от 50 до 100 нм в зависимости от природы ПАВ (таблица 1)

[1] Akira Ishikubo, Jimmy Mays, and Matthew Tirrell, Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 6426–6433

[2] Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в растворах. М.: Бином, 2007. 528 с.

КАЧЕСТВО И БЕЗОПАСНОСТЬ МЕДИЦИНСКИХ РЕЗИНОВЫХ ПРОБОК, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ДЛЯ УКУПОРКИ СТЕРИЛЬНЫХ ФОРМ ИНЪЕКЦИОННЫХ И ИНФУЗИОННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Гужова С.В., Лиакумович А.Г., Симонова Н.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, РФ, e-mail: SvetlanaGuzhova@yandex.ru

Пробки являются особым видом полимерной продукции, так как используются для укупорки инъекционных и инфузионных лекарственных препаратов, вводимых внутривенно, проходят с ними совместную

стерилизацию и отвечают за сохранность терапевтических свойств лекарственных препаратов, качество и безопасность лечения.

До 1990-1991 года пробки производились из резиновых смесей на основе силиконового и натурального каучуков, которые обладают высокой газо- и влагопроницаемостью, в связи с чем, сроки хранения лекарственных препаратов не превышали 3 и 12 месяцев соответственно.

Промышленное производство бутил- и галобутилкаучуков относится к 1989-1992 гг., а производство пробок на их основе началось после перестройки мелкими частными предприятиями. Рецептуры резиновых смесей производства пробок носят гриф секретности и являются собственностью предприятия. Состав и количество вводимых ингредиентов в резиновые смеси для производства пробок не известны. Не исследованы и вещества, мигрирующие из пробок в лекарственные препараты.

Медицинские резиновые пробки относятся к первичной упаковке лекарственных препаратов, поэтому к ним предъявляются жесткие требования, установленные регламентирующими стандартами МЗ РФ, которые на сегодня не выполнимы из-за отсутствия методик количественного и качественного определения мигрирующих веществ.

Общее содержание мигрирующих веществ определяют только по интегральным показателям водной вытяжки, таких как окисляемость, не предельность, pH, прозрачность, показатели преломления, полный спектр поглощения в УФ-области, масса сухого остатка. Из органических веществ определяют только содержание Тиурама Д и диметилдитиокарбомат цинка из водных вытяжек методом газожидкостной хроматографии.

Впервые специалистами ЦРЭ и кафедры ТСК были разработаны специальные методики, проведены комплексные исследования мигрирующих веществ из медицинских резиновых пробок и идентифицированы все вещества, мигрирующие из пробок в лекарственные препараты.

Расшифровка состава резиновых смесей используемых в производстве пробок показала, что:

- в составе резиновых смесей для пробок используются высокотоксичные, канцерогенные и тератогенные вещества: тиурам Д, нетоксол, технический углерод и продукты их распада;
- по видам и количественному содержанию примесей пробки, изготовленные на гало-бутилкаучуках, загрязнены намного больше, чем на бутилкаучуках;
- в изделиях, где в резиновых смесях используется ХБК, обнаружены остатки примесей из бензиновых растворителей: метанол, ацетон, изогексан, изопентан, н-гексан, а также сероуглерод, сероокись

углерода, сера и другие углеводороды, которые в процессе хранения окисляются до метанола и ацетона;

- из каучуков мигрируют антиоксиданты, пластификаторы, противоозонаты.

Экспериментальные исследования, проведенные по расшифровке составов аналогичной продукции зарубежных фирм, представленных на отечественном рынке показали, что «Киевгума» (Украина) и «Austar» (Китай) реализуют аналогичную продукцию, которая выпускается на основе бутил- и галобутилкаучуков производимых на ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Все мигрирующие газообразные вещества из пробок находятся в замкнутом объеме над лекарственными средствами, что не исключает взаимную миграцию между ними и вероятность их взаимодействия с изменением фармакологических свойств как сыпучих, так и жидких форм лекарственных средств, в течение их длительного срока хранения.

Основным действующим фактором на увеличение мигрирующих веществ из пробок и деструкцию самой полимерной основы оказывают методы санитарно-гигиенических обработок в результате действия агрессивных сред (мойка кипячением в щелочных и кислотных растворах, дезинфекция и стерилизация острым водяным паром в автоклавах при повышенных температурах и давлении).

На сегодняшний день по полученным данным нами был модифицирован состав бутилкаучука для производства пробок. Далее планируется:

-разработка новых марок каучуков целенаправленно для производства медицинских резиновых пробок;

-разработка новых составов резиновых смесей на основе новых каучуков и модернизированном бутилкаучуке;

-разработка более щадящих режимов санитарно-гигиенических обработок;

-разработка методики определения индивидуальных газообразных веществ в объеме одной укупоренной единицы лекарственного препарата, которая позволит осуществлять контроль как на стадии разработок полимерной продукции для медицинских целей, так и при выпуске готовых изделий в соответствии с ГОСТ Р 52537-2006 «Производство лекарственных средств. Система обеспечения качества. Общие требования».

В дальнейшем необходимо осуществить перевод всех отечественных производителей пробок на новые составы резиновых смесей, ведь безопасные и качественные лекарственные препараты

являются одной из составляющих качества жизни населения в любой стране.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ

Давлетбаева* И.М., Гумерова* О.Р., Давлетбаев** Р.С., Гумеров* А.М.,
Зарипов И.И.*

**Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, davletbaeva09@mail.ru, olese4ka85@mail.ru*

***Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань, Россия, darus@rambler.ru*

Один из способов, позволяющих влиять на химическое строение и морфологию полиуретанов, связан с использованием для их синтеза координационных соединений на основе солей переходных металлов и лигандов, способных участвовать в редокс-процессах. Координационные соединения могут взаимодействовать со стерически незатрудненными изоцианатными группами и приводить к образованию стопочных координационно-связанных азоароматических структур.

В данной работе были разработаны координационные соединения меди, способные приводить к низкотемпературной диссоциации уретановых групп и структурированию полиуретанов.

В качестве основы для создания металлокомплексной системы, обладающей как структурирующими свойствами, так и каталитической активностью, были использованы хлорид меди (II), N,N-диэтилгидроксиламин (ДЭГА) и γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ). Результаты титриметрического анализа, инфракрасной, электронной спектроскопии и капиллярной вискозиметрии позволили заключить, что при взаимодействии уретанового преполимера с металлокомплексной системой идут последовательно и параллельно текущие реакции диссоциации уретановых групп, образования азогрупп и карбодиимидов. Особенностью координационных соединений, образующихся при взаимодействии CuCl_2 , ДЭГА и АГМ, является их каталитическая активность в реакциях низкотемпературной диссоциации уретановых групп, сочетающаяся с возможностью последующего вовлечения высвобождающихся изоцианатных групп *para*-положения в реакцию азообразования.

Образование координированных ионами меди азогрупп в процессе взаимодействия уретанового преполимера с металлокомплексной системой является предпосылкой формирования в полиуретанах соответствующих стопочных структур. Благодаря формированию таких структур становится возможной реализация переноса носителей заряда сквозь стопки. Были измерены зависимости удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) полиуретанов, полученных при различных дозировках удлинителя цепи 4,4'-метилена-бис-(о-хлоранилина) (МОКА), от концентрации структурирующей металлокомплексной системы. Для синтеза полиуретанов были использованы уретановые преполимеры, полученные с использованием как сложного, так и простого олигоэфирдиолов. Практически важным в полученных закономерностях является то, что значений ρ_v , достаточных для отвода статического электричества, можно достичь при содержании металлокомплекса в пределах 0,05-1,0% масс.

Наиболее благоприятно металлокомплексное структурирование влияет на полиуретаны, отверждаемые при низком мольном содержании МОКА. В этом случае предельное напряжение при разрыве и раздире растет в два и более раза, более чем в два раза растет удлинение при разрыве, заметно падает модуль при 100, 200 и 300% деформации. Практически важным является также возможность уменьшения расхода высокотоксичного и дорогого МОКА и увеличения жизнеспособности уретанообразующей системы. Было установлено, что металлокомплексное структурирование не приводит к изменению как температуры начала потери массы, так и скорости термоокислительной деструкции полиуретанов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 12-03-97021

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИМИДОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ И ОЛИГОМЕРАМИ

Данилов В.А., Колямшин О.А., Мальцева Я.С., Кольцов Н.И.
ФГБОУ ВПО «Чувацкий государственный университет им. И.Н.
Ульянова»,
Чебоксары, Россия, dva1976@yandex.ru

В настоящее время интенсивное развитие получили исследования полимеров на основе имидов малеиновой кислоты, в частности

малеимидов. Наличие в малеимидном цикле активной двойной связи позволяет получать на основе малеимидов полиаминоимиды, обладающие высокой термостойкостью, механической прочностью и химической стойкостью к действию растворителей. Малеимиды используются при производстве термопластичных смол, композиций с виниловыми мономерами. Использование малеимидов с различными заместителями при малеимидной группе позволит направленно регулировать свойства их сополимеров с непредельными соединениями. Поэтому актуальным является синтез новых малеимидов, изучение закономерностей их сополимеризации с непредельными мономерами, олигомерами и исследование влияния малеимидов с различными заместителями малеимидной группы на структуру и свойства сополимеров.

В данной работе были получены и изучены свойства сополимеров на основе *N*-(*n*-алкилоксикарбонил)фенилмалеимидов (МИ), полученных в работе [Колямшин О.А., Данилов В.А., Кольцов Н.И. Журнал органической химии, 2007, т.43, с. 395]. Были исследованы кинетика образования и структура сополимеров МИ с метилметакрилатом, состоящих из блоков полиметилметакрилата, связанных сукцинимидными группами. Установлено, что сополимеры, содержащие МИ, превосходят ПММА по прочности и термомеханическим свойствам. В работе было изучено влияние заместителей малеимидной группы МИ на молекулярно-массовое распределение их сополимеров с метилметакрилатом. Было выявлено возрастание молекулярной массы сополимеров с увеличением длины углеводородного радикала заместителей малеимидной группы МИ. В работе также были исследованы закономерности тройной радикальной сополимеризации МИ с олигоуретандиметакрилатом и монометакриловым эфиром этиленгликоля, а также с ненасыщенной смолой ПН-1 УТ с получением новых терполимеров. Установлено, что терполимеры за счет входящих в их состав МИ вдвое превосходят по прочностным и термомеханическим свойствам сополимеры олигоуретандиметакрилата и монометакрилового эфира этиленгликоля. Увеличение размеров заместителей углеводородного радикала малеимидной группы МИ способствует повышению термо- и физико-механических свойств терполимеров.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА*

Даутова А.Н., Янов В.В., Бакирова И.Н., Зенитова Л.А.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия, e-mail: alsu_5572@mail.ru*

Необходимость использования в производстве медицинских инструментов современных металлозамещающих полимерных материалов определяется, в первую очередь, потребностью отечественного рынка в применении изделий медицинского назначения, отвечающих общемировым требованиям. Кроме того, использование в производстве изделий медицинского назначения (медицинских инструментов) металлозамещающих полимерных материалов создает преимущества в части снижения себестоимости выпускаемой продукции, а также в части технологических процессов их изготовления.

При разработке полимерного материала для медицинских инструментов одноразового применения основной задачей является создать конкурентоспособный и более дешевый композит наряду с сохранением комплекса технических и технологических показателей на уровне существующих металлических материалов. Поскольку прочностные свойства материала для изготовления медицинского хирургического инструмента должны иметь высокий комплекс физико-механических показателей, по возможности приближенный к металлам, в частности наиболее широко используемым легированным сталям и титану, то выбор пал на сверхпрочные пластмассы полиэфирэфиркетон (ПЕЕК) фирмы VITREX и полисульфон (ПСФ) ОАО «Институт Пластмасс» г.Москва.

По проведенным маркетинговым исследованиям и сведениям, полученным от представителей фирм-изготовителей полимерных инструментов, эти полимеры используются для изготовления медицинских инструментов.

В качестве объекта сравнения использовался полиамид (ПА), поскольку известно, что ведущие фирмы изготовления полимерных медицинских инструментов, например фирма AESCULAP AG/ Германия широко применяет этот материал.

Целью исследования было выявление возможности использования указанных полимеров в качестве материалов медицинских хирургических инструментов.

На первом этапе работы были исследованы указанные материалы и сопоставлены их прочностные показатели с показателями, заявляемыми фирмами изготовителями.

Таблица 1 – Физико-механические испытания полимеров

Наименование показателя	ПСФ - 190	ПСФ-КС 25%	ПА-СВ 30%	ПЭЭК 30%
Прочность при разрыве, МПа	78	122	153	185
Относительное Удлинение при разрыве, %	15	3	4	4
Твердость по Шору D	82	85	82	86
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² -на образцах без надреза	Не разру- шается	40,765		
-на образцах с надрезом	4,103	5,946		

Видно, что все полимеры обладают высоким комплексом показателей. Использование наполнения в виде стекловолокна в ПСФ существенно на 56 % усиливает материал. Наивысшим комплексом показателей обладает наполненный стекловолокном ПЭЭК.

Полученные результаты дают возможность предположить, что выбранные полимеры могут служить полимерной матрицей для изготовления композиционного материала высокой прочности. Наиболее прочным из исследованных материалов, оказался наполненный стекловолокном ПЭЭК.

В тоже время приготовление полимерных композиций на основе ПСФ и ПЭЭК и их переработка как методом литья под давлением, так и экструзией представляет существенную трудность вследствие их высокой температуры плавления (300°C и 340°C соответственно) и требует специального оборудования. Также следует иметь ввиду, что при высокой температуре переработки возможна деструкция полимера, поэтому в композициях следует предусмотреть использование термостабилизаторов. Кроме того, существуют опасения, что применение стекловолокна в композициях может привести к быстрому износу перерабатывающего оборудования.

В этой связи для хирургических инструментов однократного применения, таких как разного рода зажимов, пинцетов и скальпелей целесообразнее использовать композиции на основе ПА. Преимущества использования этого материала обусловлены следующим:

- доступность;
- экономичность;
- относительно низкая температура переработки;
- высокий уровень прочностных показателей, сравнимый

с наполненными ПСФ и ПEEK.

Дальнейшим этапом исследований будет разработка рецептуры полимерных композиций на основе ПА для хирургических инструментов одноразового использования.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства промышленности и торговли Российской Федерации по теме «Разработка металлозамещающих полимерных и композиционных материалов для получения нового поколения медицинских инструментов» 2011-2013г.*

ПОЛИУРЕТАНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ.

Долгополова Т.В., Туманова Ю.В., Зенитова Л.А.*

**Казанский национальный исследовательский университет, г.Казань,
Россия, dolgoplova.t.v@yandex.ru*

Полиуретаны – это перспективный и развивающийся класс полимеров, который представляет большой интерес, как для химиков, так и для потребителей. Благодаря своим уникальным качествам применение полиуретана экономически выгодно в широком спектре отраслей промышленности. Уникальным свойством ПУ материала отверждаться за счет влаги позволяет изготавливать на его основе ортопедические и иммобилизирующие повязки, то есть полимерный бинт.

Пропиточная композиция должна быть технологичной для целей нанесения на тканевую основу, оставаться неотвержденной в течение длительного времени хранения без доступа влаги, и в тоже время при взаимодействии с влагой отверждаться в течение часа, оставляя возможность проведения необходимых операций по моделированию иммобилизующего ортопедического биндажа.

Применялся прием получения так называемого «псевдофорполимера», используемый для синтеза полиуретанов с долгим

сроком хранения. В исходный форполимер СКУ-ПФЛ-100 добавлялся ПИЦ и некоторое количество триэтиламина. Добавление триэтиламина необходимо для быстрого отверждения ортопедической повязки при наложении на пациента. Отметим, что при взаимодействии композиции с водой отверждение происходит гораздо быстрее.

Кроме визуального и тактильного анализа процесса отверждения протекание реакций контролировалось с помощью ИК-спектроскопии по изменению полосы поглощения, ответственных за мочевинные, изоцианатные, уретановые группировки (1222 см^{-1} , 2275 см^{-1} , 1733 см^{-1} соответственно).

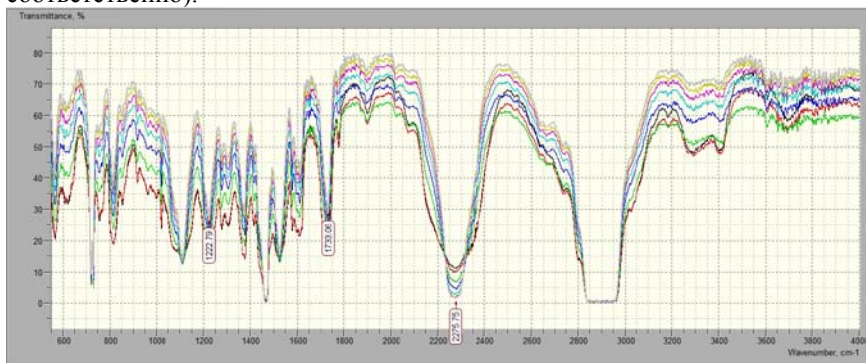


Рис. 1. ИК-спектр взаимодействия СКУ-ПФЛ-100 – ПИЦ

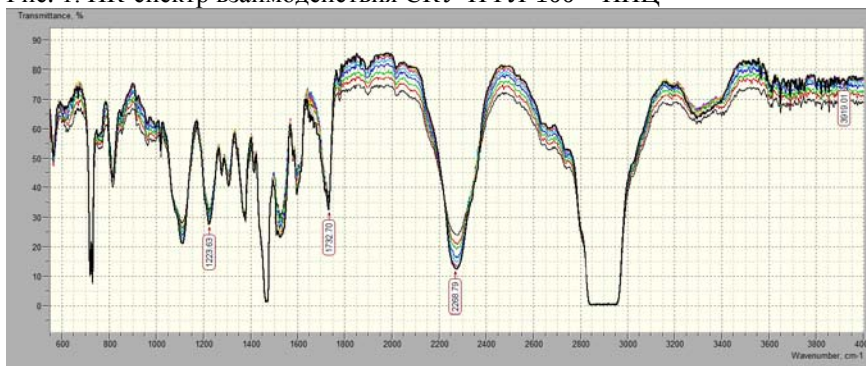


Рис. 2. ИК-спектр взаимодействия СКУ-ПФЛ-100 – ПИЦ – ТЭА

В системе при добавлении в композицию СКУ-ПФЛ-ПИЦ триэтиламина наблюдается ускорение реакции уретанообразования.

В результате проделанной работы было показано, что для сохранения жизнеспособности полимерной композиции необходима ее герметичная упаковка в среде, не содержащей влаги.

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ МЕМБРАН

Емелина* О.Ю., Давлетбаева* И.М., Давлетбаев** Р.С.,
Воротынцев*** И.В.

* - *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, emelina_oy@mail.ru, davletbaeva09@mail.ru*

** - *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им.*

А.Н.Туполева – КАИ», Казань, Россия, darus@rambler.ru

*** - *Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия, ilyavorotyntsev@gmail.com*

В настоящее время актуальной проблемой в микроэлектронике является получение особо чистого аммиака, который используется при получении микросхем. Мембранный метод разделения газов обладает существенными достоинствами по сравнению с другими традиционными методами очистки газов (простота установок, возможность осуществлять процесс при окружающих температурах, экономичность, простота варьирования масштабов производства). Тем не менее, внедрение мембранной технологии препятствует отсутствие высокоселективных полимерных материалов и мембран на их основе. Проблемы полимерных мембран связаны также с относительно низкой прочностью используемых для этих целей полимеров. Этому обстоятельству способствует то, что проникновение газов сквозь полимеры становится возможным при реализации слабых взаимодействий между макромолекулами или существовании пустот в объеме полимера. Возникновение пустот в полимере может быть обусловлено особенностями архитектуры макромолекул, содержащих объемные узловые фрагменты.

В данной работе показана возможность использования в качестве газоразделительных мембран полиуретанов, получаемых на основе аминокэфиров борной кислоты.

Особенностью эфиров борной кислоты, получаемых путем этерификации гидроксилсодержащими соединениями, является их низкая гидролитическая стабильность. Данная проблема решается путем введения пространственных затруднений в структуру эфиров борной кислоты. Усложнение архитектуры полимеров осуществлялось путем создания

дендритных фрагментов и использования для формирования ответвлений полиоксипропиленгликолята калия и бисфенола А.

Было установлено, что полиуретаны, синтезированные на основе аминокэфиров борной кислоты, обладают высокими физико-механическими свойствами (прочность на разрыв – до 50 МПа), стойкостью к действию воды и агрессивных сред (кислот, щелочей, растворителей и т.п.), термической стойкостью.

Исследование полимеров в качестве газоразделительных мембран проводилось для смесей газов NH_3/CF_4 ; $\text{CF}_4/\text{воздух}$; N_2/CF_4 ; CF_4/CO_2 ; CF_4/CH_4 ; NH_3/N_2 ; NH_3/CF_4 ; $\text{NH}_3/\text{воздух}$; NH_3/CO_2 ; NH_3/CH_4 .

Коэффициенты проницаемости полимерных мембран определяли манометрическим методом Дэйнеса – Баррера. Было установлено, что полиуретаны, полученные на основе аминокэфиров борной кислоты являются газоселективными и проявляют высокие значения проницаемости, которые составляют для метана и аммиака $1 \cdot 10^{-6}$ моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$, для водорода, гелия и азота достигают значений $5 \cdot 10^{-6}$ моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 12-03-97021.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЛЛАСТОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛКИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОМ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ СКИ-3

Ильичева Е.С., Сухорукова Д.М., Готлиб Е.М.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет,*

г. Казань, Россия, curls888@rambler.ru egotlib@yandex.ru

Наиболее распространенными и широко изученными наполнителями из ряда силикатов являются шунгит, монтмориллонит, бентонит [1, 2, 3]. В то же время известны и другие природные минералы этого класса, которые практически не исследованы. К ним относится волластонит – природный метасиликат кальция. Недостатком данных глиняных минералов ввиду их полярности является плохая совместимость с неполярными каучуками, в частности с изопреновым каучуком. Для улучшения совместимости неполярных каучуков и природных минералов, последние модифицируют четвертичными аммонийными солями, например, алкилбензилдиметиламмоний хлоридом. Для расширения

ассортимента природных экологических модификаторов в ходе данной работы проведена модификация волластонита алкилбензилдиметиламмоний хлоридом, который наиболее часто используется в процессах модификации вследствие высокой способности к ионному обмену.

Модификация волластонита проводилась путем перемешивания в круглодонной колбе 1% суспензии волластонита в дистиллированной воде с алкилбензилдиметиламмоний хлоридом в массовом соотношении волластонит: алкилбензилдиметиламмоний хлоридом = 1:0,2, при температуре 70-80 °С в течение 3 часов. Полученную суспензию выдерживали в течение 4 суток для завершения процесса модификации поверхности волластонита, после чего центрифугировали для высаживания наполнителя. Выпавший в осадок наполнитель промывали на воронке Бюхнера дистиллированной водой, в количестве в 5 раз превышающем количество модифицированного волластонита. Полученный модифицированный волластонит сушили в течение суток в термощафу при температуре 90 ± 5 °С.

Методом прерывисто-контактной атомной силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V фирмы Veeco установлено влияние модификации на размер частиц волластонита. Выявлено, что при модификации имеет место заметное уменьшение размера частиц наполнителя – волластонита. Средний размер частиц для не модифицированного волластонита 580-1200 нм. При модификации алкилбензилдиметиламмоний хлоридом размер частиц уменьшается до 180-750 нм.

Модифицированный волластонит вводили в стандартную резиновую смесь на основе СКИ-3 в количестве 1, 3, 5 мас. ч. на 100 мас. ч. СКИ-3 в расплаве, в экструдере «Brabender» при $T = 70$ °С в течение 7 минут.

Установлено, что модификация поверхности волластонита практически не сказывается на условной прочности при разрыве резин. Показано, что концентрационная зависимость относительного удлинения при разрыве модифицированного и не модифицированного волластонита имеет одинаковый характер. Так относительное удлинение при разрыве максимально возрастает при содержании 3 мас. ч. наполнителя. При этом сопротивление раздиру резин, содержащих как модифицированный так и не модифицированный волластонит значительно возрастает по сравнению с контрольным образцом.

Адгезионная прочность контакта резина-металлокорд (9Л 23) при введении модифицированного волластонита увеличивается по сравнению с не модифицированным, что может быть связано как с полярностью самого

наполнителя, так и с его гидрофобизацией, которая обеспечивает лучшую совместимость каучука с наполнителем.

Литература

[1] Чвалун С.Н. Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ* / С.Н.Чвалун, Л.А.Новокшенова, А.П.Коробко, П.Н.Бревнов // Журнал Рос.хим. общества им.Д.И.Менделеева.- 2008. –т.ЛII №5. – С.52-53

[2] Ибрагимов, М.А. Силоксановые резины, модифицированные органоглиной на основе монтмориллонита: дис. ... канд. техн. наук: / М.А. Ибрагимов. – Казань, 2010. – 187 с.

[3] Нигматуллина, А.И. Динамический термоэластопласт на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена, модифицированный слоистым силикатом: дис. ... канд. техн. наук: / А.И. Нигматуллина. – Казань, 2010. – 174 с.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПА-6, ПОЛУЧЕННОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ КАПРОЛАКТАМА В РАСПЛАВЕ

Казаков Д.А., Базаров Ю.М., Усачёва Т.С.

*Ивановский Государственный химико-технологический университет,
г.Иваново, Россия, E-mail: tamara@isuct.ru*

При синтезе ПА-6 высокотемпературной гидролитической полимеризацией, реализованной в различных аппаратурных вариантах, получается полимер, имеющий большой разброс молярной массы в отдельных его гранулах. В частности, разброс молярной массы в 100 гранулах ПА-6 производства «КуйбышевАзот» составляет 16000-36000. Известно, что из одной гранулы массой 0,03 г может быть сформировано до 300 м нити, которая вследствие указанной причины будет иметь большие колебания прочностных показателей по своей длине. Принципиально новым вариантом синтеза ПА-6 является низкотемпературная гидролитическая полимеризация капролактама в расплаве, технология и аппаратурное оформление которой реализована в ИГХТУ.

Аппарат синтеза ПА-6 работает в непрерывном режиме, реакционная смесь подаётся снизу, соответственно, отбор проводится из верхней части аппарата, высота аппарата 3м, объём 14 л. Был поставлен следующий эксперимент: синтез ПА-6 в непрерывном режиме был

приостановлен и находящийся в аппарате полимер был выдержан 24 часа при температуре 210⁰С. Затем после охлаждения аппарата полимер был извлечён в виде блока, из которого были взяты пробы на анализ в трех его частях: верха, середины, низа.

Анализ полимера проводили в вискозиметре разбавления, при этом в фиксированный объём растворителя - серной кислоты – вводили навеску полимера, после растворения которой определяли время истечения раствора и рассчитывали $\eta_{\text{отн1}}$. Далее в этот же раствор вносили вторую навеску полимера и вновь фиксировали время истечения раствора с последующим расчётом $\eta_{\text{отн2}}$. В дальнейшем вводили третью навеску ПА-6 и последующие, до 10-ти. По полученным результатам определяли средние молекулярные массы при соответствующей концентрации раствора полимера. Принцип Флори, основанный на правиле аддитивности системы, позволил рассчитать молярную массу каждой взятой навески полимера.

Приводим значения молярных масс в каждом участке аппарата:

а) Нижняя часть аппарата, средняя молярная масса в 20-ти пробах находится в пределах 17300±900.

б) Средняя часть аппарата, молярная масса находится в 20-ти пробах находится в пределах 19150±2850

в) Верхняя часть аппарата, молекулярная масса находится в пределах 17500±500.

Таким образом, проведённый эксперимент показал отсутствие градиента по молярной массе в аппарате синтеза, следовательно, низкотемпературная гидролитическая полимеризация ПА-6 в расплаве позволяет получить значительно более однородный по молярной массе полимер.

УЛУЧШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВСПЕНИВАНИЯ ЭЛАСТИЧНОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА.

Т. Ю. Калинин, И.Н. Бакирова

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, РФ, e-mail: timofey.kalinin@gmail.com

Эластичный пенополиуретан, известный под торговым названием «поролон», представляет собой продукт взаимодействия простого полиэфира, воды с диизоционатом в присутствии системы катализаторов и пеностабилизаторов. При производстве эластичного ППУ непрерывным методом данный материал представляет собой на начальном этапе (20-320

секунд) агломерат газовых пузырей или жидкую пену. По прошествии определённого промежутка времени происходит процесс перманентной стабилизации, что приводит к образованию стабильного пеноматериала. Поэтому процесс образования зародышей газовых пузырей пены приобретает большое значение[1]. Предлагается проект преобразования системы смешивания компонентов реакционной смеси, при внедрении которого можно получить экономический эффект от сокращения уносимого выделяемыми газами изоцианатного компонента. Существующая технология производства эластичного ППУ на казанском предприятии «Эгида+» основана на принципе смешения гидроксилсодержащего и изоцианатного компонентов под низким давлением (1-3,5 атм.), при котором образование зародышей пузырей газа происходит на сбегавшей плоскости лопастей механической мешалки. Исходя из проведенного литературного анализа и экспериментальной работы, предлагается оснастить имеющееся оборудование дополнительной смесительной камерой высокого давления. Принцип смешения компонентов под высоким давлением (80-120 атмосфер) был описан Э. Вайнбрэннером в 1951 году, где образование зародышей газовых пузырей происходит, благодаря разнице давления на входе компонентов и на выходе реакционной смеси [2]. Однако следует отметить, что инновационная составляющая данного проекта заключается в совмещении двух схем смешивания на одной машине вспенивания эластичного ППУ путем модернизации уже существующего оборудования. Экономический эффект достигается за счет экономии изоцианатного компонента (3%), увеличения выхода 1-го сорта продукции и увеличения качества выпускаемой продукции.

Список литературы:

- [1] Р. Херрингтон, «Эластичные пенополиуретановые пены»/ Р. Херрингтон, К. Хок, США: The Dow Chemical Company, 1997.
- [2] Дэвис, Б. История ПУ машиностроения/ Б. Дэвис, -Уретановые технологии, 1987

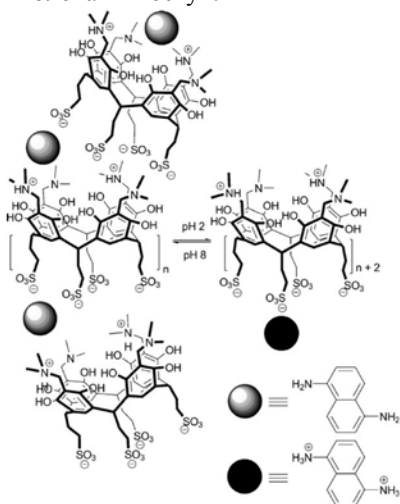
РН-УПРАВЛЯЕМЫЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ

Кашапов Р.Р., Паширова Т.Н., Харламов С.В., Зиганшина А.Ю., Захарова Л.Я.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,

г. Казань, Россия, kashapov@iopc.ru

В данной работе проведено исследование самоорганизации аминометилированного каликс[4]резорцина с сульфонатной группой на нижнем ободе (**1**) в водной среде. Согласно данным статического рассеяния света, в состав агрегатов **1** входит в среднем 8 молекул. В водной среде сульфонатные группы нижнего обода **1** диссоциированы с образованием отрицательного заряда и поэтому могут вступать в электростатическое взаимодействие с положительно заряженным верхним ободом, образованным в результате постадийной протонизации. Поэтому для **1** характерно образование супрамолекулярных олигомеров по типу «голова к хвосту».



1

Более того, эти олигомеры могут связывать органические субстраты с образованием рН-управляемых двухкомпонентных супрамолекулярных ансамблей. Добавка эквивалентного количества 1,5-диаминонафталина (ДАН) к раствору **1** при рН 8 не разрушает супрамолекулярные олигомеры **1**. Однако если в данной системе мы снизим рН среды до 2, происходит разрушение полученных олигомеров с образованием индивидуальных комплексов «гость-хозяин». С этим предположением согласуются также данные динамического рассеяния света, свидетельствующие об уменьшении размера частиц.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ СИЛИКАГЕЛЕМ ПОЛИУРЕТАНОВ ТИПА СКУ-ПФЛ

Ковалевская * И.В., Сафиуллина ** Т.Р., Хикматуллина ** Г.М., Зенитова *
Л.А.

**Казанский национальный исследовательский технологический
университет*

420015, г.Казань, ул. К.Маркса, 68, Россия, e-mail: ira-kova@yandex.ru

***Нижекамский химико-технологический институт
423570, г. Нижнекамск, пр. Строителей, 47, Россия*

Использование наполнителей в полимерных композиционных материалах для придания заданного комплекса свойств конечным изделиям является неотъемлемой частью технологии их получения. Однако поведение наполнителя в полимерной матрице зачастую индивидуально и имеет свои особенности. Эти особенности могут проявляться как в технологии введения наполнителя в среду полимера, так и в изменении реологии полимерной массы, что может сказаться на формировании изделий. Также необходимо изучать влияние наполнителя на свойства полученного продукта и устанавливать причины таких изменений.

Известно, что кроме изменений свойств полимерной композиции наполнитель является чаще всего удешевляющим агентом. Однако это свойство присуще только таким наполнителям, которые сами дешевы. Самыми дешевыми модифицирующими агентами могут являться только отходы производства – восполнимые вторичные ресурсы. Таким образом, актуальным представляется изучение совместимости и поведения в полимерной матрице наполнителей, представляющих собой промышленные отходы. Полиуретановые каучуки в свою очередь достаточно дороги в силу того, что исходные компоненты синтеза не относятся к веществам крупнотоннажной химии, а сам каучук относится к полимерам специального назначения. Поэтому вопрос удешевления выбранной для исследования системы весьма актуален.

В качестве объектов исследования были выбраны литьевые полиуретаны (ПУ), полученные на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100, (ТУ 38.103-137-78) и отверждающего агента 4,4'-метилден-бис-(о-хлоранилин) (МОКА) (ТУ 6-14-9-80). В качестве наполнителя использовался отработанный осушитель воздушно-газовых смесей – силикагель (ГОСТ 3956-76). Измельченный в шаровой мельнице наполнитель – отход производства, подвергался сушке в муфельной печи

при температуре от 150 до 160 °С с целью удаления свободной и молекулярной влаги.

Литьевые ПУ синтезировались по стандартным методикам на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100. Мольное соотношение СКУ-ПФЛ-100:МОКА составляло 1:0,8. Массовая доля наполнителя в полимере варьировалась в пределах ± 10 %. Было показано, что в данном концентрационном интервале образцы полиуретана имеют достаточно однородную структуру без образования каких-либо агрегатов в полимерной среде. Введение силикагеля в количествах более 10%масс. нецелесообразно, так как высокая вязкость литьевой системы не позволяла получить качественные образцы.

Структура исходных и модифицированных силикагелем композиций была изучена методом ИК-спектроскопии. Полученные полимерные материалы подвергались физико-механическим испытаниям в соответствии с ГОСТ 270-75, ГОСТ 27110-86, ГОСТ 263-75. Поведение наполненных и ненаполненных ПУ при повышенных температурах исследовано методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА).

Для выявления термостабилизирующего эффекта при наполнении силикагелем полиуретана типа СКУ-ПФЛ математической обработкой кривых ТГА была рассчитана по методу Фримена и Кэрола энергия активации процесса термодеструкции исследуемых ПУ. Данные показывают, что на первом участке кривой потери массы наполненных образцов значения энергии активации E_1 увеличиваются примерно на 10-13% по сравнению с ненаполненным аналогом. Это может быть связано с тем, что, несмотря на более дефектную структуру самого наполненного полиуретана, распределение межмолекулярных связей между силикагелем и ПУ в матрице более равномерное, чему способствует также и размер частиц наполнителя $< 0,45$ мкм. Предположительно, можно утверждать, что частицы силикагеля способствуют выравниванию напряжений в области межфазных взаимодействий и изменению термодинамических характеристик процесса формирования гетерогенной фазы.

Значения энергии активации E_2 на втором участке кривой потери массы сначала возрастают при 1,5 %масс. наполнении, а затем плавно снижаются почти в 2 раза у образцов с содержанием силикагеля 10 %масс. Значит, у образцов, наполненных 7-10 %масс., скорость процесса термодеструкции СКУ-ПФЛ согласно уравнению Аррениуса менее чувствительна к повышению температуры, чем у ненаполненного полимера. Поэтому силикагель можно отнести к термостабилизирующей добавке.

На основе проведенных исследований можно сделать следующие

выводы:

1. При сопоставлении ИК-спектров исходных и наполненных ПУ выявлено, что введение в СКУ-ПФЛ силикагеля не сказывается на изменении химической структуры полимера.

2. Комплекс физико-механических испытаний синтезированных ПУ показал сохранение физико-механических показателей при введении силикагеля вплоть до 10 %масс.

3. В ПУ типа СКУ-ПФЛ силикагель представляет собой термостабилизирующий наполнитель, снижающий их стоимость при сохранении прочностных показателей.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации в 2012. Шифр «ПНИЛ 09.12».

СИНТЕЗ МОНОАМИДОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ИХ ОСНОВЕ

Колямшин* О.А., Емашова* Ю.С.

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,
428015, Чебоксары, Россия; oleg.kolyamshin@yandex.ru

Поликарбонковые кислоты и их производные применяются как отвердители, катионообменные полимеры, флокулянты для очистки сточных вод, для обогащения рудных материалов, загустители, лаки и мастики.

В свою очередь производные аминокислот, в частности N-ациламинокислоты, молекулы которых включают amino- и карбоксильную группы, вызывают постоянный интерес благодаря широкому спектру биологической активности. Именно наличие в молекуле аминокислот ацильного фрагмента обуславливает появление новых видов ее производных. Среди производных аминокислот обнаружены противовоспалительные, жаропонижающие, противоопухолевые, противовирусные и антибактериальные вещества, а также вещества, действующие на центральную нервную систему.

В связи с этим, был осуществлен синтез новых мономеров – моноамидов малеиновой кислоты, содержащих в своем составе аминокислотные остатки. Их получали взаимодействием малеинового ангидрида с растворами аминокислот в воде, ацетоне или

диметилформамиде. Амиды малеиновой кислоты выделялись в виде бесцветных или светло-желтых осадков с выходом 55-95%.

Мономеры представляют собой бесцветные или светло-желтые порошки. Для них определены физические константы и изучены спектральные данные.

Синтезированные моноамиды малеиновой кислоты сополимеризовали с метакриловой кислотой в водном щелочном растворе в присутствии персульфата калия при температуре 80°C в течение 8 ч.

Полученные натриевые соли поликарбоновых кислот представляют собой бесцветные или слабоокрашенные порошки, хорошо растворимые в воде. Для них исследована комплексообразующая способность по отношению к ионам тяжелых металлов. Установлено, что синтезированные поликарбоновые кислоты обладают высокой комплексообразующей способностью к изученным ионам.

ВЛИЯНИЕ ФТАЛОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ϵ -КАПРОЛАКТАМА

Косолапов А.Н., Спиридонова Р.Р., Федорчук А.Н.,
Иванова А.В., Самуилов Я.Д.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия, pitbul251189@rambler.ru*

Анионная полимеризация ϵ -капролактама (ϵ -КЛ) в массе – один из основных способов получения поликапроамидов (ПКА), используемого в качестве конструкционного пластика. Этот метод позволяет получать изделия двух окрасок – белого и черного (саженаполненный), но ПКА часто используется в декоративных целях, тем самым, перед производителями появляется задача получения его с широкой цветовой гаммой[1].

Придать любые цветовые и фактурные свойства можно с помощью специальных добавок. Введение красителя или пигмента – основные способы изменения окраски продукта. Пигмент – это вещество, применяемое для придания окраски поверхности. Они не обладают внутренним сродством с материалами и не позволяют достичь равномерного окрашивания. Красители же, по крайней мере, обладают внутренним сродством к окрашиваемому материалу, и подобное преобразование является особенно успешным, если макромолекулы ПКА и красителя оказываются химически связанными между собой. Это позволяет получить устойчивую и равномерную окраску, но так как краситель вводится на ранних стадиях синтеза, а процесс анионной полимеризации является чувствительным, он не должен влиять на свойства полимера. Поиск таких красителей является актуальной задачей [2].

Целью данной работы явилось установление влияния фталоцианинового красителя на полимеризацию ϵ -капролактама, исследование кинетических закономерностей, а также оценка свойств окрашенного поликапроамида.

После проведения аналитического обзора, была выработана методика получения и осуществлен синтез красителя на основе фталоцианина никеля, содержащего NH-группу, способную к химической связи с ПКА.

В ходе дальнейшего исследования были получены данные, которые сведены в табл.1

Таблица 1 – Влияние концентрации активатора и времени ввода сульфамида фталоцианина никеля после ввода 2,4-толуилендиизоцианата на выход поликапроамида

Концентрация активатора, мол. %	Время введения красителя после ввода активатора, мин	Выход, %
3	без красителя	94
	10	12
	15	28
6	без красителя	98
	2	41
	5	82
	10	89
	15	95
	20	95

Как видно из таблицы 1, чем позднее вводится краситель от момента ввода активатора, тем больше выход полимера. При этом количества активатора также оказывает влияние на полимеризацию. Так, использование 3 мол.% ТДИ и введение красителя через 15 минут после активатора позволяет получить ПКА с выходом 28 %. В то время, как выход с использованием 6 мол.% активатора, при том же времени ввода компонентов реакционной смеси, составляет 95 %. На основании этих данных, следует предположить, что содержания большого количества непрореагировавшего мономера при введении красителя на ранних степенях конверсии, является следствием высокой реакционной способности красителя сульфамида фталоцианина никеля, который дезактивирует активные центры.

На дальнейшем этапе работы, были исследованы физико-механические свойства, которые приведены в табл. 2

Таблица 2 – Изменение физико-механических характеристик образцов окрашенного полиамида

Характеристика образца	σ_p , МПа	ε_p , %	Твердость по Шору D
без красителя, 3мол.% ТДИ	35	70	82
без красителя, 6мол.% ТДИ	27	180	36
через 10 минут*	13	320	47
через 20 минут*	26	210	48

Анализ физико-механических свойств синтезированных полимеров показал, что использование в качестве активатора 6 мол % ТДИ приводит к снижению прочностных свойств и увеличению эластических свойств по сравнению с полимером, полученным при использовании 3 мол % ТДИ.

Таким образом, можно сделать вывод, что краситель участвует в реакциях обрыва цепи растущей макромолекулы. Наличие большого выхода при позднем введении красителя связано с образованием полиамидных звеньев с достаточно высокой молекулярной массой. Кроме того, на поздних степенях конверсии, при переходе из гомогенной фазы в гетерогенную, начинают происходить побочные реакции типа кляйзеновской конденсации, а также другие деструктивные реакции – внутримолекулярного и межмолекулярного переамидирования, переацилирования и обменные реакции различного типа. Именно они приводят к образованию частично сшитой структуры ПКА, повышению выхода и проявлению физико-механических свойств на уровне неокрашенного ПКА.

Благодарности:

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение №14.В37.21.0838) «Создание перспективных наноструктурированных гетероцепных полимеров с бидеградируемыми свойствами».

Список литературы:

- [1].Баталова Т.Л. Анионная полимеризация ϵ -капролактама в присутствии ароматических полиимидов в качестве активаторов: автореф. дис...док. хим.наук – М., :2006. – 19 с.
- [2].Мюллер А. Окрашивание полимерных материалов / А. Мюллер; пер. с англ. С.В. Бронникова. — СПб.: Профессия, 2006. — 280с.:

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННОГО ПОЛИМЕРА ПОЛИ-(N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА) И МЕЗОГЕННОГО КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ (III)

Крупин* А.С., Шамсутдинова* Р.Д., Молостова* Е.Ю., Князев*
А.А., Галяметдинов*** Ю.Г.

* Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия

** Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Казань,
Россия, krupin_91@mail.ru

В качестве компонентов (эмиттеры, трансмиттеры) органических светодиодов (OLED), световодов, лазеров, оптических усилителей, модуляторов, световых панелей, в последние годы, все большее применение находят координационные соединения лантаноидов с органическими лигандами и их композиты с полимерами [1,2]. Однако применение композитов координационных соединений лантаноидов с проводящими полимерами в настоящее время ограничено неравномерностью распределения компонентов в пленке и низкой эффективностью люминесценции, что в основном обусловлено кристаллизацией и агрегацией молекул комплекса.

В работе проведено исследование возможности создания люминесцентных композитов на основе сопряженного полимера поли-(N-винилкарбазола) (PVC) (рис. 1,б) и синтезированного мезогенного комплекса трис(β-дикетоната) европия (III) с 1,10-фенантролином (рис. 1,а).

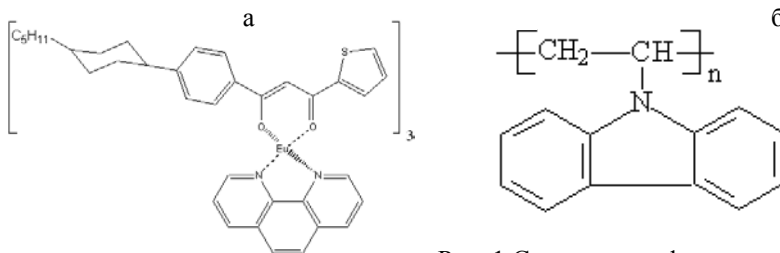


Рис. 1 Структурная формула
аддукта трис(β-дикетоната) европия (III) с 1,10-фенантролином (а) и PVC
(б)

Наличие в структуре комплекса длинных торцевых углеводородных заместителей, затрудняющих кристаллизацию, дает возможность варьировать соотношение компонентов в полимерном композите и добиться максимальной эффективности излучения таких материалов.

Подбор компонентов в композите был обусловлен в первую очередь перекрыванием спектров поглощения комплекса лантаноида и излучения полимера (рис. 2).

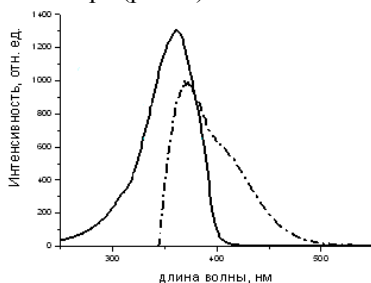


Рис. 2 – Спектр излучения полимера PVC (---) и спектр поглощения аддукта трис(β-дикетоната) европия (III) с 1,10-фенантролином (—)

Показана возможность создания композитов с различным процентным содержанием комплекса европия (III) в полимерной матрице; исследованы люминесцентные свойства композитов в растворах и пленках, топография поверхности пленки композита и чистых веществ. Установлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает композит, содержащий 60% комплекса европия (III). Показано, что при облучении на длине волны 400 нм относительный квантовый выход люминесценции в композите возрастает в 2,13 раза по сравнению с чистым комплексом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №12-03-97070-р_поволжье_а.

1. A. de Bettencourt-Dias. Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes // Dalton Trans., 2007. P. 2229–2241.
2. Eliseeva and Jean-Claude G. Bunzli Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences Chem.Soc.Rev., 2010, 39, 189–227.

ПЛЕНКИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-(N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА), ДОПИРОВАННОГО КОМПЛЕКСОМ ЕВРОПИЯ (III)

Крупин* А.С., Шамсутдинова* Р.Д., Молостова* Е.Ю., Князев* А.А., Галяметдинов*** Ю.Г.

* Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

** Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Казань, Россия, krupin_91@mail.ru

В настоящее время интенсивно ведутся исследования материалов для органических светодиодов, оптических усилителей, световых панелей

и источников света на основе композитов проводящих полимеров, допированных соединениями лантаноидов [1,2]. Однако применение композитов координационных соединений лантаноидов с проводящими полимерами в настоящее время ограничено неравномерностью распределения компонентов в пленке и низкой эффективностью люминесценции, что в основном обусловлено кристаллизацией и агрегацией молекул комплекса.

В работе проведено исследование возможности создания пленок люминесцентных композитов на основе сопряженного полимера поли-(N-винилкарбазола) (PVC) (рис. 1,б) и синтезированного мезогенного комплекса трис(β-дикетоната) европия (III) с 1,10-фенантролином (рис. 1,а).

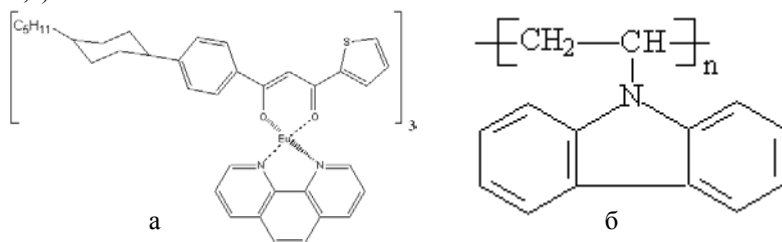


Рис. 1 Структурная формула аддукта трис(β-дикетоната) европия (III) с 1,10-фенантролином (а) и PVC (б)

Наличие в структуре комплекса длинных торцевых углеводородных заместителей, затрудняющих кристаллизацию, дает возможность варьировать соотношение компонентов в полимерном композите и добиться максимальной эффективности излучения таких материалов.

Из исследования поверхности пленок методом атомно-силовой микроскопии (рис. 2) видно, что большая часть молекул комплекса равномерно распределяются в полимерной матрице PVC, так как на поверхности видно небольшое количество полимера. Размер его кластеров варьируются в пределах от 150 до 300 нм.

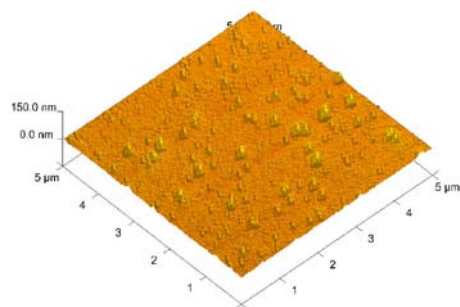


Рис. 2. Топография поверхности пленки композита

Методом атомно-силовой микроскопии показано, что полученные пленки являются малодефектными с равномерным распределением иона Eu(III) в

полимере.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №12-03-31424 мол_а

1. A. de Bettencourt-Dias. Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes Dalton Trans., 2007. P. 2229–2241.

2. Eliseevaa and Jean-Claude G. Bunzli Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences Chem.Soc.Rev., 2010, 39, 189–227.

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГО-ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ 1,2-ЗВЕНЬЕВ

Кузнецова О. А., Ахмерова Л. З., Новикова Е. В., Нигматуллина А. И.,
Охотина Н. А., Вольфсон С. И.

ФГБОУ «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

Современная шинная промышленность связана с постоянным совершенствованием как технологий производства, так и рецептур резиновых смесей. Известно, что к резиновым смесям для изготовления протекторной части покрышки предъявляются высокие требования по износостойкости, прочности, упруго-гистерезисным характеристикам. Наиболее благоприятное сочетание этих свойств, особенно в зимних и всесезонных шинах, от которых требуются лучшие показатели сцепления с мокрой дорогой, сопротивления качению на обледенелой дороге, обеспечивает использование в протекторных резиновых смесях бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации и кремнекислотных наполнителей.

В рамках данной работы были исследованы бутадиен-стирольные каучуки фирмы “LANXESS” (Германия), отличающиеся содержанием 1,2-структур в бутадиеновых звеньях: VSL 2438 с содержанием 1, 2-звеньев 24% и VSL 5025 с содержанием 1, 2-звеньев 50%.

Для оценки поведения каучуков на стадии вулканизации были изготовлены наполненные и ненаполненные резиновые смеси, содержащие эффективную серно-ускорительную систему на основе полимерной серы, сульфенамидного ускорителя и замедлителя подвулканизации.

В качестве наполнителя использовался кремнеземный наполнитель Zeosil 1165MP. Известно, что при использовании кремнеземных наполнителей, возникают трудности, связанные со сложностью их

диспергирования в резиновых смесях. Поэтому для лучшего диспергирования увеличивают число стадий в процессе смешения, а для образования ковалентных связей поверхностных групп наполнителя с полимером используют каплинг-агенты. Это бифункциональные химические соединения, обеспечивающие, с одной стороны, взаимодействие с гидроксильными (силанольными) группами коллоидной кремнекислоты, а с другой стороны, принимающие участие в процессе поперечного сшивания при серной вулканизации каучука. Для этой цели в данной работе был использован бифункциональный связующий агент бис-(триэтоксисилилпропил)тетрасульфид (TESPT).

Резиновые смеси изготавливались в смесительной камере пластикордера Брабендер в три стадии с дробным введением наполнителя и введением вулканизирующей группы на последней стадии с малым временем смешения. Вулканизационные характеристики полученных смесей определялись на сдвиговом реометре Monsanto 100S при температуре 160°C.

Анализ полученных реограмм показал, что в резиновых смесях на основе каучука VSL 5025 с повышенным содержанием 1, 2-звеньев процесс вулканизации замедляется, как в наполненных, так и ненаполненных смесях. Кремнеземные наполнители, имеющие кислотную природу, повышают оптимальное время вулканизации по сравнению с ненаполненными смесями.

Для резиновых смесей, применяемых для изготовления протекторов автопокрышек, очень важны не только физико-механические свойства, но и упруго-гистерезисные характеристики вулканизатов, ведь именно они определяют поведение покрышки при контакте с различным дорожным покрытием, при повышенных и пониженных температурах.

Для определения упруго-гистерезисных свойств резиновых смесей, был использован метод динамического механического анализа, позволяющего зафиксировать значения модуля упругости и модуля потерь при постоянной скорости нагрева в установленном интервале температур, под действием на образец нагрузки с определенной частотой и силой. Данным образом имитируются условия эксплуатации покрышки.

Для протекторной части покрышки очень важными показателями являются значения тангенса угла механических потерь при различных температурах: при -20 °C (обледенелая дорога), при 0 °C (мокрая дорога), 60 °C (разогрев внутренних слоев резины протектора). Тангенс угла потерь $\tan \delta$ представляет собой отношение модуля упругости к модулю потерь. Для отрицательных температур (-20°C, обледенелая дорога), так же, как и для нулевой температуры (мокрая дорога) значение тангенса угла потерь стремятся увеличить, а для высоких температур, возникающих во

внутренних слоях резины протектора при движении автомобиля, это значение стремятся уменьшить.

Результаты динамического механического анализа, показывают, что введение нанонаполнителя Cloisite 15A приводит к увеличению $\tan \delta$ в области отрицательной и нулевой температуры, и, следовательно позволит увеличить сцепление с мокрой и обледенелой дорогой, а уменьшение $\tan \delta$ при температуре $+60^\circ\text{C}$ будет способствовать снижению потерь на качение.

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ И АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭТИЛЕНОКСИДА

Кузовкова* М.А., Селиванова* Н.М., Галяметдинов* Ю.Г.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, 420015 Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 68
Email: mariakazan@rambler.ru*

Процессы самоорганизации ПАВ в водных растворах привлекают повышенный интерес благодаря широкому спектру практического применения в различных областях науки и технологии. Самосборка молекул ПАВ в мицеллярные структуры определенной геометрии предоставляет возможность дизайна и синтеза органо-неорганических материалов наноразмерного масштаба. Известно, что добавление в бинарную систему ПАВ/вода слабополярного дифильного спирта, приводит к изменению структуры мицеллы. Введение спиртов в мицеллярные растворы ПАВ приводит к значительным изменениям критической концентрации мицеллообразования, степени ионизации мицелл, полярности межфазной границы мицелл. При высоких концентрациях спиртов наблюдаются трансформационные эффекты мицеллярных агрегатов и последующего разделения фаз.

Среди разнообразных методов исследования структуры микрогетерогенных сред наиболее интересной является техника, основанная на спектроскопических свойствах молекул, действующих как «пробы». В данном эксперименте флуоресцентные пробы используются для определения агрегационных свойств - критической концентрации мицеллообразования и фундаментального параметра мицеллярных агрегатов – чисел агрегации, т.е. среднего числа молекул поверхностно-активного вещества, входящих в мицеллу. Используемый метод включает

маркировку мицелл с помощью флуоресцентной пробы и измерения люминесценции до и после добавления тушителя, который дезактивирует возбужденные молекулы.

Целью данной работы являлось исследование агрегационных свойств системы на основе неионного ПАВ – монододецилового эфира тетраэтиленгликоля $C_{12}EO_4$ (где $EO_n = (-O-CH_2-CH_2-)_n$) и влияния добавок деканола на процессы его самоорганизации методом флуоресцентного тушения. В качестве пробы использовался ароматический углеводород пирен, в качестве тушителя – цетилпиридиний бромид.

Спектры флуоресценции регистрировали на сканирующем спектрофлуориметре «Cary Eclipse» фирмы «Varian». Длина волны возбуждения пирена 335 нм.

В ходе данного эксперимента были построены концентрационные зависимости полярности пирена I_1/I_3 в системах на основе неионного ПАВ. На основании полученных кривых были определены значения ККМ, представленные в таблице 1. Полученные данные согласуются с результатами тензиометрии, ЯМР и ЭПР [1].

Таблица 1 – Значения ККМ и чисел агрегации, полученные методом флуоресценции

№	Состав системы	ККМ, моль/л	N
1	$C_{12}EO_4/H_2O$	$8,70 \cdot 10^{-5}$	129
2	$C_{12}EO_4/H_2O/C_{10}H_{21}OH$ m.r.=0,2	$9,80 \cdot 10^{-5}$	122
3	$C_{12}EO_4/H_2O/C_{10}H_{21}OH$ m.r.=0,4	$10 \cdot 10^{-5}$	112
4	$C_{12}EO_4/H_2O/C_{10}H_{21}OH$ m.r.=0,6	$11 \cdot 10^{-5}$	85

Для оценки чисел агрегации были сняты спектры поглощения системы $C_{12}EO_4/H_2O$ в присутствии пирена ($C=1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и различных концентрациях тушителя - цетилпиридиний бромида ($C=0-8 \cdot 10^{-6}$ моль/л) для $C_{12}EO_4/H_2O$. Были получены спектры флуоресценции и зависимости отношения интенсивности сигналов пирена от концентрации тушителя при различных концентрациях ПАВ. Расчет чисел агрегации проводился согласно методике [2].

В ряду исследуемых многокомпонентных систем содержащих деканол, по сравнению с системой $C_{12}EO_4/H_2O$, наблюдается снижение чисел агрегации с увеличением содержания деканола. Наблюдаемое уменьшение числа агрегации молекул ПАВ указывает на проникновение деканола внутрь сферической мицеллы и подтверждает образование смешанных мицелл. При дальнейшем увеличении содержания деканола в системе происходит разделение фаз.

Таким образом, используя метод флуоресцентного анализа, рассмотрено влияние добавок деканола на процессы самоорганизации растворов неионного ПАВ. Влияние деканола на изучаемые системы сопровождается уменьшением чисел агрегации, что связано с образованием смешанных мицеллярных агрегатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 11-03-00679-а

[1] Н.М. Селиванова, М.А. Кузовкова, А.И. Галеева, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник Казанского Технологического Университета. – 2011. - №18. – 19-26.

[2] M. Flor Rodriguez Prieto, M. Carmen Ri'os Rodriguez, Manuel Mosquera Gonzalez, Ana M. Ri'os Rodriguez, and Juan Carlos Mejuto Fernandez // Journal of Chemical Education. – 1995. - №7. – 662-663.

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО ТИОКОЛА

А.Р.Курбангалеева А.Р. А.И.Куркин, Р.Р. Валеев,
Г. Н. Хайруллина, Ю. Н. Хакимуллин.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, kurbangaleeva1987@mail.ru*

Герметизирующие материалы на основе реакционноспособных олигомеров в последние годы приобретают все более возрастающее значение. Особое место среди них занимают герметики на основе полисульфидных олигомеров (ПСО), основным представителем которых является жидкий тиокол и тиолсодержащие полиэферы [1].

Герметики на основе ПСО, применяемые в строительстве должны обеспечивать герметичность конструкции в условиях эксплуатации и быть приспособлены под механизированную переработку. Для регулирования вязкостных свойств герметизирующей композиции при переработке и улучшения деформационных свойств герметиков при эксплуатации широко используются пластификаторы. Так как герметики строительного назначения являются высоконаполненными (содержание ПСО в герметике составляет 20-30%) значительное влияние на свойства оказывает не только природа основной цепи олигомера и наполнитель, но и пластификатор, количество которого сравнимо с количеством ПСО. Следует, однако, отметить, что в литературе недостаточно сведений по влиянию

пластификаторов на технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства герметиков на основе ПСО.

Изучалось влияние хлорпарафинов, дибутилфталата (ДБФ), и бензилбутилфталата нашедших широкое применение в составе тиоколовых герметиков и наряду с ними ЭДОСа - смесь производных 1, 3- диоксанов; ДБЭА - ди-2-бутоксипиридина; ДОС – диоктилсебацата; ПН-6и БОА - бензил-2-этилгексилпиридината на вязкостные и физико-механические свойства тиоколовых герметиков. При выборе пластификаторов учитывалась их совместимость с жидким тиоколом.

Изучалось влияние пластификаторов на реологические свойства составов на основе ПСО, наполненных мелом. Было установлено, что практически для всех изученных пластификаторов при содержании до 20 мас.ч., наблюдается сильное снижение вязкости, а при большем их содержании скорость снижения вязкости замедляется.

Увеличение содержания пластификаторов в герметиках приводит к уменьшению прочности и увеличению относительного удлинения. Следует отметить, что при введении до 20 мас. ч. ДБЭА, ДОС и ПН-6 наблюдается, некоторое увеличение прочности. По-видимому, это можно связать с улучшением распределения наполнителя в композиции. При дальнейшем увеличении содержания пластификаторов во всех случаях наблюдается снижение прочности наиболее сильное для ДБФ, ЭДОС, ХП и БОА, что вполне коррелирует с результатами их влияния на вязкостные свойства.

Наиболее сильное увеличение относительного удлинения в составах на основе жидкого тиокола наблюдается при введении ЭДОС и ПН-6 при содержании до 20 мас. ч.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что наибольшее влияние на свойства тиоколовых герметиков оказывает совместимость пластификатора с жидким тиоколом, вязкость самого пластификатора и его рН, оказывающее сильное влияние на жизнеспособность герметиков.

Список литературы:

1. Герметики на основе полисульфидных олигомеров: синтез, свойства, применение / Ю. Н. Хакимуллин, В. С. Минкин, Ф. М. Палютин [и др.] - М.: Наука, 2007.- 301 с.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ОКСИЭТИЛИРОВАННОГО ОЛИГОМЕРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ В НАНООРГАНИЗОВАННЫХ СРЕДАХ НА ЕГО ОСНОВЕ

Макарова* Д.В., Селиванова* Н.М., Галяметдинов* Ю.Г.

**Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, leonteva.darya@mail.ru*

Исследование процессов спонтанной самоорганизации растворов ПАВ является одним из активно развивающихся направлений в современной химии. Экспериментальный и теоретический материал, касающийся процессов самопроизвольной агрегации молекул ПАВ в мицеллы обширен и велик, однако исследования совместной ассоциации молекул ПАВ и ионов лантаноидов, влияния добавок органического компонента в данных системах на процессы мицеллообразования и надмолекулярную организацию в концентрированном состоянии на сегодняшний день малочисленны [1,2].

В работе были исследованы процессы самоорганизации неионного ПАВ - монододецилового эфира декаэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ в присутствии добавок органического компонента - деканола в широком диапазоне концентраций, а также определено влияние ионов лантаноидов - $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, на поверхностно-активные свойства ПАВ в многокомпонентных системах и установлены закономерности изменения люминесцентных свойств комплексов тербия и европия в процессе солюбилизации организованными микрогетерогенными средами.

На основании изотерм адсорбции проанализировано изменение поверхностно-активных свойств ПАВ в присутствии добавок деканола. Найдена экстремальная зависимость изменения ККМ с минимумом при содержании деканола 0.4 моль. При добавлении деканола в диапазоне 0,2-1,5 моль наблюдается снижение поверхностного натяжения до 28 мН/м по сравнению с бинарной системы ПАВ/ H_2O - 35 мН/м ($C=1,02 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Наблюдаемый эффект связан с проникновением молекул деканола внутрь мицеллярного агрегата и образованием смешанной мицеллы.

Проведен анализ параметров адсорбционного слоя: значений предельной адсорбции, размеров полярной и гидрофобной частей молекулы. Определено, что значение площади, занимаемой одной молекулой ПАВ в присутствии деканола при различном мольном соотношении возрастает по сравнению с бинарной системой. Найденная закономерность подтверждает образование смешанной мицеллы. Согласно литературным данным [3], для неионных ПАВ характерно внедрение молекул солюбилизата, в нашем случае деканола, в наружную

гидрофильную оболочку мицелл, образованную беспорядочно изогнутыми полиоксиэтиленовыми цепями. При этом гидроксильная группа деканола способна образовывать водородную связь с эфирным атомом кислорода оксиэтиленовых групп.

Исследование агрегационных свойств систем было проведено методом динамического рассеяния света (ДРС). Анализ данных показал, что системы $C_{12}EO_{10}/H_2O/Dec$ при мольном соотношении ПАВ/Dec равным 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 и 1,5 являются монодисперсными и эффективный гидродинамический размер составляет 6-9 нм. При введении деканола наблюдалось увеличение размера мицелл, по сравнению с бинарной системой $C_{12}EO_{10}/H_2O$ (3-4 нм), что связано с образованием смешанных агрегатов.

Известно, что солюбилизация хелатов лантаноидов в наноразмерных мицеллах поверхностно-активных веществ сопровождается дополнительным возрастанием интенсивности сенсibilизированной люминесценции благодаря концентрированию, сближению реагирующих компонентов, повышению устойчивости комплексов, а также экранированию люминесцирующей частицы от посторонних тушителей.

Сравнительный анализ люминесцентных характеристик комплексов Tb(Phen) и Eu(Phen) в мицеллярных средах оптимизированного состава (табл. 1) показал, что при солюбилизации хелата тербия в присутствии деканола незначительно снижается эффективность люминесценции (η), однако увеличивается время жизни люминесценции (τ) в 1.8 раз. Для хелата европия эффективность люминесценции не изменяется, а время жизни возрастает в 1.5 раз.

Таблица 1. Люминесцентные характеристики комплексов лантаноидов в nanoорганизованных средах

Система	τ , мкс	η
$C_{12}EO_{10}/Tb/Phen/H_2O$ 1:1:1	99	1,98
$C_{12}EO_{10}/Tb/Phen/Dec/H_2O$ 1:1:1:0.4	176	1,12
$C_{12}EO_{10}/Eu/Phen/H_2O$ 1:1:1	170	1,22
$C_{12}EO_{10}/Eu/Phen/Dec/H_2O$ 1:1:1:0.4	249	1,19

Полученные данные показывают потенциальную возможность управления люминесцентными свойствами комплексов лантаноидов путем варьирования состава nanoорганизованных сред.

Литература

1. Селиванова Н. М. / Н.М. Селиванова, М.А. Кузовкова, А.И. Галеева, Ю.Г. Галяметдинов// Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 18. – С.19-26.
2. Галеева А.И./ А.И. Галеева, А.Б. Конов, О.И. Гнездилов, К.М. Салихов, Ю.Г. Галяметдинов// Журнал Физической химии. – 2010. - №5. – С.23-27.
3. Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces / J.N. Israelachvili //Academic Press limited. – 1998. -380с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 11-03-00679-а.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОШКОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ СКИ-3

Маннапова* Л.Р, Хусаинов* А.Д., Черезова* Е.Н, Удоратина** Е.В.,
Щербакова** Т.П., Кучин** А.В.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», Казань, Россия, *Институт химии УрО
РАН, г. Сыктывкар*

Проблема создания полимерных материалов с высоким комплексом физико-механических свойств остается актуальной для резиновой промышленности в целом, и для армированных резин в частности. Определенный интерес вызывают исследования, направленные на использование для этих целей промышленных отходов. Многотоннажным отходом деревообрабатывающей промышленности является целлюлоза. Вопрос использования в полимерной промышленности модифицированной целлюлозы и лигнина изучается на протяжении не одного десятка лет. Были получены положительные результаты по использованию ряда лигно-целлюлозных добавок в резинах. Однако в связи с недостаточной способностью использованных продуктов распределяться в каучуковой матрице, исследованные добавки не нашли промышленного применения.

В ходе данной работы, проведено изучение влияния ряда модифицированных целлюлознолигновых продуктов на когезионные свойства резиновых смесей, а также комплекс физико-механических характеристик резин, включая адгезионную прочность. Изучаемые

добавки были получены в Институте химии УрО РАН. Целлюлознолигнинные продукты содержали от 0,06 до 25% лигнина.

Установлено, что введение и повышение дозировки лигнинсодержащих добавок до 5 мас.ч. на 100 мас.ч. СКИ-3 мало отражается на вулканизационных характеристиках резиновых смесей.

Выявлено, что введение модификатора позволяет повысить когезионную прочность резин. Оптимальным количеством добавки при этом 1,5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Прочность резины при разрыве и раздире при увеличении дозировки модификатора от 0,5 до 2 мас.ч. возрастет для всех образцов. Найдено, что модуль при 300% удлинении при введении всех исследованных модификаторов возрастает с увеличением их количества в резиновой смеси от 0,5 до 2% мас. В большей степени возрастание модуля 300% наблюдалось для образцов содержащих модификатор с большим количеством лигнина. Относительное удлинение при разрыве и относительное остаточное удлинение увеличивается аналогично. Повышение дозировки модификатора снижает эластичность по отскоку и увеличивает твердость резин.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И НОВЫХ АМИННЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ

Медведева* К.А., Сулейманова* Р.В., Черезова* Е.Н.

**Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, kmedvedeva@rambler.ru*

Бетоны, содержащие полимерные связующие, нашли применение в конструкциях зданий химической промышленности, при устройстве полов промышленных и общественных зданий с тяжелыми условиями эксплуатации [Шевченко, В.А. Технология специальных бетонов: Учебн. пособие по лаб. работам для подготовки магистров по специальности 270100.68.22 «Пр-во, контроль качества и применение материалов, изделий и конструкций в стр-ве» / В.А. Шевченко. – Красноярск: СФУ, 2008. – 142 с.]. В связи с возрастанием требований к качеству строительных материалов, их работоспособности в экстремальных условиях эксплуатации в различных климатических зонах, работы в этом направлении активно продолжаются. Они направлены, в первую очередь, на разработку конструкционных материалов, обладающих повышенными

прочностными характеристиками. В качестве полимерных связующих используют эпоксидные полимеры, эксплуатационные свойства которых зависят во многом от отверждающего агента. Эффективными отвердителями холодного отверждения эпоксидиановых связующих являются аминифенолы.

В ходе данной работы была исследована возможность создания эпоксидноцементного материала с использованием новых азотсодержащих соединений, полученных по методике [Медведева, К.А. Синтез новых алкиламинофенольных отверждающих агентов для эпоксидных олигомеров / К.А. Медведева, Е.Н. Черезова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – Т. 14.- № 14. – С. 201-204.], в качестве отвердителей водной эмульсии эпоксидной смолы в составе полимерцементных растворов.

Результаты ранее проведенных исследований показали [Медведева, К.А. Исследование новых N-содержащих соединений в качестве отвердителей для эпоксидных композиционных материалов / Е.Н. Черезова, Р.В. Сулейманова, Т.А. Мангушева, Л.М. Пилишкина // сб. тезисов Всероссийской молодежной научной школы «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» / Казан. нац. иссл. технол. ун-т. – Казань, 2012 г.], что время жизни полимерцементных растворов, отвержденных синтезированными отвердителями в среднем на 5-10 % меньше, чем время жизни полимерцементных растворов, отвержденных промышленным отвердителем АФ-2.

В ходе текущего исследования было выявлено, что прочность на сжатие эпоксидноцементных материалов, отвержденных с помощью синтезированных отвердителей в среднем на 9-41 % выше прочности материалов, отвержденных промышленным аналогом – отвердителем АФ-2.

Добавление полимерного связующего в цементные растворы, наряду с повышением прочностных свойств, позволяет снизить водопоглощение цементных материалов в среднем на 20%, по сравнению с результатами испытаний композиций полученных с помощью промышленного отвердителя.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК № 14.740.11.1068

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРПОЛИМЕРОВ

Михалицын А.А., Хитрин С.В., Фукс С.Л., Рязанцева Е.А.

**ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет»*

г.Киров, Россия, e-mail: FDRKlio@yandex.ru

Анодирование - основной метод защиты от коррозии, повышения прочности и износостойкости, придания поверхности деталей из алюминия и его сплавов диэлектрических свойств.

Получение композиционных электрохимических покрытий на алюминиевых сплавах, обладающих повышенными физико-механическими характеристиками: износостойкостью, термостойкостью, повышенными антикоррозионными и диэлектрическими свойствами, улучшенной цветовой гаммой является актуальной задачей. В работе исследовалась возможность введения в электролит анодирования жидких отходов крупнотоннажного производства фторполимеров, позволяющая создать новые композиционные электрохимические покрытия (КЭП) с одновременным решением проблемы утилизации отходов, например, на основе маточных растворов (МР) получения фторопласта Ф-4Д [1].

Маточный раствор процесса синтеза фторкаучука марки СКФ-26, представляющего сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена (ВДФ-ГФП), содержит в своем составе полифторсодержащие производные углеводородов и незначительное количество ионов аммония (0,25 г/л), сульфатов (до 1 г/л), фторидов (до 0,06 г/л). Частицы дисперсной фазы представлены олигомерами сополимера ВДФ-ГФП и имеют размер до 150 нм (0,15 мкм). Данный маточный раствор обладает следующими свойствами.

Таблица 1 – Свойства маточного раствора

Свойство маточного раствора сополимера ВДФ-ГФП	Значение свойств
Плотность, кг/м ³	996,05-999,89
Кинематическая вязкость, сСт	0,109
Водородный показатель, pH	4,57
Сухой остаток, г/100 г	0,02-0,03

Получение КЭП осуществляется в электролите, содержащем щавелевую и лимонную кислоты, где дисперсной фазой являются частицы (ВДФ-ГФП) в количестве не более 0,10 г/л, присутствующие в маточном растворе процесса синтеза фторкаучука марки СКФ-26. Скорость

образования КЭП составляет $\sim 1,0-1,5$ мкм/мин. Внешний вид получаемого покрытия представлен на рисунке 1.

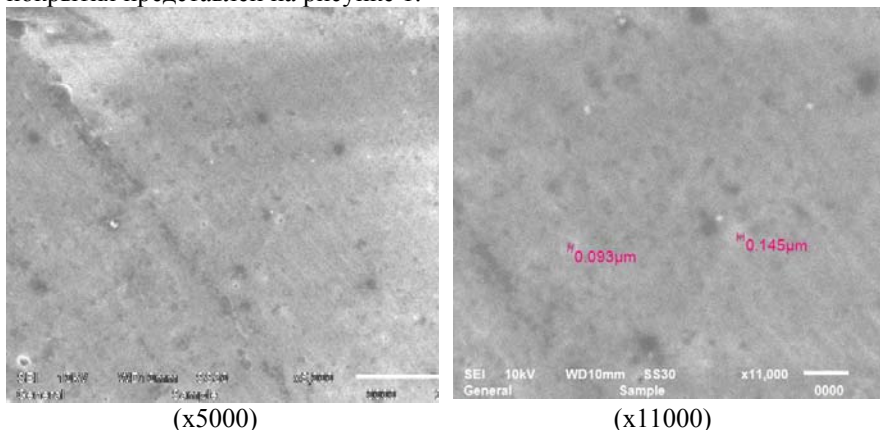


Рис. 1 – Внешний вид КЭП

Как видно из рисунка, получается ровное равномерное покрытие с порами диаметром 0,09 – 0,145 мкм.

Получаемое покрытие обладает повышенной твердостью. Твердость получаемого покрытия измерялась по методу Виккерса согласно ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 и приведена в таблице 2.

Таблица 2 –Твердость (HV) покрытий на сплаве АД31

Покрытие	HV по Виккерсу, кгс/мм ²
Оксидированный алюминий (Щавелевокислый электролит)	144 ± 15
Оксидированный алюминий (Сернокислый электролит) [2]	470 ± 15
КЭП (Щавелевокислый электролит + МР сополимера ВДФ-ГФП)	1200 ± 20

При одинаковой толщине анодного покрытия (~ 30 мкм) и КЭП, полученного с использованием маточного раствора СКФ-26, его твердость в 8 раз выше, чем покрытия, анодируемого в щавелевокислом электролите.

Коррозионная стойкость покрытия, полученного по данному способу, соответствует стойкости принятой по ГОСТ 9.031-74 как "совершенно стойкая".

КЭП имеет широкую возможность для использования в процессах упрочнения элементов самолетов, судов, автомашин и другой техники, подвергающихся коррозионному воздействию с приданием других специальных характеристик, таких как гидрофобность, антипригарность и антинакипные свойства.

Данный способ формирования покрытия алюминиевых сплавов на маточном растворе сополимера ВДФ-ГФП позволяет получить долговечное твердое покрытие, работающее в большом интервале температур.

Литература

- [1] Фукс С.Л., Михалицын А.А., Хитрин С.В., Селезенева Е.А., Филатов С.Ю. Использование суспензий и отходов производства фторопластов при анодировании алюминия // Бутлеровские сообщения. 2011. Т.26. №10. С. 50-55.
- [2] Синявский В.С., Александрова Т.В. Способ твердого анодирования изделий из алюминиевых сплавов. Патент РФ № 2390588, С 25 D11/10, опубл. 27.05.2010.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА НАПОЛНЕННЫХ МЕЛАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ.

Муртазина*Л. И., Галимзянова Р. Ю., Хакимуллин Ю. Н.
Кафедра ХТПЭ, КНИТУ, Казань, РФ, Lysenechka@mail.ru

Неотверждаемые герметизирующие материалы на основе эластомеров широко используются в различных областях человеческой деятельности с целью гидро-, пароизоляции, антикоррозийной защиты поверхностей, а так же вибро- и шумоизоляции. Такие композиции не вулканизуются и поэтому в процессе эксплуатации остаются в том же химическом и физическом состоянии, что и в момент их нанесения.

Среди большого числа эластомерных герметиков особый интерес представляют материалы на основе этиленпропиленового каучука (СКЭПТ) благодаря высоким эластическим свойствам, отличной стойкости к тепловому, озонному и фото- старению.

Возможность высокого наполнения композиций позволяет значительно удешевить их по сравнению с другими типами полимерных герметизирующих материалов.

На сегодняшний день одним из самых доступных наполнителей является мел, поэтому представляло интерес исследование влияния мелов различных марок на свойства неотверждаемых композиций на основе СКЭПТ.

С этой целью было изучено влияние мелов следующих марок:

- МТД-2, размер частиц 20 мкм,
- Оmyacarb 5КА, 5 мкм
- Оmyacarb 2КА, 2 мкм
- Winnofil SPT, 0,05 мкм

Мела вводились в количестве 0 - 210 мас. ч., с шагом в 30 мас. ч.

В результате проведенных исследований было изучено влияние мелов различной природы, дисперсности и содержания на физико-механические и адгезионные свойства композиций на основе СКЭПТ с термопластом (СЭВА 11808-340, содержание ВА 28%) и без.

Для композиций без термопласта эффективность наполнителей при оценке адгезии к дюралюминию снижается следующим образом: МТД-2 > Оmyacarb 2КА > Оmyacarb 5КА > Winnofil SPT, к стеклу: МТД-2 > Оmyacarb 5КА > Оmyacarb 2КА > Winnofil. Влияние мелов на когезионную прочность композиции снижается в ряду: МТД-2 > Оmyacarb 2КА > Winnofil SPT > Оmyacarb 5КА. Относительное удлинение падает с увеличением содержания наполнителя: Оmyacarb 2КА > Winnofil SPT > Оmyacarb 5КА > МТД-2.

Для композиций с СЭВА 11808-340 наблюдается несколько иная картина, мел Winnofil SPT практически не влияет на уровень адгезии ни к дюралюминию, ни к стеклу. По степени влияния на адгезию к дюралюминию остальные наполнители расположились в следующей последовательности: Оmyacarb 2КА > МТД-2 > Оmyacarb 5КА; к стеклу: МТД-2 > Оmyacarb 2КА > Оmyacarb 5КА. Все мела увеличивают когезионную прочность композиций, наибольшее влияние оказывает МТД-2, наименьшее Winnofil SPT, Оmyacarb 2КА и Оmyacarb 5КА имеют близкий уровень свойств. Относительное удлинение падает с увеличением содержания наполнителя: Оmyacarb 2КА > Оmyacarb 5КА > МТД-2. Композиции наполненные Winnofil SPT проявляют аномальную зависимость, относительное удлинение растет с увеличением содержания наполнителя.

ВЛИЯНИЕ МЕЛА НА СВОЙСТВА НЕОТВЕРЖДАЕМЫХ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА.

Муртазина*Л. И., Галимзянова Р. Ю., Хакимуллин Ю. Н.
Кафедра ХТПЭ, КНИТУ, Казань, РФ, Lysenechka@mail.ru

Неотверждаемые герметизирующие материалы на основе эластомеров широко используются в различных областях человеческой деятельности с целью гидро-, пароизоляции, антикоррозийной защиты поверхностей, а так же вибро- и шумоизоляции. Такие композиции не вулканизуются и поэтому в процессе эксплуатации остаются в том же химическом и физическом состоянии, что и в момент их нанесения.

Среди неотверждаемых герметиков на основе эластомеров большой интерес представляют материалы на основе этиленпропиленового каучука (СКЭПТ) благодаря отличной стойкости к тепловому, атмосферному, озонному и фото- старению.

Возможность высокого наполнения композиций позволяет значительно удешевить их по сравнению с другими типами полимерных герметизирующих материалов.

На сегодняшний день одним из основных наполнителей является мел, на рынке представлено большое количество марок с различной дисперсностью и полярностью поверхности частиц, которое позволяет варьировать как технологические, так и физико-механические свойства герметиков.

В связи с этим изучалось влияние мелов следующих марок: МТД-2, размер частиц 20 мкм, Оmyacarb 5КА, 5 мкм, Оmyacarb 2КА, 2 мкм, Winnofil SPT, 0,05 мкм.(до 200 мас. ч.)

Было установлено, что природа и содержание мела оказывает существенное влияние на деформационно-прочностные свойства, адгезию к стеклу и дюралюминию неотверждаемых герметиков на основе СКЭПТ.

Активность изученных мелов зависит от дисперсности, полярности поверхности и полярности полимерной составляющей, которая регулировалась введением полярного термопласта.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Нигматуллина А.И., Вольфсон С.И., Охотина Н.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
г. Казань, Россия, ул.К.Маркса,68, nigmatullina-al@mail.ru

Композиты, полученные с использованием наноструктур, обладают уникальными свойствами. Это приводит к формированию спроса на нанокompозиты в разнообразных областях промышленности. Именно наличие потребности в нанокompозитах со стороны достаточно широкого круга отраслей способствует дальнейшему росту сектора.

Анализ литературных данных показал, что последние 20 лет во всем мире ведутся интенсивные работы по получению нанокompозитов на основе полиолефины-слоистый силикат. С 2001г. эти исследования проводятся и в России. Одним из основных преимуществ применения модифицированного слоистого силиката, в частности монтмориллонита, в качестве наполнителя является то, что многие физико-механические свойства могут быть существенно улучшены, по сравнению с другими наполнителями, введением небольшого количества слоистого силиката.

В последние годы интенсивно развивается производство и применение нового композиционного материала – динамически вулканизованных термоэластопластов (ДТЭП), сочетающих свойства вулканизованных каучуков при эксплуатации и термопластов в процессе переработки. По своим характеристикам, особенностям получения и переработки ДТЭП принципиально отличается от каучуков и пластиков. В настоящее время ДТЭП благодаря своим свойствам является сырьем, завоевывающим мировой рынок с прогрессией 10 – 15 % в год. Особый интерес для потребителей представляют ДТЭП на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНКС) и полипропилена (ПП) как материала используемого для производства автодеталей и в нефтяной промышленности. Однако при смешении полярной эластомерной фазы и неполярной термопластичной фазы в паре БНКС – ПП имеет место плохая совместимость полимеров, вследствие чего материал имеет невысокие упруго-прочностные и термические характеристики. Одним из возможных путей улучшения комплекса свойств композиций на основе БНКС – ПП является введение в него природного наноразмерного наполнителя – органоглины, в частности, монтмориллонит «Cloisite 15A». В этой связи представляется интересным и важным было изучить влияние монтмориллонита на свойства ДТЭП.

ДТЭП изготавливались в смесительной камере пластикордера «Brabender» при введении органоглины в дозировке до 7 мас. ч. на 100 мас.ч. полимера как в полиолефиновую, так и в каучуковую фазы. Полученные композиции экструдировались через целевую головку пластикордера, из ленты материала изготавливались образцы для испытаний.

Установлено, что введение 1-3 мас. ч. монтмориллонита приводит к повышению упруго-прочностных характеристик динамических термоэластопластов, в частности, модуль упругости возрастает на 27-54%. Улучшаются и термические свойства ДТЭП. Так, температура начала деструкции, равная 269°C для исходного ДТЭП, повышается до 350°C для ДТЭП с 1 мас. ч. ММТ и 343°C – для ДТЭП с 3 мас.ч. ММТ. Исследована также стойкость ДТЭП к действию агрессивных сред. Показано, что введение монтмориллонита уменьшает степень набухания и, следовательно, повышает стойкость к действию агрессивных сред. Результаты реологических исследований (MPT Monsanto, температура 170-210°C) и оценки упруго-гистерезисных характеристик композиций (динамический реометр RPA 2000, диапазон деформации от 0 до 10%, температуры – от 40 до 130°C, частоты – от 0,1 до 10 Гц) также показали положительное влияние слоистого наполнителя на свойства. Исследование полученных композиций методом XRD позволяет объяснить улучшение физико-механических ДТЭП эксфолиацией наноразмерных частиц монтмориллонита в полимерной матрице. В настоящее время проводятся исследования по модификации динамических термоэластопластов бентонитовыми глинами отечественного происхождения.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 11.

Никифоров А.А. Шайхуллин И.Р. Волков И.В. Кимельблат В.И.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, ул. Карла Маркса 72, antonnikifor@gmail.com.

Полиамиды обладают рядом уникальных свойств, таких как, высокая прочность, стойкость к длительному воздействию высоких температур, а также химическая стойкость в агрессивных средах. Поэтому они широко применяются в газопроводах, пневматических системах, пищевой промышленности и медицине [1]. Но существуют и некоторые

недостатки, такие как трудности при переработке и склонность к гидролитической деструкции.

Для улучшения технологичности и увеличения стойкости к гидролитической деструкции, в полиамид вводили линейный полиэтилен низкой плотности с привитым малеиновым ангидридом, сополимером этилена с винилацетатом, а также полиэтиленом высокой плотности.

Композиции получали в смесительной камере пластикордера «Brabender PL-2000» при температуре 230 °С и скорости вращения роторов 60 об/мин. Для физико-механических испытаний получали ленту толщиной 1,3 мм на одношнековом лабораторном экструдере плоскощелевую головку. Были получены композиции на основе полиамида 11 с различным содержанием полиолефинов.

Показано влияние количества и природы модификатора на реологические свойства композиции. Проведены физико-механические испытания, и построены графические зависимости прочностных характеристик от содержания и типа полиолефина.

Литература:

1. Rilsan® polyamide 11 in Oil & Gas off-shore Applications Reference.//2003 Atofina.

ЭПОКСИУРЕТАНОВЫЕ ЛАКОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Николаева Н.П., Кузьмин М.В., Кольцов Н.И.

*Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова,
Чебоксары, Россия, niknara@mail.ru*

Одной из основных тенденций развития производства эпоксиуретановых композиций (ЭУК) является разработка покрытий, обладающих высокими эксплуатационными свойствами: сопротивлением к истиранию, устойчивостью к резким перепадам температуры, влажности, агрессивным средам [1]. В настоящее время разработаны и внедрены несколько таких ЭУК: УР-231, АП-1, «ЭПУЛАК» и «Эпур-ЖД». Однако они обладают рядом недостатков - малой жизнеспособностью, низкой светостойкостью и хрупкостью. Поэтому актуальным является создание ЭУК, которые лишены этих недостатков и могут эксплуатироваться в условиях высоких поверхностных нагрузок, интенсивного воздействия различных агрессивных сред. Целью настоящей работы являлось получение эпоксиуретановых полимерных покрытий с повышенными

физико-механическими свойствами. Для этого был использован псевдофорполимерный метод, основанный на отверждении эпоксиполиэфирных олигомеров изоцианатсодержащими форполимерами. Эпоксиполиэфирные олигомеры получали взаимодействием эпоксидиановой смолы ЭД-20 с низкомолекулярными полиэфирами по методике [2]. Синтезы вели при температурах 160-180°C. Изоцианатсодержащие форполимеры синтезировали путем взаимодействия полиизоцианата с полиэфирами при температуре 60°C и остаточном давлении 3 - 5 мм. рт. ст., содержание полиизоцианата варьировали от 10 до 30 мас.ч. на 1 мас.ч. полиэфира. Отверждение эпоксиполиэфирных олигомеров проводили изоцианатсодержащими форполимерами при температуре 100°C в течение 4 часов.

Установлено, что оптимальные эксплуатационные свойства наблюдаются у ЭУК, полученных на основе олигомерной смеси с содержанием эпоксидиановой смолы в количестве 10-20 мас.ч. и изоцианатсодержащего форполимера с содержанием полиизоцианата 20 мас.ч., при эквимолярном соотношении функциональных групп $\text{NCO}/(\text{OH}+) = 1/1$. Данные полимеры не вспениваются при отверждении. Горячее отверждение повышает степень сшивки полимера, улучшает физико-механические свойства, а также химстойкость в агрессивных средах (щелочи, кислоты, органические растворители): прочность при разрыве 50-60 МПа при относительном удлинении 150-160%; степень набухания не выше 17% в органических растворителях (ацетоне, этаноле) и не выше 3% в растворах кислот и щелочей.

Таким образом, нами разработаны составы ЭУК без использования органических растворителей. ЭУК характеризуются высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Покрытия на основе разработанных ЭУК могут найти применение в электротехники и машиностроение для защиты металлических поверхностей и различных изделий, работающих в агрессивных средах.

Литература

1. Кириллов А.Н., Софьина С.Ю., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я. *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2003. №4. С 25-28.
2. Николаева Н.П., Кузьмин М.В., Кольцов Н.И. Способ получения эпоксиполиуретанов. Пат. РФ №2457220 (2012).

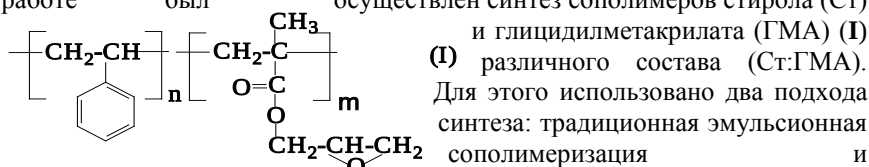
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА

Николаева* О.И., Усачева* Т.С., Агеева* Т.А., Койфман** О.И.
 *НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного
 химико-технологического университета (ИГХТУ), Иваново, Россия, E-
 mail: onik@isuct.ru

** Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

Разработка эффективных методов синтеза новых функциональных материалов на основе синтетических сополимеров является важной задачей. Чаще всего такие процессы протекают в растворах. В связи с этим эффективность реакций будет зависеть от многих факторов, к которым, в частности, относятся доступность активных групп, зависящая от структуры раствора, «качества» используемого растворителя и взаимодействия полимера с растворителем.

На протяжении нескольких лет на кафедре Х и ТВМС ФГБОУ ВПО «ИГХТУ» синтезируются разные типы полимеров-носителей, имеющие реакционно-способные группы, участвующие в дальнейшей цепочке превращений. Большое внимание уделяется синтезу сополимеров стирола, содержащих активные эпоксидные группы, которые обладают повышенной реакционной способностью и не требуют дополнительного активирования при последующих превращениях. Наличие эпоксидных групп позволяет в мягких условиях ковалентно закреплять различные низкомолекулярные соединения. С целью конструирования таких полимеров-носителей методом радикальной (со)полимеризации в данной работе был осуществлён синтез сополимеров стирола (Ст)



безэмульгаторная сополимеризация. Исследовано влияние температуры и состава реакционной системы на структуру и свойства полученных соединений.

Проведены вискозиметрические исследования растворов сополимеров стирола и глицидилметакрилата составов 97:3 и 90:10, полученных по обоим вариантам, в ДМФА и толуоле в интервале температур 20-35°C. Показано, что данные растворы сополимеров относятся к системам с верхней критической температурой растворения.

Исследовано влияние температуры на свойства разбавленных растворов сополимеров Ст:ГМА. Для растворов сополимеров Ст:ГМА в толуоле и в ДМФА с ростом температуры происходит увеличение характеристической вязкости и уменьшение константы Хаггинса (табл. 1).
Таблица 1 – Влияние температуры на реологические характеристики разбавленных растворов сополимеров стирола и глицидилметакрилата в ДМФА и толуоле

Исходное массовое соотношение Ст:ГМА (состав Сополимера масс %)	Молеку- лярная масса а. е. м.	Тем- пера- тура °С	Харак- терис- тическая вязкость <[η]>, дл/г	Конс- танта Хаг- гинса K _х	<h ² > ^{1/2} мкм
1	2	3	4	5	6
ДМФА					
Безэмульгаторная сополимеризация					
95:5 (97:3)	43000	20	0,071	7,08	0,154
		25	0,098	2,57	0,173
		30	0,099	1,08	0,174
		35	0,105	0,84	0,177
90:10 (90:10)	72000	20	0,188	7,38	0,337
		25	0,194	7,34	0,34
		30	0,217	3,71	0,353
		35	0,237	1,67	0,364
85:15	не растворяется				
80:20	не растворяется				
Традиционная сополимеризация					
95:5 (97:3)	56000	20	0,137	5,56	0,300
		25	0,169	4,88	0,321
		30	0,181	2,69	0,329
		35	0,231	0,97	0,357
90:10 (90:10)	85000	20	0,193	5,74	0,386
		25	0,208	3,65	0,396
		30	0,246	1,27	0,419
		35	0,297	1,11	0,446
Толуол					
Безэмульгаторная сополимеризация					
95:5 (97:3)	43000	20	0,245	7,62	0,333
		25	0,269	5,42	0,344
		30	0,284	4,41	0,350
		35	0,308	1,51	0,359

1	2	3	4	5	6
90:10 (90:10)	72000	20	0,344	7,59	0,443
		25	0,373	2,93	0,455
		30	0,424	2,07	0,475
		35	0,446	0,93	0,483
85:15	не растворяется				
80:20	не растворяется				
Традиционная сополимеризация					
95:5 (97:3)	56000	20	0,316	6,28	0,396
		25	0,319	4,93	0,397
		30	0,454	3,81	0,447
		35	0,502	1,49	0,462
90:10 (90:10)	85000	20	0,345	6,19	0,469
		25	0,427	2,08	0,503
		30	0,517	1,73	0,536
		35	0,572	0,19	0,555

Установлено, что с ростом температуры макромолекулярный клубок для растворов сополимеров Ст:ГМА, полученных безэмульгаторной эмульсионной полимеризацией и традиционной сополимеризацией, увеличивается с ростом температуры. Показано, что все исследуемые сополимеры представляют собой индивидуальные химические соединения, характеризующиеся определенными значениями характеристической вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса K_η .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01000, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0840.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА СОДЕРЖАНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В СОПОЛИМЕРАХ 3,3-БИС(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА С ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ И ГЛИЦИДИЛАЗИДОМ

Орехова А.О., Нуруллина Е.В., к.х.н., Ахметгареева А.М.,
Хацринов А.И., д.т.н., Гатина Р.Ф., д.х.н.

*ФКП «Государственный научно-исследовательский институт
химических продуктов», г.Казань, Россия, e-mail: gniihp@bancorp.ru*

Повышение характеристик современных
высокоэнергетических комплексов материалов (ВЭМ) является основной целью

исследований, проводимых в этой области. Благодаря сочетанию физико-механических, термохимических показателей с высокой энтальпией образования сополимеры азидооксетанов и полиуретановые термоэластопласты (ПУТЭП) на их основе представляют интерес при компоновке ВЭМ. Наиболее часто используемыми мономерами для получения полиазидооксетанов являются 3,3-бис(азидометил)оксетан (БАМО), 3-азидометил-3-метил-оксетан, 3-нитратометил-3-метил-оксетан. С целью улучшения физико-механических свойств вышеуказанные мономеры часто сополимеризуют друг с другом или вводят другие более гибкие звенья тетрагидрофурана (ТГФ) или глицидилазида (ГА).

В основу технологии получения сополимеров БАМО с ТГФ (олиго-БАМТ) и БАМО и ГА (олиго-БГА) положены основные принципы предыдущих исследований: получение термопластичных сополимеров хлорсодержащих циклических эфиров с концевыми функциональными группами и последующим замещением хлора на азидную группу [1,2]. В качестве мономеров использовали БХМО, ТГФ и эпихлоргидрин при этом, соотношение БХМО:ТГФ варьировали от 87:13 до 70:30 и БХМО:эпихлоргидрин от 70:30 до 60:40 мольн. %. В качестве сокатализатора и регулятора молекулярной массы использовали 1,4-бутандиол.

Важным условием получения ПУТЭП с высокими физико-механическими характеристиками является соблюдение условия функциональности олигомера по гидроксильным группам, равной или близкой к 2. Для исследования влияния природы катализатора на среднюю функциональность сополимеров БХМО, а, следовательно, и сополимеров БАМО, были проведены опыты с использованием эфирата и тетрагидрофураната трехфтористого бора. Предварительно полученный комплекс катализатора с 1,4-бутандиолом вводили однократно либо дробно в течение синтеза. Также были проведены опыты, когда часть расчетного 1,4-бутандиола использовали для получения комплекса с катализатором, а другую часть вводили по окончании дозирования мономера.

Полученные результаты показали, что использование тетрагидрофураната трехфтористого бора в сравнении с эфиратом, при равном соотношении между мономером и 1,4-бутандиолом, позволяет получать олигомеры с более высоким содержанием гидроксильных групп (1,12-1,21 и 1,49-1,71 % масс. соответственно), что косвенно свидетельствует об увеличении функциональности по гидроксильным группам. Но в обоих случаях способ введения катализатора не оказывает существенного влияния на содержание гидроксильных групп. В тех случаях, когда часть 1,4-бутандиола вводили после окончания дозирования

мономера содержание гидроксильных групп составило 2,10 и 2,20 % масс. при этом расчетные значения составили 2,07 и 2,39 % масс. соответственно. Таким образом, показано, что, решающее значение имеет способ введения 1,4-бутандиола в реакционную массу, добавление которого после окончания дозирования мономера, способствует раскрытию оксетановых циклов на концах макромолекул, образовавшихся в результате побочной реакции. В результате содержание гидроксильных групп в олигомере приближается к расчетному значению.

Литература:

1. Орехова А.О., Нуруллина Е.В., Ахметгареева А.М., Хацринов А.И., Гатина Р.Ф., Михайлов Ю.М. Разработка технологии получения олигомеров азидооксетанов: I. получение олиго-3,3-бис(хлорметил)-оксетана – компонента для синтеза олиго-3,3-бис(азидометил)оксетана. // Химия и технология энергонасыщенных материалов. 2012. – Т.2. – №1. – С.126-129.

2. Орехова А.О., Нуруллина Е.В., Хацринов А.И., Гатина Р.Ф., Михайлов Ю.М. Разработка технологии получения олигомеров азидооксетанов: II. получение олиго-3,3-бис(азидометил) оксетана. // Химия и технология энергонасыщенных материалов. 2012. – Т.2. – №1. – С.121-125.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ 3,3-БИС(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА С ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ И ГЛИЦИДИЛАЗИДОМ

Орехова А.О., Нуруллина Е.В., к.х.н., Ахметгареева А.М., Хацринов А.И.,
д.т.н., Гатина Р.Ф., д.х.н.

*ФКП «Государственный научно-исследовательский институт
химических продуктов», г.Казань, Россия, e-mail: gniihp@bancorp.ru*

Исследованы физико-химические, термохимические свойства, молекулярно-массовое распределение образцов сополимеров 3,3-бис(азидометил)оксетана с тетрагидрофураном (олиго-БАМТ) и глицидилазидом (олиго-БГА). Анализ ИК-спектров сополимеров свидетельствует, что азидирование хлорсодержащих олигомеров протекает не полностью, и в спектрах присутствует полоса поглощения 720 см^{-1} , соответствующая колебаниям связи C-Cl. Содержание остаточного хлора в образцах составляет 1-5 %. Плотность образцов сополимеров, определенная пикнометрическим методом, находится в пределах 1,22-1,28

г/см³. Все сополимеры растворимы в ацетоне, этилацетате, тетрагидрофуране, хлористом метиле.

Исследование молекулярно-массового распределения (ММР) методом ГПХ показало, что сополимеры 3,3-бис(азидометил)оксетана (БАМО), характеризуются широким ММР, что характерно для полимеров, с коэффициентом полидисперсности для сополимеров с глицидилазидом до 2,40 и для сополимеров с тетрагидрофураном до 2,11. Молекулярная масса (M_n) образцов составила от 119 до 3769 в зависимости от соотношения мономер: 1,4-бутандиол. Установлено также наличие фракций гомополимеров БАМО, глицидилазида и тетрагидрофурана (ТГФ) в количестве 1-2 %. Содержание гидроксильных групп в сополимерах олиго-БАМТ и олиго-БГА коррелирует с содержанием гидроксильных групп в соответствующих хлорсодержащих сополимерах.

Методом ТГА были исследованы термохимические характеристики сополимеров. Различная реакционная способность мономеров 3,3-бис(хлорметил)оксетана и ТГФ приводит к образованию в азидированном сополимере олиго-БАМТ блоков, состоящих из последовательно расположенных звеньев БАМО и ТГФ, что обуславливает наличие двух температур начала интенсивного разложения сополимера олиго-БАМТ: первый этап – 185-200 °С, второй – 285-290 °С.

По сравнению с олиго-БАМТ, сополимеры БАМО с глицидилазидом обладают большей энергонасыщенностью. Температура начала разложения олиго-БГА находится в пределах 171-177 °С, что несколько ниже аналогичного показателя сополимеров БАМО с ТГФ (180-198 °С). Очевидно, это связано с тем, что содержание звеньев БАМО в сополимерах олиго-БАМТ больше, чем в сополимерах олиго-БГА.

Исследование химической стойкости показало, что при термостатировании образцов сополимеров при 110 °С в течение 4 часов давление выделившихся газов находится в пределах 9-15 мм рт. ст. для олиго-БАМТ и 18-27 мм рт. ст. для олиго-БГА (при норме не выше 220 мм рт ст). Нижний предел взрываемости олиго-БГА при падении груза 10 кг составляет 250 мм, нижний предел взрываемости олиго-БАМТ при падении груза 10 кг составляет 150 мм (прибор №3).

Таким образом, нами синтезированы высокоэнергетические олигомеры, исследованы их физико-химические, термохимические свойства, химическая стойкость, чувствительность к удару. По комплексу свойств эти сополимеры можно рассматривать в качестве энергетических связующих для малоуязвимых порохов. Соплимеры с молекулярной массой 1500-2500 представляют интерес в качестве гидроксилсодержащих соединений для получения термообратимых полиуретановых связующих с целью их использования в составах ВЭМ.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОЭФИРДИОЛОВ

Пасерб М. А., Бакирова И.Н.

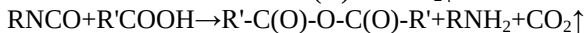
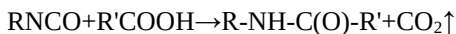
ОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия, e-mail: paserbm@mail.ru

Сложные олигоэфиры (ОЭ), широко применяемые для синтеза различных полиуретановых (ПУ) материалов, обычно получают методом равновесной поликонденсации в расплаве. Процесс проводят при температуре 200-260°C в токе инертного газа. Для получения концевых гидроксильных групп вводят избыток гидроксилсодержащих компонентов по отношению к кислотным. Непрореагировавший гликоль и остатки воды удаляют на последней стадии процесса вакуумированием или продуванием инертным газом [1].

Нами синтезированы ароматические ОЭ на основе оксипропилированных производных дифенилолпропана и дикарбоновых кислот двумя способами.

Первый способ осуществляли путем равновесной поликонденсации в расплаве. Процесс вели в две стадии. Продолжительность нагрева смеси на первой стадии составила 2 ч при 160°C, на второй стадии – 4-6 ч при 180°C. Для предотвращения деструктивных термоокислительных реакций синтез проводили в токе инертного газа.

Полученные ОЭ характеризуются повышенной кислотностью. Такие соединения могут быть использованы в синтезе пенополиуретанов, но применение их при получении монолитных ПУ нецелесообразно, поскольку наличие карбоксильных групп приводит к образованию аминов и выделению углекислого газа при их взаимодействии с изоцианатными группами:



Выделение углекислого газа ведет к появлению пузырей и других дефектов в монолитных ПУ. В связи с этим при синтезе сложных ОЭ вводятся ограничения по кислотному числу [1].

Второй способ синтеза заключался в более полном удалении из зоны реакции низкомолекулярного продукта поликонденсации. С целью снижения кислотных чисел ОЭ было предложено проводить вторую стадию синтеза в вакууме при остаточном давлении 10 мм. рт. ст. Таким способом был синтезирован ряд ОЭ с кислотными числами менее 1 мг КОН/г.

Поскольку полученные диолы содержат ароматические ядра и обладают пониженной кислотностью, они являются перспективным сырьем для синтеза термостойких полиуретанов.

1. С.И. Омельченко, Сложные олигоэфирсы и полимеры на их основе. Наукова думка, Киев, 1976. 216с.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АНТИПИРЕНОВ И ИХ КОМБИНАЦИЙ МЕТОДОМ ДСК

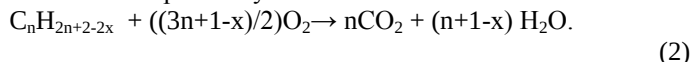
Петрова Н.П., Ушмарин Н.Ф., Хасанов* А.И., Кольцов Н.И.
ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н.
Ульянова», Чебоксары, Россия, nadi4.ru@mail.ru
*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», Казань, Россия, b-100lab@mail.ru

Проблема повышения огнестойкости полимеров, в том числе резин, является актуальной. Для решения этой проблемы в резины вводят добавки, повышающие негорючесть (антипирены). В качестве таких добавок широко применяются галоген-, фосфор-, сурьму содержащие соединения и неорганические наполнители. Подбор замедлителей горения является сложной задачей, которая решается путем проведения экспериментальных исследований. Поэтому представляет интерес изучить механизмы разложения антипиренов и их комбинаций при воздействии высоких температур. В данной работе изучалось поведение антипиренов (гидроксид алюминия, борат бария, хлорпарафин ХП-1100, триоксид сурьмы) и их комбинаций в интервале температур от -100 до 400°C методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе TA Instruments DSC Q200. В результате были получены термограммы для отдельно взятых и комбинаций антипиренов, которые представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, при нагревании хлорпарафина ХП-1100 в интервале температур 290-315°C наблюдается эндотермический пик, вызванный термическим разложением ХП-1100 с выделением газообразного хлороводорода:



В интервале температур 315-325°C наблюдается экзотермический пик, который

может быть связан с горением угольного слоя:



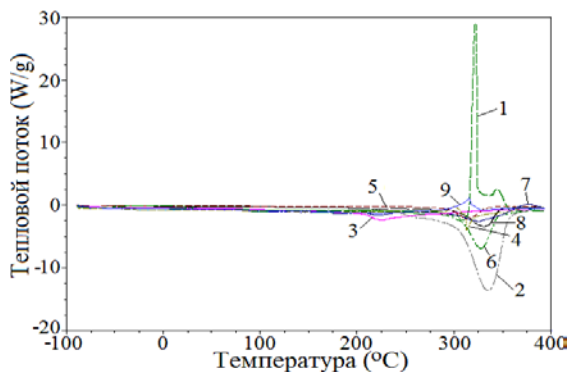
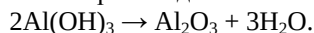


Рис.1.
Термограммы антипиренов и их комбинаций: 1 - ХП-1100; 2 - $\text{Al}(\text{OH})_3$; 3 - борат бария; 4 - ХП-1100 + Sb_2O_3 ; 5 - ХП-1100 + $\text{Al}(\text{OH})_3$; 6 - ХП-1100 + Sb_2O_3 + $\text{Al}(\text{OH})_3$; 7 - ХП-1100 + борат бария; 8 - борат бария + $\text{Al}(\text{OH})_3$; 9 - ХП-1100 +

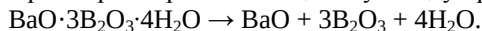
Sb_2O_3 + борат бария

Гидроксид алюминия начинает разлагаться при 230°С и в интервале температур 300-360°С происходит полная его дегидратация:



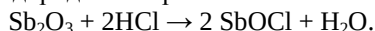
(3)

Борат бария теряет кристаллизационную воду при 205-270°С:



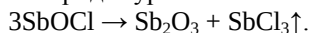
(4)

Для комбинации хлорпарафина ХП-1100 с триоксидом сурьмы в интервале температур 280-300°С вначале наблюдается эндотермический пик, вызванный частичным разложением ХП-1100 с выделением газообразного хлороводорода по реакции (1), а затем экзотермический пик, который характеризует горение образовавшегося угольного слоя по реакции (2). В интервале температур 300-335°С наблюдается последующий экзотермический пик, вызванный взаимодействием триоксида сурьмы с хлористым водородом с образованием оксихлорида сурьмы и паров воды:



(5)

Оксихлорид сурьмы в дальнейшем разлагается с образованием газообразного хлорида сурьмы:



(6)

При использовании ХП-1100 с гидроксидом алюминия и их комбинации с триоксидом сурьмы наблюдается только эндотермический пик при 230-335°С, соответствующий дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3$ по реакции (3). Для комбинации ХП-1100 с боратом бария вначале наблюдаются эндотермические пики в интервалах температур 205-240°С и 290-360°С, вызванные соответственно дегидратацией бората бария по реакции (4) и разложением ХП-1100 по реакции (1), затем экзотермический пик при 360-380°С, характеризующий горение образовавшегося угольного слоя по реакции (2). Комбинация бората бария с гидроксидом алюминия

характеризуется эндотермическими пиками: при 205-240°C наблюдается дегидратация бората бария по реакции (4), затем при 240°C он начинает разлагаться по реакции (3) гидроксид алюминия, который полностью теряет воду при 350°C. Для тройной комбинации ХП-1100 + Sb_2O_3 + борат бария при температурах 205-270°C наблюдается эндотермический пик, соответствующий дегидратации бората бария, затем при 300-325°C - экзотермический эффект горения угольного слоя, образовавшегося при разложении хлорпарафина. Интервал температур 325-380°C характеризуется эндотермическим пиком, соответствующим взаимодействию триоксида сурьмы с хлорпарафином по реакциям (5) и (6). При использовании хлорпарафина ХП-1100 с боратом бария, а также их комбинации с триоксидом сурьмы наблюдается экзотермический эффект горения угольного слоя (продукта разложения хлорпарафина), а при использовании его комбинаций с $\text{Al}(\text{OH})_3$ и триоксидом сурьмы экзотермический эффект не наблюдается. Последнее может быть связано с тем, что дегидратация бората бария происходит при более низких температурах 205-270°C, чем горение угольного слоя, в то время как полная дегидратация гидроксида алюминия происходит в интервале температур 300-360°C, что перекрывает экзотермический эффект горения угольного слоя. Таким образом, нами исследовано поведение некоторых антипиренов и их комбинаций при воздействии высоких температур. Полученные результаты представляют теоретический и практический интерес. Они являются полезными для установления механизмов подавления процессов горения резин данными антипиренами и их комбинациями, что может быть использовано при разработке негорючих резин.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦИАНУРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

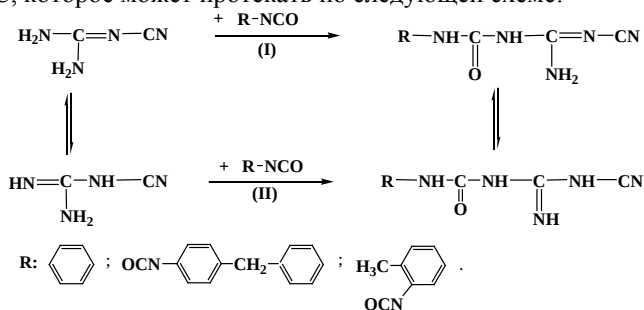
Рогожина Л.Г., Кузьмин М.В., Кольцов Н.И.

*Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова
Россия, 428015, Чебоксары, Московский пр., 15, knopo4ka-22@mail.ru*

В настоящее время активно проводятся исследования с целью создания полимерных материалов с заданными характеристиками, способных противостоять воздействию многих физических и химических факторов. Известно, что свойства полимеров определяются природой исходных мономеров и олигомеров. Свойства полимерных материалов можно регулировать путем подбора компонентов, входящих в состав

системы. Значительный интерес представляют реакционноспособные полифункциональные мономеры, содержащие в своей структуре аминные, гидроксильные, мочевиные и циано- группы [1]. В настоящее время в литературе практически отсутствуют работы, посвященные синтезу и исследованию свойств полимеров на основе уретановых олигомеров и цианосодержащих мономеров. уретановых олигомеров в присутствии цианосодержащих мономеров. В связи с этим целью данной работы являлось получение и исследование циануретановых полимеров на основе ароматических изоцианатов, дициандиамида (ДЦДА) и полиэфиров.

На первом этапе изучалась возможность протекания реакций взаимодействия изоцианатов с цианосодержащими мономерами. При этом в качестве изоцианатов использовали фенилизотиоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ) и 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ). Синтезы проводили взаимодействием ароматических изоцианатов с ДЦДА в среде толуола в присутствии катализатора дибутилдилаурината олова при 100°C, которое может протекать по следующей схеме:



Контроль за ходом реакции осуществляли методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрофотометре марки ФСМ-1202 по изменению во времени интенсивности полос поглощения изоцианатной группы (2273 см⁻¹) и аминных групп в области 3232–3450 см⁻¹. Полученные соединения представляют собой белые кристаллические вещества, которые перекристаллизовывали из этилового спирта. Структуры полученных соединений подтверждены методом масс-спектрометрии. Установлено, что из приведенных двух реакций преимущественно протекает реакция (I). Полученные результаты указывают на возможность взаимодействия ароматических изоцианатов с ДЦДА, что было использовано в последующем при синтезе циануретановых полимеров.

На втором этапе были синтезированы циануретановые полимерные составы с использованием низкомолекулярных полиэфиров (ПЭ), ДЦДА и изоцианатов различного строения, которые получали следующим образом: в реактор с мешалкой загружали расчётные количества ПЭ и ДЦДА, далее

при перемешивании вводили расчетное количество изоцианата. Смесь нагревали до 60 °С при остаточном давлении 5 – 15 мм.рт.ст. в течение 50 - 60 минут. В дальнейшем готовили лаковые композиции в виде 60%-ных растворов этих смесей в органическом растворителе. Отверждением композиций влагой воздуха при нормальных условиях были получены полимерные пленки, для которых исследовались эксплуатационные свойства. В результате проведенных исследований установлено, что отвержденные циануретановые покрытия обладают высокой прочностью (до 65МПа), устойчивостью к термическому старению (260°С) и стойкостью к действию агрессивных сред. Оптимальными свойствами обладает покрытие на основе композиции, содержащей полиэфир ПДА-800, МДИ и 1,5 мас. % ДЦДА. Разработанная композиция может применяться в качестве защитного покрытия для радиоэлектроники, а также бетона, дерева и других поверхностей, эксплуатируемых в условиях высоких нагрузок, повышенных температур и воздействия агрессивных сред [2].

Литература

1. Елчужева Д.А., Аристова Н.В., Бортников И.В., Табачков А.А. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. №. 5. С. 833-837.
2. Заявка на изобретение №2011140915. Композиция для покрытий / М.В. Кузьмин, Л.Г. Рогожина. Заявл. 07.10.2011.

AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ УСТРОЙСТВ

Романова* К.А., Фрейдзон** А.Я., Багатурьянц** А.А., Стрелков* М.В.,
Галяметдинов* Ю.Г.

**ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, Российская Федерация
**Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН, г.
Москва, Российская Федерация, kseniya@mail.ru*

Комплексы лантаноидов (Ln) представляют значительный интерес с точки зрения их использования в ряде устройств оптической электроники, органических светоизлучающих диодах (OLED) различного цвета, дисплеях, оптических волокнах, лазерах, люминесцентных биозондах, различных источниках света и т.д. [1].

Люминесцентные композиты Ln с сопряжёнными полимерами могут быть использованы в качестве компонентов OLED. Эффективность

люминесценции композитов зависит от степени перекрытия спектра излучения полимера со спектром поглощения комплекса Ln . Эффективность OLED определяется коэффициентом использования синглетных и триплетных экситонов в излучающем слое, вероятность образования которых, согласно спиновой статистике, составляет 75% для триплетного экситона и 25% для синглетного. Поэтому с целью эффективного использования триплетных экситонов и увеличения квантовой эффективности излучения света в излучающий слой включают фосфоресцирующие источники излучения, в частности, комплексы редкоземельных металлов с органическими лигандами. Эффективность переноса энергии в излучающем слое OLED определяется относительным расположением возбужденных уровней в излучающем ионе, в лигандах и в полимерной матрице. Следовательно, подбор лигандов, которые будут обеспечивать наиболее эффективный перенос энергии на отдельный Ln и целенаправленное моделирование комплексов Ln различной структуры и, как следствие, фотофизических свойств, позволит заметно облегчить создание высокоэффективных люминесцентных материалов.

В качестве объектов исследования были выбраны комплексы европия(III) с различными замещенными β -дикетонами и основаниями Льюиса (2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином), обладающие повышенной эффективностью люминесценции за счёт внутримолекулярного переноса энергии возбуждения с триплетных уровней лигандов на излучательные уровни иона европия(III). Расчёт теоретических значений низших синглетных и триплетных возбужденных состояний проводился с использованием *ab initio* методики XMCQDPT2/CASSCF [2] в программе Firefly [3, 4]. В ходе расчета сначала производилась оптимизация геометрий лигандно-локализованных возбужденных состояний с помощью метода SS-CASSCF, далее при полученной оптимизированной геометрии методом SA-CASSCF рассчитывались вертикальные энергии триплетных и синглетных возбуждений, которые потом корректировались методом XMCQDPT2 [5]. XMCQDPT2 расчет проводится отдельно для синглетных и триплетных возбужденных состояний. Оптимизация геометрии основного состояния проводилась также методом SS-CASSCF. Все расчеты проводились для каждого из четырех случаев локализации возбуждения на отдельном лиганде в комплексе Eu(III) . Смоделированные низшие триплетные возбужденные состояния оказались лигандно-локализованными, а оптимизация геометрии сопровождалась изменениями структуры соответствующего лиганда, носящего возбуждение. Было установлено, что введение в структуру лигандов гетероциклов и сопряженных систем приводит к снижению уровня триплета, а замена 2,2'-бипиридина на 1,10-

фенантролин в составе комплексов заметно улучшает излучательные свойства.

Как показало сравнение с экспериментом, использованная в работе *ab initio* методика ХМCQDPT2/CASSCF позволяет с достаточной степенью точности прогнозировать фотофизические свойства комплексов Ln(III) и быть использована для описания процесса переноса энергии в фосфоресцентных лантаноидсодержащих излучателях.

Квантово-химические расчёты были выполнены с использованием суперкомпьютера МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН» и суперкомпьютеров «СКИФ Урал» и «СКИФ-Аврора ЮУрГУ» Суперкомпьютерного центра ЮУрГУ. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 11-03-00597-а и государственного контракта Министерства образования и науки РФ № 16.513.11.3076.

[1] Eliseeva, S. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences / S. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli // *Chem. Soc. Rev.* - 2010. - V. 39. - p. 189- 227.

[2] Freidzon, A.Ya. *Ab initio* study of phosphorescent emitters based on rare-earth complexes with organic ligands for organic electroluminescent devices / A.Ya. Freidzon, A.V. Scherbinin, A.A. Bagaturyants, M.V. Alfimov // *The journal of physical chemistry. Part A.* – 2011. – V. 115. – P. 4565-4573.

[3] Granovsky, A.A. Firefly version 7.1.G / A.A. Granovsky // 2009 (<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.htm>).

[4] Schmidt, M.W. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // *Journal of Computational Chemistry.* – 1993. – V. 14. – P. 1347-1363.

[5] Granovsky, A.A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // A.A. Granovsky // *The journal of chemical physics.* - 2011. - V. 134. - № 21. - p. 214113.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ХЛОРАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Романова С.М., Фатыхова Л. А., Хаматгалимов А.Р.
*ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет*
E-mail: Berlina87@yandex.ru

В настоящее время на базах и арсеналах различных видов Вооруженных сил и родов войск скопились миллионы единиц различных боеприпасов, списанных или подлежащих списанию. По некоторым данным, подлежат списанию и последующей утилизации или уничтожению до 80 млн. единиц боеприпасов. Уничтожение списанных боеприпасов расценивается как ущерб, связанный с нарушением экологии окружающей природной среды, загрязнением почвы, поверхностных и подземных вод, растительности и воздушной среды. Поэтому остро встала проблема поиска альтернативных путей утилизации устаревших боеприпасов, в том числе нитратцеллюлозных порохов методом химической модификации.

Азотнокислые эфиры целлюлозы до настоящего времени не потеряли своей актуальности и находят широкое применение в промышленности благодаря особенности химического строения макромолекул нитрата целлюлозы (НЦ) позволяющей предположить возможность нуклеофильного замещения нитратных групп иными фрагментами, что позволяет целенаправленно изменять комплекс эксплуатационных свойств [1].

Целью предложенной исследовательской работы является поиск наиболее вероятных направлений взаимодействия сложных азотнокислых эфиров целлюлозы с хлорангидридами карбоновых кислот. Для этой цели были проведены квантово-химические расчеты с использованием программы Gaussian 03 [3]. Расчеты зарядов по Малликену выполнены с применением двух методов: метода функционала плотности (DFT) в DNP базисе с помощью с помощью BLYP гибридной функции и полумэмпирического метода квантовой химии AM1.

Исходя из сделанных расчетов можно представить ряд наиболее вероятных направлений атак на молекуле НЦ:

- атака кислорода связи $C_1 - O - C_4$ приводящая к деполимеризации цепи макромолекулы НЦ;

- атака кислорода связи $C_1 - O - C_5$ приводящая к раскрытию глюкопиранозного кольца НЦ;

- атака кислорода в положении углерода C_3 , затем C_2 и в последнюю очередь в результате чего происходит замещение нитратных групп на ацильные радикалы.

На основании квантово - химических расчетов составлены схемы химического взаимодействия нитратов целлюлозы, которые показывают возможность одновременного протекания нескольких процессов: нуклеофильного замещения, деполимеризации молекулярной цепи с присоединением по концам ацильных радикалов и раскрытие глюкопиранозного цикла. Протекание таких параллельно существующих процессов подтверждается данными ИК-, ЯМР 1H - спектроскопии, вискозиметрических и кинетических исследований реакций замещения и деструкции молекулярной цепи и связей глюкопиранозного кольца.

Список литературы

1. Сарыбаева Р. И. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы/ Р. И. Сарыбаева, Л. С. Щелохова. - Фрунзе: Илим, 1985. - 164 с.

2. Поляков А.И. Взаимодействие нитрата целлюлозы с хлорангидридами карбоновых кислот/ А.И. Поляков, В.В. Смагин// Высокомолекулярные соединения.- 1972.-Серия А, №6.- С. 1278-1282.

3. Frisch M.J. Gaussian 03, Revision B.04. Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003.

ВЕРОЯТНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ТИОНИЛХЛОРИДОМ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Романова С.М., Хаматгалимов А.Р., Мадякина А.М., Фридланд С.В.
ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, e-mail: almi_almi@mail.ru

В последние годы истекли сроки хранения десятков тонн порохов, содержащихся в снятых с вооружения боеприпасах, и проблема их утилизации стала неотложной. В настоящее время взрывчатые вещества и пороха сжигают, что причиняет большой вред окружающей среде. Именно поэтому в последние годы большое внимание уделяется утилизации нитратцеллюзных порохов путем их физической и химической переработки в лаки, клеи, эмали, линолеум, влагостойкие и антикоррозийные покрытия и др.

Получению новых производных нитратов целлюлозы посвящено немало работ [1-2]. Особый интерес представляют реакции получения галоидпроизводных нитратов целлюлозы, так как атомы галогенов, являясь подвижными, могут замещаться в дальнейшем под действием различных нуклеофилов и открывать путь к синтезу новых производных.

Целью данной работы являлось изучение взаимодействия нитрата целлюлозы с тионилхлоридом, который используется как сильный хлорирующий агент по гидроксильным группам в среде катализатора диметилформамида, и сопоставление полученных результатов с данными квантово-химических расчетов.

Для этого был проведен лабораторный эксперимент и квантово-химические расчеты для динитрата целлюлозы [8]. С этой целью использовалась программа Gaussian 03. Расчеты зарядов по Малликену выполнены с применением двух методов: метода функционала плотности (DTF) в DNP базе с помощью BLYP гибридной функции и полужемпирического метода квантовой химии AM1.

Электрофильные или нуклеофильные свойства молекулы определяются по знаку LUMO (значение энергии нижней вакантной орбитали). Если значение энергии LUMO отрицательное, то реагент является электрофилом, если положительное – нуклеофилом. Если же абсолютное значение энергии LUMO стремиться к нулю, то данный реагент можно отнести как к нуклеофилу, так и к электрофилу. Для НЦ это значение $-0,113$ eV. Максимально отрицательные заряды на атоме кислорода в молекуле НЦ свидетельствуют о наиболее вероятном направлении прохождения электрофильной атаки, максимально положительные заряды на атомах углерода и азота, соответственно нуклеофильной атаки.

Так как тионилхлорид нуклеофильный агент, рассмотрены положительные заряды на атомах в нитрате целлюлозы. В результате взаимодействия НЦ с веществами нуклеофильного характера согласно квантово-химическим расчетам наиболее вероятна атака нуклеофилом в положении C_2 , приводящая к замещению нитратных групп. Затем атаке нуклеофилом должны подвергаться углеродные атомы C_1 и C_4 , приводящей к деполимеризации макромолекул НЦ и раскрытию глюкопиранозного кольца. Следующим атаке подвергается углерод положений C_3 , приводящей к замещению гидроксильной группы.

На основании физико-химических методов анализа и экспериментально определенных значений содержания углерода, водорода, азота, и хлора, были рассчитаны эмпирические формулы модификатов. Для изучения молекулярной структуры и свойств химически модифицированных продуктов применяли анализ на элементный состав, методы ИК-

спектроскопии, ЯМР ^1H -спектроскопии, термической поляризационной микроскопии, вискозиметрический анализ.

В целом данные квантово-химических расчетов совпадают с данными эксперимента, с тем отличием, что реакция первоначально идет по гидроксильным группам, а не нитратным. К тому же, как было сказано выше, согласно литературным данным, реакция хлорирования идет по гидроксильным группам.

Представленные в работе результаты свидетельствуют о возможности химической модификации НЦ тинилхлоридом и получении галогенпроизводных. При целенаправленном изменении условий реакции, возможно, получить полимеры с различными характеристиками для использования в составе эмалей, лаков и других конверсионных полимерных композиций, а также в виде полупродукта для синтеза новых производных НЦ.

Список литературы

1. Азимов Ю.И. Утилизация порохов и технологии для пороходелия, снижающие техногенную нагрузку на естественную среду / Ю.И. Азимов [и др.] // Экономика и экология вторичных ресурсов: статьи и тезисы докладов Международной научно-практической конференции. – Казань, 1999. – С. 213.
2. Романова С.М. Химическая модификация азотнокислых эфиров целлюлозы несимметричным диметилгидразином / С.М. Романова, С.В. Фридланд // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т. 16. – № 4. – С. 1187-1190.
3. Романова С.М. Модифицирование азотнокислых эфиров целлюлозы несимметричным диметилгидразином и его гидрамидами / С.М. Романова, А.М. Мадякина, Л.А. Фатыхова, С.В. Фридланд // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2012. – Т. 55. – № 3. – С. 68-73.
4. Frisch M.J. Gaussian 03, Revision B.04. Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003.

УСТАНОВЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ АМИНОПИРИДИНА С НИТРАТОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КВАНТОВО- ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Романова С.М., Трескова В.И.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет*

Россия г.Казань К.Маркса 68, may62@mail.ru

Охрана окружающей среды и природных ресурсов от загрязнения веществами антропогенного происхождения, способными аккумулироваться в живых организмах и вызывать нежелательные изменения обменных процессов, является актуальной проблемой современности. Поэтому в настоящее время становится своевременным создание экологически безопасной продукции.

Производство экологически безопасной продукции — ключевая задача при экологизации производственной деятельности. Понятие «экологически безопасная продукция» основано на праве людей на здоровую и плодотворную жизнь в гармонии с природой. Под экологически безопасной продукцией понимают такую продукцию, которая в течение принятого для различных ее видов «жизненного цикла» (производство — переработка — потребление) соответствует установленным органолептическим, общегигиеническим, технологическим и токсикологическим нормативам и не оказывает негативного влияния на здоровье человека, животных и состояние окружающей среды [1].

Предприятия оборонного комплекса — это национальное богатство страны. Все страны, производящие боеприпасы, всегда сталкивались с проблемой их утилизации применительно к устаревшим и снятым с вооружения, а также непригодным к использованию по прямому назначению. В настоящее время боеприпасы и пороховые заряды с истекшим сроком хранения утилизируются следующими основными методами утилизации: уничтожение путем подрыва или затопления; сжигание в специализированных печах, с последующей экологической очисткой отходов; разделка на составляющие компоненты, с обеспечением мер безопасности [2, 3]. Очевидно, что первые два метода являются, особенно, невыгодными как с экономической, так и экологической точек зрения, так как приводят к полной потере ингредиентов боеприпасов и, как следствие, вторичных ресурсов широкого назначения. Рациональным подходом при решении проблемы является развернутое использование третьего метода из указанных выше, предполагающего комплексное

получение нитрата целлюлозы, черных и цветных металлов и других сырьевых материалов [4].

Нитратцеллюлозные пороха перерабатывают в промышленные взрывчатые вещества (ВВ) для народно-хозяйственного назначения, новые пороха для военных целей, лаки, клеи, эмали, линолеум, влагостойкие и антикоррозийные покрытия и др [5-9]. Но для их дальнейшего применения в народном хозяйстве необходимо знать определенные характеристики, чтобы их можно было считать экологически безопасным продуктом, такие как, острая токсичность, бактериостатическая и акарицидная активности.

Одной из перспективных задач синтетической органической химии является поиск путей синтеза новых биологически активных веществ на основе промышленно доступных реагентов. Поэтому изучение возможности химической модификации нитратов целлюлозы солями пиридина актуально на данном этапе.

Задачей исследований явилась разработка метода утилизации устаревших нитрат целлюлозных порохов путем их химической модификации солями пиридина. Научный интерес к химии гетероциклических соединений, к которым относится аминопроизводные пиридина определяется, прежде всего, возможностями синтеза новых соединений. Гетероциклические соединения широко распространены в живой природе и играют важное значение в химии природных соединений и биохимии. Функции, выполняемые этими соединениями весьма широки — от структурообразующих полимеров (производные целлюлозы и других циклических полисахаридов) до коферментов и алкалоидов, родоначальником которых является аминопиридин. Являясь потенциальными носителями различных видов биологической активности, азотсодержащие гетероциклические соединения очень активно используются для создания новых высокоэффективных лекарственных препаратов.

Работа в целом направлена на выявлении закономерностей химического взаимодействия НЦ с производными аминопиридина при различных условиях проведения реакции, и изучить биологическую активность полученных модификатов.

Гетероциклические соединения с азотом обладают самой большей нуклеофильностью в ряду гетероциклов, а аминопиридин может подвергаться замещению по обоим атомам азота. Производные аминопиридина, являются хорошими нуклеофильными агентами (сильное основание Льюиса) [10] и могут выступать как нуклеофил по обоим атомам азота, т. е. атаковать электрофильные соединения, как азотом аминогруппы, так и азотом в пиридиновом кольце [11].

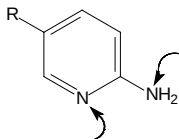


Рисунок 1 – Структурная формула 2-амино 5-бромпиридина с указанием нуклеофильных центров, где R – атомы H, Br или Cl.

Являясь потенциальными носителями различных видов биологической активности, азотсодержащие гетероциклические соединения очень активно используются для создания новых высокоэффективных лекарственных препаратов, причем степень их биологического воздействия в значительной степени определяются природой заместителей в атоме гетероцикла. Так, согласно исследованиям [12] введение атома брома или хлора в состав молекулы аминопиридина увеличивает его биологическую активность.

Особенности химического строения макромолекул нитрата целлюлозы позволяют предположить возможность нуклеофильного замещения нитратных групп иными фрагментами, что позволяет целенаправленно изменять комплекс эксплуатационных свойств. Несомненный интерес представляют реакции нуклеофильного замещения нитратов целлюлозы с использованием низкомолекулярных нуклеофильных реагентов, например производными аминопиридина, так как у него высокий показатель основности и наличие неподеленной электронной пары у атома азота.

В результате реакций получены как твердые полимерные продукты в виде мелкодисперсного порошка коричневого цвета, хорошо растворимые в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетоне и других полярных растворителях, так и олигомерные растворимые в воде соединения в виде кристаллов коричневого цвета.

Для установления наиболее вероятных направлений взаимодействия сложных азотнокислых эфиров целлюлозы с галоген производными аминопиридина были проведены квантово-химические расчеты с использованием программы Gaussian 03 [13]. Расчеты зарядов по Малликену выполнены с применением двух методов: метода функционала плотности (DFT) в DNP базисе с помощью с помощью BLYP гибридной функции и полуэмпирического метода квантовой химии AM1.

Исходя из сделанных расчетов можно представить ряд наиболее вероятных направлений атак на молекуле НЦ:

- атака кислорода связи $C_1 - O - C_4$ приводящая к деполимеризации цепи макромолекулы НЦ;

- атака кислорода связи $C_1 - O - C_5$ приводящая к раскрытию глюкопиранозного кольца НЦ;

- атака кислорода в положении углерода C_3 , затем C_2 и в последнюю очередь в результате чего происходит замещение нитратных групп на радикал галоген производного аминопиридина.

Строение полученных соединений подтверждается данными элементного анализа и результатами ИК и ЯМР спектроскопии.

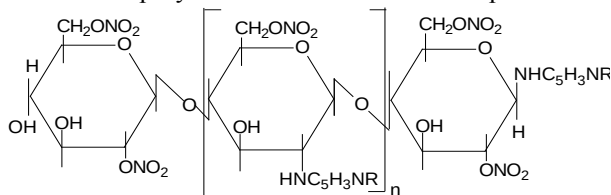


Рисунок 2 – Строение полученного модификата, где n – количество полимерных звеньев

В работе исследовались трансформации синтезированных соединений под действием выбранных реагентов и устанавливались структуры образующихся продуктов и предпочтительные схемы протекания процесса с помощью совокупного применения современных физико-химических методов анализа. В целом, полученные данные позволяют утверждать, что при взаимодействии одновременно протекают четыре процесса: замещение нитратных групп на радикал галогенпроизводного аминопиридина, гидролиз нитратных групп, раскрытие глюкопиранозного цикла с присоединением по концам радикала галогенпроизводного аминопиридина и деполимеризация цепи макромолекулы НЦ. Синтез позволяет получать полимеры с различными физическими и химическими характеристиками. Полученные продукты содержат меньшее количество нитратных групп, характеризуются меньшей горючестью, например, их можно рекомендовать в качестве пластификаторов полимеров, введение которых будет менять физико-механические свойства нитратов целлюлозы.

Синтезированный сложный азотнокислый эфир целлюлозы – аминобром(хлор)пиридинитрат целлюлозы, после дополнительных исследований можно использовать в составе лаков, красок и гражданских порохов, что позволит решить задачи утилизации устаревших порохов и пороховых зарядов, а также может послужить основой для разработки системы безотходного жизненного цикла нитрат целлюлозных порохов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Севастьянов, Б.В.* Технологический процесс и оборудование для утилизации боеприпасов / Б.В. Севастьянов, В.М. Гнедин – М.: Машиностроитель, № 7 – 8. – 1996. – С. 47.- 49.

2. *Щукин, Ю.Г.* Промышленные взрывчатые вещества на основе утилизированных боеприпасов / Ю.Г. Щукин, Б.Н. Кутузов, Ю.А. Татищев — М.: Недра, 1998. — 319 с.

3. Пат. 2379272 Российская Федерация, МПК⁷ С 06 В 21/00, В 01 D 9/02. Технологическая линия утилизации дымного пороха и способ выделения исходных компонентов из него / Константинов А.М.; заявитель и патентообладатель Константинов А.М. - № 2008109343/02; заявл. 20.09.09 ; опубл. 20.01.10, Бюл. №57 (I ч.). – 4 с.

4. *Ляпин, Н.М.*, Концепция реализации безотходного жизненного цикла порохов / Н.М. Ляпин, Т.А. Енейкин, Е.Ф. Коробкова // Бутлеровские сообщения. – 2003. - №3. – С. 17 – 21.

5. Разработка методов утилизации пироксилиновых порохов в лакокрасочные материалы / М. А. Дроздов [и др.] // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: тезисы докладов девятой международной конференции молодых ученых (студентов и аспирантов). г. Казань, 19-21 мая, 1998 г. – Казань: КГТУ, 1998. - С. 217.

6. Заявка 96114270/04 РФ, МПК⁶ С 08 В 5/02 Способ получения лаковых коллоксилинов из пироксилиновых порохов / Р. Н. Яруллин, А. И. Архипов, В. Ю. Смирнов, А. В. Супырев, И. С. Любченко, В. И. Любченко, Н. П. Горохов, П. В. Дорофеев, А. М. Мелентьев, Ю. Д. Волков; заявитель и патентообладатель ЗАО "Колинпласт Лтд".— № 96114270/04; заявл. 29.7.96; опубл. 10.02.98.

7. Пат. 2169748 РФ, МПК⁷ С 09 D 101/18.Эмаль на основе пироксилинового пороха и способ ее получения ЗАО / заявитель и патентообладатель ЗАО «Колинпласт ЛТД». - № 2000115035/04; заявл. 15.06.2000; опубл. 27.06.2001.

8. Заявка 96107915/04 РФ, МПК⁶ C08B5/02 Сложные смешанные азотнокислые эфиры целлюлозы с фталатными группами в качестве полимерной основы клеев, лаков, красок, покрытий, твердых ракетных топлив и способ их получения / Н. П. Логинов, В. С. Клименко, Е.В. Камнева, Ю.В. Воробьева; заявитель и патентообладатель Самарский государственный технический университет. – № 96107915/04; заявл.19.04.1996; опубл. 20.07.1998.

9. Заявка 99112380/04 РФ, МПК⁷ C09D101/18 Способ утилизации пироксилиновых порохов в полимерную основу для нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов / М. А. Дроздов, Г. Я. Покровский, С. Н. Бердоносова; заявитель и патентообладатель Специальное конструкторско-

технологическое бюро "Технолог" Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – № 99112380/04; заявл. 15.06.1999; опублик. 10.01.2001.

10. Пиридин [электронный ресурс] // Пиридин. – Режим доступа: http://forexaw.com/TERMs/Science/Chemistry/I424_Пиридин_Pyridine, свободный.

11. Пакетт Л. Основы современной химии гетероциклических соединений / Л. Пакетт. – М.: Химия, 1971. – 352 с.

12. Еркин А.В. Разработка унифицированных путей синтеза моно- и полициклических биологически активных производных 2- и 4-аминопиридинов: дис. ... док. хим. наук/ А.В. Еркин. – Санкт-Петербург – 413 с.

13. Frisch M.J. Gaussian 03, Revision B.04. Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003.

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ГРУПП В СУЛЬФОНАХ

Русакова Н.П. *, Туровцев В.В. * **, Орлов Ю.Д. *

**Кафедра общей физики ГОУ ВПО Тверского государственного университета Министерства образования и науки РФ, 170100, Россия, г. Тверь, ул. Желябова, 33. e-mail: d002186@tversu.ru*

***Кафедра физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии Росздрава РФ, 170100, Россия, г. Тверь, ул. Советская, 4. e-mail: turtsma@tversu.ru*

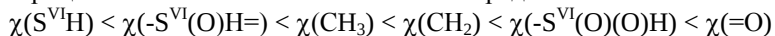
Сульфоны ($C_nH_{2n+1}S^{VI}(O)(OH)$) широко используется в современном органическом синтезе для получения химически инертных полимерных материалов с высокой механической прочностью и хорошими диэлектрическими свойствами. Их применение обусловлено тем, что карбанионы сульфонов проявляют свойства сильного основания и мощного нуклеофильного агента [1, 2].

Появление и локализация нуклеофильных и электрофильных областей в пределах одной молекулы возникает вследствие перераспределения электронной плотности $\rho(r)$ ее фрагментов. Понятия нуклеофильности и электрофильности, их пространственная локализация исходят из сравнения электроотрицательностей (χ) атомных группировок. Введение качественных и количественных отношений между χ [3-6] дает основу для определения индуктивного эффекта (I - эффект) [5],

являющегося проявлением электростатических внутримолекулярных взаимодействий, а именно способностью атомов или групп в молекуле отдавать (+I) или оттягивать на себя (-I) электронную плотность заместителей. Количественной мерой χ может служить "эффективный" заряд атома или атомной группировки ($q(R)$), возникающий под влиянием соседних фрагментов. Сравнение и шкалирование $\chi(R)$ может быть проведено по сопоставлению изменений в $q(R)$ при замещении атомных группировок. Таким образом, появляется возможность определить реакционный центр молекулы и осуществить «молекулярный дизайн» [7], на основании электронных эффектов заместителей. Ранее [8 - 9] в рамках QTAIM было сделано сравнение χ некоторых серосодержащих углеводородов и их радикалов. Однако ряд $C_nH_{2n+1}S^{VI}(O)(O)H$ исследован не был.

Равновесное строение 11 нециклических молекул гомологического ряда сульфонов $CH_3-(CH_2)_n-S(O)(O)H$, где $n \leq 9$, было найдено с использованием программы GAUSSIAN 03 [10] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Заряды (q), энергии (E), и объемы (V) «топологических» атомов Ω вычислены в рамках QTAIM [11] численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности 0.001 а.е. электронной плотности с помощью программы AIMALL [12]. Все величины, полученные для Ω , были отнесены к функциональным группам (R). Погрешность расчёта $q(R)$, $E(R)$, $V(R)$ составляла не более 0.001 а.е.

Исследованные структуры представлены в виде различных сочетаний пар фрагментов $R-R'$, и на основе $q(R)$ и $q(R')$ проведено сравнение $\chi(R)$ и $\chi(R')$. Если $q(R) > q(R')$, то группа R располагается на индивидуальной молекулярной шкале χ левее R' . Из сопоставления полученных индивидуальных шкал χ была составлена качественная шкалы электроотрицательностей всего гомологического ряда:



Сравнение $q(R)$, $E(R)$, $V(R)$ позволило выделить переносимые группы (таблица), характеристики которых примерно постоянны (изменяются в пределах расчётной погрешности), и оценить дальность распространения индуктивного эффекта концевой группы $S^{VI}(O)(O)H$: ее влияние ощущается на четырех смежных группах CH_2 .

Таблица 1 – Параметры переносимых групп ряда $CH_3-(CH_2)_n-S(O)(O)H$, $n \leq 9$, в а.е.

Параметры	CH_3	CH_2	$S^{VI}H$	$=O$	$S^{VI}H(O)$	$S^{VI}(O)(O)H$
$q(R)$	-0.013	0.002	2.568	-1.335	1.233	-0.101
$-E(R)$	39.844	39.244	398.152	75.999	474.151	550.115
$V(R)$	223.7	158.8	107.6	139.8	246.8	386.0

Литература:

- [1] Беленький Л.И. и др. Получение и свойства органических соединений серы. М.: Химия, 1998. - 560 с.
- [2] Шеина Л.В. Физико-химические и электрохимические свойства электролитных систем на основе сульфонов: автореферат дис. на соискание учёной степени канд. хим. наук по специальности 02.00.04. – физическая химия. Л.В. Шеина –Уфа, 2009. – 22 с.
- [3] *Паулинг Л. (Полинг)* Природа химической связи, М., Л., 1947, 440 с. [*Pauling L., The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals, 3 ed., N. Y., Ithaca, 1960.*]
- [4] Черкасов А.Р., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. // Успехи химии. - 1998. - 67, №5. -с. 423 - 441.
- [5] Урусов В.С. // Журн. Структурн. химии. – 1994. – 35, № 1, -с. 111 – 127.
- [6] Сироткин О.С., Трубачева А.М., Иванова С.Н.//Уточнённая шкала электроотрицательностей и её цикличность // Материалы VII Международной конференции. Ставрополь, 2005, т-2
- [7] Панкратов А.Н., Щавелев А.Е // Журн. структурн. Химии. – 1999. – 40, № 6, - с1059 -1066.
- [8] Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия.* 2010. № 10. С. 4-8
- [9] Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Журнал прикладной химии*, 2011, 84(9), с 1578-1580.
- [10] Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP), M.J. Frisch, J.A. Pople, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [11] Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М., 2001
- [12] AIMAll (Version 11.12.19, Professional), Todd A. Keith, 2011 (<http://aim.tkgristmill.com>)

СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
ФТОРПОЛИМЕРОВ

Рязанцева Е.А., Фукс С.Л., Хитрин С.В., Гарипова Ю.С.
Вятский государственный университет, г. Киров, Россия,
katyarka86@yandex.ru

На территории Кировской области находится один из крупнейших заводов России, специализирующихся на производстве фтороплимеров,

являющийся единственным производителем специальных марок фторкаучуков, фторопластовых суспензий, фторированных жидкостей и смазок. Как и на любом химическом производстве, деятельность завода сопровождается образованием значительного количества как жидких, так и твердых отходов, в составе которых обнаруживается фторполимеры, утилизация которых осложнена спецификой их свойств, отличающихся высокой термической, биологической и химической стойкостью. Традиционные способы утилизации таких отходов предполагают термическую обработку, что, в большинстве своем, приводит к образованию продуктов, еще более опасных, чем исходные составляющие.

Поэтому поиск способа утилизации таких отходов является актуальной научно-технической задачей.

Научные исследования, проводимые на кафедре технологии защиты биосферы Вятского государственного университета, показали, что отходы производства фторполимеров можно использовать в качестве наполнителей в композиционных материалах и покрытиях.

Так, было предложено использовать жидкие отходы производства фторполимеров – маточные растворы (МР) и твердые отходы производства фторуглеродов $((CF_x)_n)$ в процессах получения композиционных материалов и покрытий на основе цинка.

МР представляют собой водные смеси органических и неорганических соединений, а также частиц полимера с различной молекулярной массой. К твердым отходам производства $(CF_x)_n$ относятся различные отходы ТУ, загрязненные исходными компонентами.

Объектами изучения данной работы явились МР СКФ-26 – отход производства сополимера винилиденфторида-гексафторпропилена (ВДФ-ГФП), МР СКФ-32 – отход производства сополимера трифторхлорэтилена-винилиденфторида (ТФХЭ-ВДФ), МР Ф-4Д – отход производства политетрафторэтилена (ПТФЭ), а так же вторичные суспензии фторопластов Ф-4Д, представляющие суспензию ПТФЭ в водной среде, и Ф-4МД – суспензию тетрафторэтилен-гексафторпропилена (ТФЭ-ГФП) и отход фторирования Т900 – темно-серый гидрофобный порошок высокой дисперсности.

Для исследования влияния МР СКФ-26, МР СКФ-32, МР Ф-4Д, суспензий Ф-4Д и Ф-4МД, а также отхода фторирования Т900 на процесс получения КЭП цинк – фторполимер, цинк- фторполимер - $(CF_x)_n$ было проведено математическое планирование экспериментов. Фактором оптимизации процесса нанесения покрытия был выбран выход по току цинка ($ВТ_{Zn}$) и качество покрытия.

Из хлористо-аммонийных электролитов цинкования получены блестящие и матовые покрытия. $ВТ_{Zn}$ цинка в этих электролитах

составляет порядка 85-97 % мас. Доля дисперсной фазы при введении в электролит МР любого состава не превышала 4,6 %, при использовании в качестве добавок суспензий Ф-4Д и Ф-4МД она возрастает до 11 %, совместно МР и отходов фторирования доля дисперсной фазы увеличивается до 30 %.

В ходе исследования было установлено, что введение отходов производства фторполимеров и фторуглеродов в электролиты получения КЭП цинк – фторполимер, КЭП цинк- фторополимер - $(CF_x)_n$ приводит к образованию упорядоченных мелкокристаллических структур с незначительным содержанием дисперсного наполнителя. Полученные КЭП имеют более равномерную поверхность по сравнению с цинковыми покрытиями, а также большую коррозионную устойчивость. Независимо от составов электролитов, КЭП цинк – фторполимер, КЭП цинк – фторполимер - $(CF_x)_n$ обладают незначительными ВН. Наибольшей коррозионной стойкостью обладают КЭП цинк – ПТФЭ и КЭП цинк – ТФЭ-ГФП, полученные из электролитов с добавлением суспензий Ф-4Д или Ф-4МД, а так же КЭП цинк – ТФХЭ-ВДФ, полученного из электролита с введением МР –СКФ -32. Микротвердость покрытий находится на уровне цинковых покрытий.

Установлено, что условия образования качественных КЭП цинк – фторопласт и КЭП цинк – фторопласт – $(CF_x)_n$, получаемых из хлористо-аммонийных электролитов цинкования, смещены в сторону более низких плотностей тока и повышенного содержания дисперсной фазы в электролите. Исследование РС хлористо-аммонийных электролитов с добавками МР СКФ-26, МР СКФ-32, МР Ф-4Д и суспензий Ф-4Д и Ф-4МД показало, что её величина равна 50% как для стандартных хлористо-аммонийных электролитов, так и для электролитов – суспензий.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СМЕСИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ТИОКОЛА

Слободкина К. Н., Макаров Т. В., С. И. Вольфсон
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, Россия, slobodkina87@mail.ru

Композиционные материалы на основе бутадиен-нитрильного каучука используются в машиностроительной, обувной промышленности,

благодаря набору уникальных свойств, таких как стойкость к действию масел и алифатических углеводородов, повышенную теплоустойчивость[1].

Процесс изготовления резин на основе бутадиен-нитрильного каучука характеризуется повышенным теплообразованием, а введение стандартных пластификаторов ухудшает конечные свойства материала. Решением данной проблемы может стать модификация композиций реакционно-способными олигомерами[2-3].

Введение полисульфидных олигомеров в композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука может существенно снизить жесткость и вязкость резиновых смесей при переработке, а в дальнейшем при вулканизации возможно образование структуры типа «сетка в сетке», то есть, в данном случае тиokol играет роль временного пластификатора.

Целью данного исследования является изучение кинетики низкотемпературной вулканизации композиций на основе смеси тиокола и бутадиен-нитрильного каучука.

В качестве объектов исследования были каучуки БНКС-40АМН (ТУ 38.30313-2006) производства ОАО «Красноярский завод синтетического каучука», жидкий полисульфидный полимер марки НВБ-2. В качестве структурирующих агентов были использованы п-хинондиоксим (п-ХДО) (ТУ-6-02-945-84) в сочетании с диоксидом марганца (ТУ 6-09-01-775-90), каптакс (ГОСТ 739-74).

Для изучения процесса в низкотемпературной области скорость вулканизации определяли по увеличению показателя модуля при 100% удлинении (коррелирующего с плотностью вулканизационной сетки), в зависимости от времени вулканизации. В данном исследовании скорость вулканизации оценивали при 80 °С в течение 6 часов и при 23°С в течение 35 дней и зависимости роста показателя модуля при удлинении 100% в зависимости от времени вулканизации, для образцов, вулканизованных при температуре 80°С, представлены на рисунке 1.

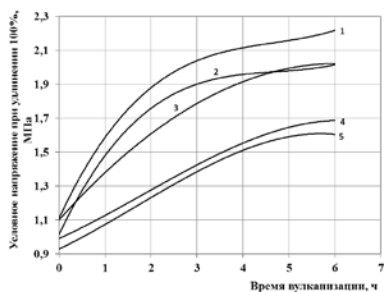


Рис. 1. Зависимость условного напряжения при удлинении 100% от времени вулканизации при температуре 80 °С в течение 6 часов, где 1-БНКС100, 2- БНКС/тиокол 90/10, 3- БНКС/тиокол БНКС/тиокол 80/20, 4- БНКС/тиокол 70/30, 5- БНКС/тиокол 60/40.

Как видно из рисунка 1, в начальный период процесса вулканизации с ростом содержания тиокола в

композиции происходит снижение скорости процесса, однако выход на плато зависимостей для всех образцов происходит в районе 6 часов. Также с увеличением содержания тиокола в композиции наблюдается снижение модуля при 100% удлинении.

Поскольку используемая в работе система вулканизации позволяет проводить процесс отверждения исследуемых композиций в условиях атмосферы, представлялось актуальным оценить кинетику процесса при более низких температурах. На рисунке 2 представлена зависимость роста условного напряжения при удлинении 100% от времени вулканизации при температуре 23°C.

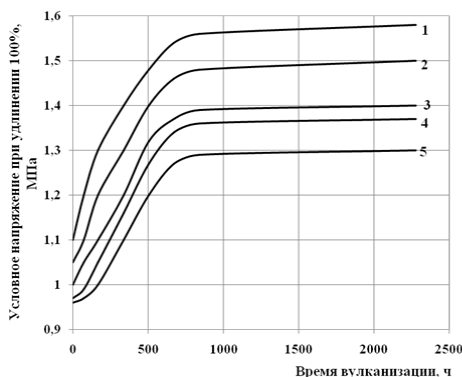


Рис. 2. Зависимость условного напряжения при удлинении 100% от времени вулканизации при температуре 23°C в течение 35 дней, где 1-БНКС 100, 2-БНКС/тиокол 90/10, 3-БНКС/тиокол 80/20, 4-БНКС/тиокол 70/30, 5-БНКС/тиокол 60/40

Зависимости, представленные на рисунке 2, по характеру изменения в общем коррелируют с данными рисунка 1, хотя уровень условного напряжения при удлинении 100% снижается. Для всех образцов характерны близкие скорости вулканизации на начальном этапе и выход на плато происходит после 750 часов испытания.

Таким образом, в представленной работе исследована кинетика низкотемпературной вулканизации композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола. Показано, что в диапазоне температур от 80 до 25°C композиции, содержащие тиокол способны к низкотемпературной вулканизации.

Список литературы

1. Кирпичников, П. А. Химия и технология синтетического каучука / П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович, 2-е изд. Пер. Л: Химия, 1975.-69 с.
2. Межиковский, С. М. Принципы регулирования структуры и свойств вулканизатов, формирующихся при «химическом» отверждении реакционноспособных каучук-олигомерных систем / С. М. Межиковский // Каучук и резина. – 1985.- №11 – с. 40-57.

3. Слободкина, К. Н. Особенности вулканизации и упруго-прочностные свойства композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, Р. Ф. Сираева // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011 – т.14, № 14. С 114-117.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Тищенко А. С.^а, Мудров А. Н.^а, Кузнецов Р. Е.^а, Агеева Т. А.^а,
Койфман О. И.^{а,б}

^а *НИИ макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000, Иваново, пр-т Ф.*

Энгельса, д. 7

^б *Институт химии растворов РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1*

E-mail: tageeva@isuct.ru

Широкие возможности, которые открывает применение микроволнового излучения (МВИ) в химии, вызвали большой интерес во всем мире к его изучению и прикладному использованию. В связи с этим не малый интерес представляет использование микроволнового излучения и для синтеза полимеров. Во многих работах отмечалось, что использование МВИ в качестве источника энергии для проведения реакций полимеризации, значительно сокращает время реакции, а также позволяет в ряде случаев увеличить молекулярную массу получаемого полимера и снизить его полидисперсность. Однако до настоящего момента остаются до конца непонятными причины и механизм ускорения реакций полимеризации под действием МВИ.

В связи с этим целью данной работы являлось изучение влияния МВИ на скорость инициирования радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) при различных мощностях микроволнового излучения.

Для проведения реакций полимеризации использовалась моноמודовая микроволновая система «Discover LabMate» (CEM Corporation, США; частота излучения 2,45 ГГц; максимальная мощность генератора 300 Вт). Синтез полиметилметакрилата проводили в закрытых стеклянных 10 мл сосудах при температуре 70°C в режиме непрерывной подачи микроволновой энергии (режим фиксированной мощности).

Контроль температуры, а также отвод избыточного тепла, осуществлялись за счет охлаждения реакционного сосуда сжатым воздухом. В качестве инициатора использовали динитрил азобисизомасляной кислоты. Скорость инициирования определяли методом ингибирования с использованием 2,2,6,6-тетрамилпиперидин-1-оксида (ТЕМРО).

Величины скоростей инициирования процесса полимеризации метилметакрилата под воздействием МВИ, используемого в качестве источника энергии, сопоставлены с результатами, полученными при термическом нагреве. Анализ полученных результатов говорит о более чем десятикратном увеличении скорости инициирования радикальной полимеризации ММА в случае использования МВИ. Также было установлено, что скорость инициирования возрастает с увеличением мощности МВИ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01000, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0840 и Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-3993.2012.3

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ И ИХ ФЛОКУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Тухватуллина Р.З., Фаизова Р.Р., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, Россия, rumiushka666@mail.ru

Перспективным направлением в науке о поведении и управлении свойствами дисперсных систем является получение новейших типов функциональных материалов на основе органо-неорганических гибридов. К ним относятся материалы, полученные за счет взаимодействия химически различных компонентов, чаще всего органических и неорганических, формирующих определенную кристаллическую структуру. Достоинством таких систем является возможность сочетания в них высокой термической и химической стабильности, а также люминесцентных, фоточувствительных и электрохимических свойств, которые можно варьировать в широком диапазоне.

Работа направлена на синтез гибридных полимер-неорганических композитов на основе сополимеров акриламида и гидроксидов Al, Fe, Mg; характеристику флокулирующих и стабилизирующих свойств материалов

по отношению к модельным дисперсным системам, выявление фундаментальных зависимостей исследуемых свойств от типа иона металла, природы и концентрации сополимеров акриламида.

Подобраны условия синтеза гибридных полимер-неорганических наносистем, на основе нанозолей гидроксидов Al, Fe, Mg и ионогенных сополимеров акриламида с высокой молекулярной массой ($M > 10^6$) и с концентрациями ионогенных групп $\leq 20\%$). Синтез проводили в две стадии: на первой стадии методом химической конденсации получали наночастицы гидрозолей металлов путем подбора оптимального соотношения исходных компонентов, pH, температуры; на второй стадии – синтез гибридных полимер-неорганических композитов осуществляли в одном случае – полимеризацией акриламида при температуре 50°C в коллоидном растворе гидроксидов металлов с использованием иницирующей системы на основе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и NaHSO_3 , а в другом – путем смешения водных растворов коллоидных золь и ионогенных сополимеров акриламида.

Оценка влияния охарактеризованных гибридных образцов на коллоидно-химические свойства и кинетику агрегации модельной дисперсной системы – суспензии TiO_2 ($C_{\text{д.ф.}} = 0,8\%$) проводилась по данным кинетического анализа на весовом седиментометре. Для определения размеров диспергированных в растворах частиц дисперсной фазы (ДФ) применяли метод динамического светорассеяния. Полидисперсность гибридных наносистем является основным достоинством по сравнению с ранее изученными флокулянтами, позволяющим их применять для эффективного регулирования свойств как микрогетерогенных, так и нанодисперсных систем.

Установлено, что флокулирующие показатели гибридных наносистем в сильной степени зависят от способа их получения: полимеризацией или смешением. По данным седиментационного анализа максимальные по величине флокулирующие эффекты зафиксированы в присутствии гибридных наносистем, на основе нанозолей $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и анионного сополимера акриламида по сравнению с индивидуальными ионогенными полимерными компонентами, что обусловлено появлением новых селективных взаимодействий между функциональными группами макромолекул полимера и наночастиц $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в объеме дисперсионной среды и на поверхности частиц TiO_2 . Данный эффект подтверждается результатами вискозиметрического анализа, формированием ДЭС вокруг частиц ДФ и данными о средних размерах флокул без учета их асимметрии.

В заключении необходимо отметить, что синтезированные гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты имеют широкий

спектр функциональности в характере воздействия на устойчивость многокомпонентных дисперсных систем.

СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДНОЙ ДИАНОВОЙ СМОЛОЙ

Фатхуллин* Р.Ф., Зарипова* В.М., Закирова* Л.Ю., Хакимуллин* Ю.Н.

* - Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, raifathullin@mail.ru

Известно, что хлорсульфированный полиэтилен получил широкое распространение в качестве основы для резин, пленочных материалов и покрытий благодаря высокому комплексу свойств: сочетанию высокой химической стойкости, низкой газо- и паропроницаемости, огнестойкости с атмосферостойкостью.

Следует отметить, что определяющее влияние на свойства резин оказывает природа каучука. Вместе с тем существенное влияние на свойства резин может оказывать и тип вулканизирующего агента и соответственно природа образующихся при вулканизации поперечных связей. Известно, что использование эпоксидной смолы (ЭС) в качестве вулканизирующего агента ХСПЭ позволяет получить резины с высоким уровнем физико-механических свойств. Вместе с тем отсутствуют сведения о поведении таких резин в агрессивных средах.

Изучались свойства резин на основе ХСПЭ отвержденных эпоксидной диановой смолой (ЭД-20). Было исследовано влияние содержания ЭД-20, катализатора и типа наполнителя на кинетические закономерности процесса вулканизации. Были установлены оптимальные соотношения ЭД-20 и катализатора, и температурно-временной режим вулканизации. Резиновые смеси с оптимальной дозировкой вулканизирующей системы обладают хорошим комплексом физико-механических свойств, а природа наполнителя не существенно влияет на свойства резин.

Резины на основе ХСПЭ ввиду их инертности часто используются для защиты рабочих поверхностей различных изделий. Оценка поведения резин в газообразном хлоре и аммиаке, кислотах и щелочах позволила установить высокую стойкость резин в изученных средах.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что резины на основе ХСПЭ отвержденные ЭС могут использоваться в качестве

защитных покрытий изделий и, в частности, материалов для защиты людей от перечисленных сред.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИ-3,3-БИС(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Федорова Е.А., Нуруллина Е.В., к.х.н, Хацринов А.И., д.т.н, Гатина Р.Ф. д.х.н

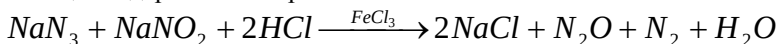
ФКП «ГосНИИХП», г. Казань, Россия, e-mail: gniihp@bancorp.ru

Азидосодержащие соединения имеют высокую энтальпию образования и повышенную насыщенность молекул азотом и водородом. Благоприятный состав продуктов сгорания и свойства термообратимости позволяют получать композиции энергетических конденсированных систем с высокими эксплуатационными характеристиками и пониженной температурой продуктов сгорания.

Ранее нами были исследованы закономерности синтеза поли-3,3-бис(азидометил)оксетана (поли-БАМО) реакцией нуклеофильного замещения хлора на азидную группу, кристаллизации, выделения поли-БАМО из реакционной массы, исследованы физико-химические и термохимические свойства образцов. Разработана технологическая схема опытно-промышленного производства поли-БАМО с использованием замкнутого цикла по растворителю и воде.

По разработанной схеме для регенерации и дальнейшего использования растворителя и воды следует проводить нейтрализацию и водно-ДМФА смеси и промывной воды от остатков азиды натрия. Смешение обоих растворов нежелательно, поскольку концентрация ДМФА в водно-ДМФА смеси при этом снизится до 30 %. Для разделения такой смеси потребуется значительное усложнение оборудования узла ректификации, в том числе увеличение габаритных размеров колонны, поверхностей теплообменников и энергетических затрат.

Другой проблемой при ректификации является наличие солей в водно-ДМФА смеси, так как после нейтрализации остатков азиды натрия в водно-ДМФА смеси образуется дополнительное количество хлорида натрия и общее содержание его равно 8%.



Это влечет за собой осаждение хлорида натрия на тарелках и в кубе колонны, и в итоге к полной забивке колонны.

Поэтому для удаления хлорида натрия из водно-ДМФА-смеси до ректификации в технологическую схему была добавлена стадия отжима раствора поли-БАМО в ДМФА от солей непосредственно после стадии азидирования.

Отжим солей от раствора полимера в ДМФА осуществляется на центрифуге. Раствор полимера в диметилформамиде направляется на стадию кристаллизации. Отжатые соли растворяют непосредственно на центрифуге водой. Водный раствор солей направляется в нейтрализатор на нейтрализацию азидата натрия.

Процесс кристаллизации поли-БАМО в ДМФА ранее осуществлялся в присутствии смеси солей азидата натрия и хлорида натрия, которые служили центрами кристаллизации для поли-БАМО. При введении стадии отжима солей, возникла необходимость исследования процесса кристаллизации и высаживания поли-БАМО в мелкодисперсном виде в отсутствие солей.

Таблица 1 – Влияние содержания солей на процесс кристаллизации выделения поли-БАМО

Наличие или отсутствие солей	Температура кристаллизации, °С	Время Кристаллизации, час	Выделение поли-БАМО
С солями	- 15	2 – 2,5	В мелкодисперсном виде
Без солей	- 15 - -20	2,5 – 3	Высадился комом

Результаты исследований, приведенные в таблице 1, показывают, что кристаллизация поли-БАМО в ДМФА при минус 15 – 20 °С проходит и при наличии солей и в их отсутствие практически за одно и то же время. Наличие зародышеобразователей (хлорида и азидата натрия) интенсифицирует процесс роста кристаллов на начальном этапе.

Из полученных данных видно, что выделение полимера в мелкодисперсном виде в отсутствие солей не происходит.

Нами было исследовано влияние концентрации твердых частиц на процесс выделения полимера. В качестве таких частиц были использованы добавки хлорида натрия и порошкообразный поли-БАМО. Добавки вводились в закристаллизованную массу непосредственно перед выделением полимера.

Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние твердой фазы на выделение поли-БАМО

Выделение поли-БАМО	Вводимое вещество, % к ДМФА			
	NaCl, % к ДМФА		Поли-БАМО, % к ДМФА	
	1	3	0,5	1
	комки	в мелкодис- персном виде	комки	в мелкодис- персном виде

При введении 1% хлорида натрия полимер высаживался в виде кома, при концентрации соли 3% - в виде мелкодисперсного порошка.

Таким образом, твердые частицы являются не только зародышеобразователями, но и позволяют полимеру рассыпаться на мелкие частицы при добавлении воды. Можно предположить, что соли являются своего рода разрыхлителем.

Так как, присутствие хлорида натрия в водно-ДМФА смеси не желательно, то были проведены опыты с добавлением в закристаллизованную массу порошкообразного поли-БАМО. Было установлено, что уже при добавлении 0,5 % сухого поли-БАМО полимер высаживается в мелкодисперсном виде.

Таким образом, водно-ДМФА смесь после кристаллизации и выделения полимера не содержит в своем составе соли. Поли-БАМО отжимают от водно-ДМФА смеси на центрифуге до необходимой влажности, а водно-ДМФА смесь направляют на ректификацию. ДМФА возвращается на стадию азидирования, а вода - на стадию выделения и промывки полимера.

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Фукс* С.Л., Хитрин* С.В., Суханова* Е.Н., Филатов** В.Ю.

* ФГБОУ ВПО Вятский государственный университет, г. Киров, Россия,

** ОАО «ГалоПолимер», г. Кирово-Чепецк, Россия,

В настоящее время экологическая безопасность – это одно из главных условий развития общества. Окружающая природная среда испытывает огромную антропогенную нагрузку, по большей части характерную для промышленных центров. В Кировской области такими городами являются г. Киров и г. Кирово-Чепецк с прилегающими к ним территориями.

Наибольшую экологическую опасность для природной среды региона представляет комплекс химических предприятий г. Кирово-Чепецка, таких как Кирово-Чепецкий химический комбинат, специализирующийся на производстве фторполимеров, минеральных удобрений и другой химической продукции.

В связи с деятельностью предприятий по получению фторполимеров образуется большое количество отходов, разделяемых на две большие группы: жидкие и твердые отходы [1].

Целью работы являлось выявление возможностей использования отходов синтеза фторполимеров для получения востребованных материалов.

Разработать технологии совместной переработки твердых и жидких отходов не представляется возможным. Однако удалось их эффективно применять для создания новых композиционных материалов и покрытий по отдельности после соответствующей переработки. В качестве композиционных материалов они могут быть применены в производстве смазок – жидких, твердых и консистентных. В качестве композиционных покрытий в виде дисперсионной фазы, внедряемой в структуру металлической матрицы, в поры оксидного, либо фосфатного покрытия.

Выявлена возможность применения жидких отходов синтеза политетрафторэтилена ПТФЭ в композиционных покрытиях, с приданием им уникальных свойств: химической, термической, антикоррозионной, антинакипной стойкости [2, 3].

Разработан способ переработки твердых отходов парафинов получения эмульсионного фторопласта Ф-4Д путем использования регулируемой термической деструкции исчерпывающим фторированием в присутствии переносчика фтора трифторида кобальта. Продуктом является смесь перфторуглеродов, содержащая полифторированных соединений.

Термодеструкция в присутствии трифторида кобальта без разделения парафино-фторопластовых отходов позволяет получить вторичный продукт - ультрадисперсный политетрафторэтилен с смеси с низкомолекулярным перфторуглеродом [4].

Ультрадисперсный политетрафторэтилен, обладая наименьшим размером частиц и оптимальным строением, может более эффективно применяться в композиционных материалах и покрытиях, придавая им уникальные антифрикционные, антипригарные, антинакипные свойства. Кроме того, полученный продукт является ценным компонентом при производстве смазывающих материалов.

Список литературы

1. Фукс С.Л., Хитрин С.В., Казиев С. А., Филатов В.Ю. Исследование возможностей рекуперации отходов фторопластов / Бутлеровские сообщения – 2007. Т.22. № 11. С. 61 – 67.
2. Рязанцева Е.А. Фукс С.Л., Хитрин С.В. Исследование влияния отходов производства фторполимеров на свойства композиционных электрохимических покрытий цинк-фторполимер / ЖПХ. 2012 г. Т 85. Вып. 4. С. 599 – 603.
3. Фукс С. Л., Михалицын А. А., Хитрин С. В., Селезенева Е. А., Филатов В. Ю. Использование суспензий и отходов производства фторопластов при анодировании алюминия / Бутлеровские сообщения - 2011. Т.26. №10. С. 50 – 55.
4. Хитрин С.В., Фукс С.Л., Казиев С.А., Филатов В.Ю., Суханова Е.Н. Способ переработки фторопластов и материалов, их содержащих, с получением ультрадисперсного фторопласта и перфторпарафинов // Заявка на патент РФ № 2011149496. 2011.

ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИАМИДЭФИРОВ

Шарабанова И.А., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М.
ФГБОУ ВПО «КНИТУ» Россия, 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, д.68,
irina-sharabanva@rambler.ru

Поликапроамид (ПКА) представляет собой класс термопластичных полимеров. Высокие показатели прочностных и антифрикционных свойств в сочетании с химической, масло- и бензостойкостью, а также с легкостью вторичной обработки делают этот полиамид (ПА) незаменимым в самых различных областях техники [1]. Расширение ассортимента изделий из ПКА и географии их использования предъявляют новые возросшие требования к характеристикам этого полимера. В ряде случаев становятся необходимыми такие свойства как эластичность, высокая ударная вязкость, термо- и морозостойкость, пониженное водопоглощение и другие

специфические параметры. В связи с этим исследования, связанные с модификацией свойств ПКА являются актуальными.

В промышленности в качестве активатора анионной полимеризации ϵ -капролактама используется 2,4-толуиленидиизоцианат (ТДИ). Однако, полимер, полученный на его основе, обладает низкими эластическими свойствами, высокими температурами стеклования и переработки, последняя из которых находится рядом с температурой деструкции полимера [2]. Это, в свою очередь, осложняет вторичную переработку отходов данного полимера. Для устранения выше описанных недостатков проводят сополимеризацию лактамов с другими реакционноспособными мономерами [3]. В нашей работе предлагается использовать в качестве модификаторов свойства ПКА олигомеры этиленгликоля (ЭГ) с различной степенью полимеризации от 3 до 35, содержащие концевые гидроксильные группы.

В результате, были синтезированы полимеры анионной полимеризацией ϵ -КЛ и олигомеров ЭГ в присутствии ТДИ и натриевой соли ϵ -капролактама. Полученные полимеры растворялись только в концентрированных органических и неорганических кислотах и не растворялись в ацетоне, хлороформе, ДМФА и CCl_4 . Поскольку олигомеры ЭГ и мономер ϵ -КЛ растворялись в хлороформе, то для установления выхода полимеров была проведена экстракция в нем.

Выход полимеров при использовании олигомеров ЭГ со степенью полимеризации от 3 до 13 находился на уровне 90 %, а в случае использования ПЭГ-35 – на уровне 82 %. Низкое значение выхода полимера, в данном случае связано, либо с образованием малоактивных центров, либо со стерическими затруднениями, мешающими более полному превращению реакции.

Анализ полученных физико-механических свойств показал, что использование в качестве модификаторов олигомеров ЭГ приводит к увеличению эластических свойств, при этом прочность не существенно снижается по сравнению с промышленным ПКА (табл. 1).

Таблица 1 – Относительное удлинение (ϵ_p), разрушающее напряжение (σ_p) и температура стеклования полиамидэфиров

Олигомер ЭГ	σ_p , МПа	ϵ_p , %	T_g , °C
-	27	235	-30
ПЭГ-3	27	235	-35
ПЭГ-4	28	230	-44

ПЭГ-13	27	450	-55
ПЭГ-35	27	560	-67

Оценка бензо-, маслостойкости и водопоглощения показывает, что полученные полимеры являются стойкими к маслу и бензину, в то время как водопоглощение варьируется в пределах от 1% до 1,5 % (табл. 2), что существенно ниже по сравнению с ПА, полученными на основе промышленного ТДИ для которого водопоглощение составляет 6,3 – 6,4% и уменьшается с увеличением молекулярной массы олигомера ЭГ.

Таблица 2 – Масло-, бензостойкость и водопоглощение полиамидов, полученных на основе олигомеров этиленгликоля

Олигомер ЭГ	Масл о	Бенз ин	В ода
	Поглощение, %		
—	0	0	6, 3
ПЭГ-3 (3%)	0	0	1, 3
ПЭГ-4 (3%)	0	0	1, 5
ПЭГ-13 (3%)	0	0	0, 9
ПЭГ-35 (3%)	0	0	1, 0

Закключение

Проведено исследование по влиянию молекулярной массы олигомеров ЭГ на синтез и свойства полиамидэфиров. Было установлено, что при соотношении 3 мол. % ПЭГ-35, 2 мол. % ТДИ и 1 мол. % натриевой соли ϵ -капролактама полиамидэфир обладает температурой стеклования -67°C, относительным удлинением 560 % и водопоглощением 1%, в то время как промышленный ПКА характеризуется соответственно - 30 °C, 80% и 6,4%.

Литература

- [1] Благонравова, А.А. Лаковые эпоксидные смолы / А.А. Благонравова, А.И. Непомнящий. - М.: Химия, 1970. – 248 с.
- [2] J. Roda Preparation of modified polyamide 6 by anionic copolymerization of ϵ -caprolactam and ϵ - caprolactone / J. Roda // 38th Macromolecular IUPAC Symposium. - Warsaw, 2000. - P. 31-35.

[3] Коваленко, Л.Г. Модифицирование реакционноспособных олигомеров блокированными изоцианатами/ Л.Г. Коваленко, В.Ф. Строганов // Пласт.массы. – 1986. – №11.- С. 34-37.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПАМЯТЬЮ

Шевцова * С.А., Бударина* Л.А., Дебердеев*Р.Я.

**Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, Shevztova @mail.ru*

Актуальность исследований в области создания электретных материалов обусловлена всё возрастающим применением их в различных областях техники и сравнительно несложными приёмами электретирования. Использование различных физических полей в процессах электретирования полимерных материалов позволяет целенаправленно изменить их структуру и свойства. Под воздействием электрических полей при поляризации полимерных композиционных материалов происходят ощутимые изменения электрических, поверхностных, прочностных и других свойств.

В настоящей работе предложен способ электретирования промышленных полимерных композиционных плёночных материалов, основанный на поляризации многослойных плёночных структур в поле коронного разряда. Многослойные структуры получали путём последовательного нанесения растворов (со)полимеров с различными функциональными группами на полимерные матрицы из промышленных плёночных материалов различных толщин. В качестве матриц использовались плёнки на основе триацетата целлюлозы, полиэтилентерефталата, полиимидов, поливинилхлорида и фторопласта.

Изучены закономерности процессов накопления и релаксации зарядов в зависимости от типа полимерной матрицы, её толщины, состава полимерных плёнокообразователей, концентрации полимерных растворов, а также от режимов предварительной обработки электретлируемых объектов и параметров поляризации.

Найдены оптимальные условия придания стабильных электретных свойств исследуемым полимерным композициям. Установлено, что наибольшей стабильностью электретных свойств обладают композиции на основе полиэтилентерефталата и полиимида. Показано, что электретный эффект в значительной степени определяется различными способами воздействия поля коронного разряда: либо поляризацией каждого слоя в

процессе формирования «сэндвича», либо поляризацией многослойной структуры в целом.

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СТАБИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРЕТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Шевцова * С.А., Бударина* Л.А., Дебердеев*Р.Я..

**Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, Shevztova @mail.ru*

При разработке полимерных электретов большое внимание уделяется прогнозированию их зарядовой стабильности. Знание механизма поляризации, природы центров захвата носителей, а также морфологии полимера и способа его получения позволит целенаправленно создавать «долгоживущие электреты». Стабильность электретного эффекта зависит от глубины ловушек в электретируемых полимерных системах, поэтому использование многослойных полимерных структур может привести к усилению электретного эффекта благодаря наличию межфазных областей в пограничных слоях.

Технологический поиск в данной работе направлен на исследование возможности применения различных полимерных плёнокообразователей для формирования двух- и многослойных электретных структур со стабильными свойствами. В качестве полимерных плёнокообразователей были использованы поливинилацетат (ПВА), сополимер винилхлорида с винилацетатом (А-15-О), хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ), и полимерный комплекс на основе полиметакриловой кислоты (ПМАК) и гексаметилтриамида фосфорной кислоты (ГМТФА), а полимерной матрицей служила промышленная полиэтилентерефталатная плёнка (ПЭТФ) различных толщин (от 25 до 175 мкм).

Формирование многослойной структуры проводилось путем получения покрытий из растворов полимеров на ПЭТФ подложку с последующим электретированием в поле коронного разряда.

Определены оптимальные технологические параметры формирования полимерных покрытий: концентрация растворов полимеров (для ПВА в ацетоне-60% мас., для поликомплекса ПМАК-ГМТФА в ДМФА-20%мас., для А-15-О в ацетоне-5% мас., для ХСПЭ в хлороформе 40%мас.), условия поляризации в поле коронного разряда (напряжение 25 кВ, время – 60с). Рассчитана эффективная поверхностная плотность заряда ($\sigma_{\text{эфф.}}$) и определена стабильность электретных свойств во времени. Для

всех исследованных систем наблюдалось увеличение эффективности электретенного эффекта, однако наилучшие свойства показала система ПВА-ПЭТФ, для которой стабильность электретенных свойств составила 66 суток по сравнению с ПЭТФ плёнкой без покрытий (20 суток).

ОБРАБОТКА ПАРАШЮТНЫХ СТРОП ПОЛИУРЕТАНОВЫМ ПРОПИТОЧНЫМ СОСТАВОМ

Шереметьев С.В., Зенитова Л.А., Шкитов* А.М.
*ФГБОУ ВПО КНИТУ, Казань, Россия, sheremstas@gmail.com,
ООО НППП «Текстор»*, Казань, Россия, taskforser@mail.ru*

В связи с увеличением конкурентного рынка и развитием технологий производства высокопрочных нитей нового поколения, а так же передовых технологий производства тканых изделий (ленты, канаты, шнуры, стропы), появляется необходимость в разработке и внедрении современных методов и способов создания изделий с использованием покрытий и пропиточных составов на основе ВМС.

Наиболее распространенные виды нитей нового поколения (Kevlar, Twaron, Technora, Herculon, Зилон, Vectran) наряду с неоспоримыми преимуществами, такими как высокая прочность, устойчивость к истиранию, термостойкость, имеют так же и существенные недостатки:

- низкий уровень устойчивости к УФ-излучению;
- высокая гидрофильность;
- неравномерное распределение нагрузки при сшивании лент из этих нитей.

Для устранения вышеизложенных недостатков, модификации изделий из высокопрочных нитей и повышения срока их службы существуют следующие способы:

- изменение условий вытягивания и термообработки в технологическом процессе получения волокон и нитей, что влечёт за собой изменение физико-механических свойств;
- текстурирование нитей, что придает извитость, объёмность и комфортность конечному изделию;
- получение микроволокон и микронитей, в результате чего повышается кроющая способность и изменение грифа и комфортности готового изделия;
- получение профилированных волокон и нитей, что улучшает «сцепляемость» готового текстильного изделия;

- получение бикомпонентных волокон и нитей для придания более высокой извитости, объемности и комфортности изделию.

- введение дисперсных добавок и красителей в прядильный расплав (раствор), в результате чего появляется возможность получения окрашенных в массу волокон и придания волокну (нити) специфических свойств.

- введение в полимерную основу новых химически активных групп при синтезе полимера или последующей химической обработке волокон или текстиля. Такой прием повышает потребительские свойства текстиля, позволяет увеличить уровень «накрашиваемости» (изделие становится более ярким, краска держится прочнее), снижается гидрофильность, сминаемость, появляются новые специфические свойства, такие как повышенная огнезащищенность, биостойкость, устойчивость к истиранию и т.д.)

Из перечисленных выше способов модификации волокон (нитей) и готовых текстильных изделий наиболее целесообразным является химическая обработка волокон и/или текстиля. Для этой цели были выбран полиуретан, наносимый на поверхность волокон (нитей) или готовых технических текстильных изделий. Использование покрытия или пропитки полиуретановым составом предположительно может улучшить свойства высокопрочных нитей и текстильных изделий на их основе. Среди них:

- влагостойкость;
- возможность пигментного окрашивания;
- устойчивость к истиранию, УФ – излучению, гниению и плесени;
- коэффициент трения;
- перераспределение нагрузки на швах и повышение общей прочности.

Объектом исследования явились ленты на основе нитей из полиамида и кевлара.

В качестве пропиточного состава была выбрана полиуретановая композиция без использования растворителя. Отказ от растворителей обусловлен тем, что традиционно для снижения коэффициента трения лент и строп используются парафин и воск на основе растворителей. Однако это не только химически вредно и пожаро-взрывоопасно, но и технологически затруднительно (недопустимо превышать температуру выше 80°C, при которой парафин начинает плавиться). С другой стороны, при сушке изделия ниже 80°C не удастся добиться эффекта термофиксации и термостабилизации, а также резко увеличивается время сушки изделий, что снижает производительность производства.

Кроме того, с целью увеличения стойкости к гидролизу в качестве полиэфирной составляющей полиуретана был выбран простой полиэфир.

Также использование полиуретанового состава позволяет использовать широкий спектр красителей и пигментов для придания изделию требуемой цветовой гаммы.

В работе приведены данные по разработке пропиточного состава на основе полиуретана и оценки прочностных свойств, а также коэффициента трения обработанных этим составом текстильных изделий. Показана эффективность разработанной технологии пропитки.

СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННОГО ОЛИГОМЕРА

Шихобалова* О.А., Селиванова* Н.М., Губайдуллин** А.Т.,
Галяметдинов* Ю.Г.

**Казанский национальный исследовательский технологический
университет,*

***Институт органической и физической химии им.А.Е. Арбузова
Россия, 420015, г. Казань, ул.К.Маркса, 68. E-mail: okcana90@gmail.com*

Растущий интерес к лиотропным жидкокристаллическим системам (ЛЖК) обусловлен их широким применением в темплатном синтезе наноматериалов, в качестве сред для доставки лекарственных препаратов, моделях биологических объектов. Присутствие в ЛЖК иона металла расширяет диапазон применения, придавая и улучшая физическо-химические свойства систем. В этом аспекте привлекательны ионы лантаноидов, поскольку их жидкокристаллические комплексы обладают уникальными свойствами: электрическими, магнитными, поляризационными и люминесцентными. Кроме того, трехвалентные ионы лантаноидов представляют собой превосходную альтернативу органическим люминофорам в силу их особых свойств, позволяющих легко выделять спектральную и временную составляющую в их полосах излучения, которые охватывают как видимую, так и ближнюю ИК-область, что позволяет их использовать в качестве люминесцентных зондов в имуннофлуоресцентном анализе и биоанализе.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния состава на структуру и геометрические параметры лиотропных жидкокристаллических систем на основе неионогенного сурфактанта, монододецилового эфира декаэтиленгликоля $C_{12}H_{24}(CH_2CH_2O)_{10}OH$

($C_{12}EO_{10}$) и нитратов лантана $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, а так же изучение люминесцентных свойств ЛЖК содержащих пентагидрат нитрата тербия $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

По данным поляризационной оптической микроскопии были изучены жидкокристаллические свойства систем на основе $C_{12}EO_{10}$. Определено, что во всем концентрационном диапазоне образуются гексагональные фазы. Определены концентрационные и температурные области существования мезофаз, построены фазовые диаграммы состояния. Установлено, что с увеличением содержания комплекса ПАВ:Ln (III) происходит увеличение температурного интервала существования мезофазы.

С целью установления взаимосвязи между составом и структурной организацией систем проводились рентгеноструктурные исследования на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния были получены дифрактограммы систем различного состава. На дифрактограммах систем $C_{12}EO_{10}/La(III)/H_2O$ наблюдаются три выраженных Брэгговских пика, находящихся в соотношении 1: $\sqrt{3}$: 2, что, согласно литературным данным, идентифицирует исследуемую упаковку молекул как гексагональную. По полученным данным были рассчитаны структурные и геометрические параметры изучаемых систем. Установлены нелинейные зависимости структурных параметров (диаметр цилиндра, параметр элементарной ячейки, площадь поперечного сечения молекулы ПАВ) от состава системы. Предполагается, что в месте излома кривых наблюдается инверсия фаз с прямой на обратную.

Спектры возбуждения и люминесценции синтезированных лиотропных лантоноидсодержащих жидкокристаллических систем регистрировали на сканирующем спектрофлуориметре «Cary Eclipse» фирмы «Varian».

Спектры люминесценции образцов системы $C_{12}EO_{10}/Tb^{III}/D_2O$ (состава 95/5), характеризуются наличием пяти излучательных переходов, характерных для иона Tb: 1. $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, 2. $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, 3. $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, 4. $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, 5. $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$. Максимальная люминесценция на длине волны $\lambda_{\text{макс}}$ – 544 нм, соответствующая переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ обуславливает зеленую эмиссию образцов. Время жизни люминесценции составляет 709 мкс. С увеличением содержания воды в лиотропной системе интенсивность люминесценции снижается.

Таким образом, были изучены жидкокристаллические лиотропные системы и было установлено, что с увеличением содержания воды в

системах наблюдается снижение температуры фазового перехода, при этом наблюдается снижение их люминесцентных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 11-03-00679-а.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Юсупова Р.И., Потапова М.В., Кулагина Е.М., Курмаева А.И.,
Барабанов В.П.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»*

г. Казань, ул. К. Маркса, 68

e-mail: yusupova@inbox.ru

Взаимодействия физиологически-активных веществ (липидов, антибиотиков и др.) с белками, нуклеиновыми кислотами, полисахаридами и другими биополимерами лежат в основе важных жизненных процессов, таких как процессы, протекающие при денатурации белка под действием поверхностно-активных веществ (ПАВ), белок-липидные взаимодействия в биомембранах и т.д. В связи со сложностью строения биообъектов для установления механизма формирования и функционирования природных биоккомплексов проводятся исследования модельных систем полиэлектролит – поверхностно-активное вещество.

Изучено разрушение растворимых полимер-коллоидных комплексов (ПКК) на основе сополимеров (мет)акриловой кислоты с диметил-, диэтиламиноэтилметакрилатом, с 2-метил-5-винилпиридином и ПАВ – анионным додецилсульфатом натрия и катионным цетилпиридиний хлоридом – при переводе системы в область рН, соответствующую изоэлектрическому состоянию (ИЭС) полиамфолита (ПА). Согласно потенциометрическим данным в растворах ПА–ПАВ происходит скачкообразное увеличение равновесной концентрации ПАВ. Так как разрушение комплекса происходит в ИЭТ полиамфолита, данный эффект назван «изоэлектрический коллапс» ассоциата ПА–ПАВ. Процесс выделения ПАВ осуществляется в два этапа. Первоначально – в области ИЭС полиамфолита, т.е. с изменением рН раствора уменьшается суммарная плотность заряда макроиона и часть молекул ПАВ, связанных с макромолекулой электростатически, по мере уменьшения заряда полиэлектролитной цепи «отщепляются» и выбрасываются в объем раствора. Отметим, что исследуемый ПКК в исходном состоянии

представляет собой растворимое соединение и, очевидно, природа взаимодействия между составляющими ПКК является электростатической. Второй этап выделения ПАВ происходит, подчеркнем, в изoeлектрической точке полиамфолита, что связано с изменением гидрофобно-гидрофильного баланса макромолекулы. Усиливаются гидрофобные взаимодействия между неполярными участками макромолекулярной цепи, это приводит к ее компактизации – глобулизации и образованию надмолекулярных структур. Молекулы ПАВ высвобождаются из объема глобулы, происходит «изoeлектрическое выжимание» ПАВ в раствор. «Выжимается» ПАВ в количестве, практически равном тому, которое бралось для формирования ПКК. При «изoeлектрическом коллапсе» ассоциата ПА–ПАВ помимо выделения ПАВ из поликомплеса в объем раствора, образуется полимерная дисперсная фаза.

Исследования «изoeлектрического» разрушения полимер-коллоидного комплекса с высвобождением компонентов его образующих в виде новой фазы, вносят существенный вклад не только в установление механизма взаимодействия ПА – ПАВ, но и в разработку перспективных методов выделения белков, ферментов и т. д.

Приведенные результаты легли в основу процесса очистки препарата рибонуклеиновой кислоты, полученной из дрожжевой биомассы.

Секция 4

Инновационные нефтехимические технологии

ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД КАЗАХСТАНА

Абдикаримов* М.Н., Тургумбаева* Р.Х.

**Массачусетский технологический университет, г. Бостон, США,
здание 56-570, Кэмбридж, МА 02139, rturgum@mit.edu, mabdikar@mit.edu*

Проведены исследования продуктов пиролиза нефтебитуминозных пород методами газо-жидкостной хроматографии (пламенно-ионизационный детектор). Нефтебитуминозные породы (НБП), и особенно, выделенные из них природные битумы, применяются в качестве связующих для получения модифицированных дорожно-строительных материалов, спортивных и напольных покрытий, герметиков, мастик и т.д. Проведен пиролиз различных месторождений нефтебитуминозных пород (НБП) Западного Казахстана и методами газо-жидкостной хроматографии исследованы жидкие и твердые продукты разложения. Установлено, что продукты пиролиза содержат преимущественно мазут 370-500 и дизельное топливо 200-370.

В настоящее время особый интерес представляет изучение качественного и количественного составов продуктов пиролиза нефтебитуминозных пород современными экспресс-методами, в т.ч. газо-жидкостной хроматографией.

Битумы находят широкое использование во многих отраслях народного хозяйства, что обусловлено их высокими технологическими, эксплуатационными и экономическими показателями, важнейшими из которых являются: возрастание пластичности при нагревании, быстрое увеличение вязкости при остывании, высокая адгезия к камню, дереву, металлам; гидрофобность; водонепроницаемость; стойкость против действия кислот, щелочей, агрессивных жидкостей и газов; электро- и звукоизолирующая способность; малая плотность; низкий коэффициент теплопроводности; погодостойкость и низкая стоимость.

В промышленности строительных материалов битумы широко используются для строительства и ремонта дорожных и аэродромных покрытий и оснований, полов промышленных зданий; стабилизации грунтов; защиты от коррозии металла и бетона; изготовления кровельных, гидро-, тепло- и пароизоляционных покрытий, материалов и изделий, защиты от радиоактивных излучений; в производстве лакокрасочных материалов.

Однако низкая устойчивость битума к резким температурным колебаниям ограничивает его широкое применение. Ранее термомеханическими исследованиями кровельных материалов и клеящих

мастик показано, что битум, размягчаясь при 0 °С, при +20 °С переходит в вязко-текучее состояние и 100 %-ная деструкция достигается при 40 °С, т.е. область высокоэластической деформации отсутствует. Рубероид начинает размягчаться при -40 °С, область высокоэластической деформации располагается от -30°С до +30°С и переходит в вязко-текучее состояние от +35°С до 60°С и полностью разрушается при +60°С.

1. Установлено, что пиролиз нефтебитуминозных пород без доступа воздуха сопровождается преимущественным образованием дизельного топлива и мазута, которые можно применить в нефтехимической отрасли.

2. Найдено, что в нефтебитуминозной породе №4 в верхней части пиролизата количество бензина – 0,12%, тогда как в нижней части бензиновая фракция отсутствует.

3. Обнаружено, что в нефтебитуминозной породе Ф-5 в верхней части пиролизата количество бензина – 0,03%, тогда как в нижней части бензиновая фракция отсутствует.

4. Показана возможность использования нефтебитуминозных пород для получения дизельного топлива и мазута и в незначительном количестве бензина.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАТЕКСА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ЛАТЕКСНО-ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ ДЛЯ ПОТОКООТКЛОНЯЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ПОВЫШЕНИИ НЕФТЕОТДАЧИ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А.А. Адебайо, П.И. Церажков, С.В. Крупин

*Казанский Национальный Исследовательский Технологический
Университет, 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, peyuadebayo@gmail.com*

В нефтдобывающей промышленности и в нефтепромысловом деле применение латексов становится возможным благодаря их коолоидно-химическим характеристикам [1], а именно, наноразмерам их частиц и способности к коагуляции при взаимодействии с минерализованными водами. Однако, феномен латексов заключается именно в том, что проблемы их применения в основном связаны именно с пониженной стойкостью к пластовым условиям, а точнее к воздействию пластовой водой. Следствием такого взаимодействия является оседание коагулюма в призабойной зоне пласта, что препятствует дальнейшему проникновению вытесняющего агента внутрь порового пространства. Ввиду последнего,

существует необходимость поиска среди известных в нефтепрмысловой химии марок латекса наиболее стабильных модификаций, с целью создания на их основе систем с регулируемыми свойствами, важными с точки зрения технологий ограничения водопритокков нефтяных месторождений.

Одной из задач в рамках данного исследования являлось регулирование проникающих и изоляционных свойств латексов.

В процессе изучения электрокинетических явлений в латксно-полимерных комплексах было исследовано изменение ξ -потенциала при увеличении содержания ВПК-402 в системе. При концентрациях ВПК более 0,003% по массе наблюдалось изменение направления движения системы в U-образной трубке в сторону отрицательно заряженного электрода, что наглядно иллюстрируется изменением знака электрокинетического потенциала (рис. 1) в переходной точке ($c = 0,003$ % масс.). Данное явление свидетельствует о перезарядке поверхности частиц латекса в результате адсорбции на них частиц катионного полимера. При достижении концентрации ВПК значения 0,1 % по массе в системе наблюдался процесс коагуляции, что говорит о возможности работы с перезаряженными системами при содержании данного полиоснования ниже указанного предела. Для снижения дальности проникновения реагента внутрь пласта можно использовать последующую закачку оторочки с небольшим содержанием того же катионного полиэлектролита. Вообще регулирование взаимодействия частиц латекса с полиэлектролитом путем подбора концентрации последнего дает возможность влиять на дальность проникновения систем на основе латекса вглубь пласта, тем самым делая такие системы универсальными для создания водоограничительных экранов в коллекторах различной природы.

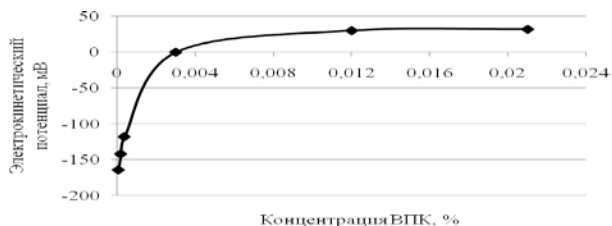


Рис. 1.
График
изменения ξ -
потенциала в
зависимости от
содержания ВПК-
402 в системе

ГПБ – ВПК

Исследование на модели пласта показало линейный характер изменения проницаемости моделей (рис. 2). Из данных приведенных на рисунке следует вывод, что введение ВПК-402 оказывает влияние на закупоривающие свойства латекса. Дело в том, что при введении

полиэлектролита происходит укрупнение частиц эмульсии за счет адсорбции катионного полимера на их поверхности. Кроме того, в результате протекания процессов сорбции-десорбции могут образовываться переходные частицы более крупных размеров [2], также понижающие проницаемость пористой среды. На увеличение вероятности протекания таких процессов оказывает влияние изменение заряда частиц полиэлектролитного комплекса отмеченное ранее при рассмотрении зависимости электропроводимости от содержания ВПК в растворе.

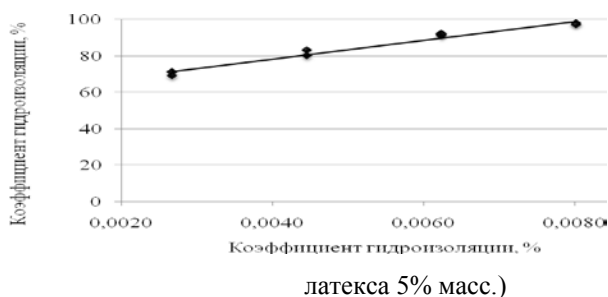


Рис. 2.
Зависимость коэффициента гидроизоляции от содержания ВПК-402 в системе латекс – ВПК (содержание латекса 5% масс.)

Таким образом, введение ВПК-402 в латекс позволяет не только изменять заряд частиц латекса, а, следовательно, и параметры сродства гидроизоляционных экранов к пластиковой матрице, но и влиять на закупоривающие свойства композиции. Причем с ростом содержания катионного полиэлектролита в системе закупоривающие свойства последней возрастают.

Помимо системы латекс-ВПК, были испытаны системы на с добавлением анионных полимеров (КМЦ, ПА Na и ПАА).

Таблица 1 – Зависимость величины электрокинетического потенциала от содержания различных полимеров в системе

	Величина ξ -потенциала, мВ		
	Соотношение 1:1 по массе	Соотношение 1:2 по массе	Соотношение 1:3 по массе
ГПБ:ПА Na	-66,9	-63,4	-59,8
ГПБ:КМЦ	-69,3	-74	-74,2
ГПБ:ПАА	-59,3	-58,6	-50,7

Полученные данные показали рост электрокинетического потенциала в системе латекс – КМЦ. Это означает, что КМЦ обладает наилучшими стабилизирующими воздействием на латекс. Такой

интерполимерный комплекс может рассматриваться в качестве стабилизированной композиции для увеличения нефтеотдачи нефтяных месторождений.

ВЫВОДЫ

В работе показана способность латекса к перезарядке под воздействием промышленной водорастворимой соли полиоснования, что позволяет регулировать характер сродства водоограничительного материала к пластовой матрице. Также исследовано влияние анионных водорастворимых полимеров на показатель стабильности латекса и, как следствие, на возможность применения композиции в качестве основы метода ограничения водопритоков в нефтедобыче.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еркова, Л.Н. Латексы / Л.Н. Еркова, О.С. Чечик. – Л.: Химия, 1983. – 224 с., ил.;
2. Сухишвили, С.А. Об обратимости адсорбции поликатиона на противоположно заряженных латексных частицах / С.А. Сухишвили, А.С. Полинский, А.А. Ярославов, О.С. Чечик, В.А. Кабанов // Доклады академии наук. – 1988. – т. 302. – № 2. – С. 381 – 384;

СЕЛЕКТИВНАЯ ЭТЕРИФИКАЦИЯ - СПОСОБ ОЧИСТКИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ФРАКЦИИ ОКТЕНА-1 ОТ ВИНИЛИДЕНОВЫХ ИЗОМЕРОВ

Ахмедьянов М.С., Ахмедьянова Р. А., Ликумович А. Г., Гнездилов О.И.
ФГБОУ ВПО «КНИТУ», Казань, Россия, хур36@mail.ru

Наиболее крупными областями применения высших олефинов являются производства линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), в котором -олефины являются сомономерами, поверхностно-активных веществ (ПАВ) различных классов, присадок к маслам и т. д.

Основные требования к качеству -олефинов касаются содержания углеводородов винилиденовой структуры, которые трудно отделить ректификацией из-за близкиз температур кипения изомеров по положению двойной связи. Именно винилиденовые изомеры, являясь наиболее активными и реакционноспособными, в первую очередь вступают в реакции. При этом их разветвленная структура не дает ожидаемых свойств продуктов, получаемых из α -олефинов.

Выбранный способ очистки технических фракций -олефинов C_8 производства ОАО «Нижекамскнефтехим» основан на более высокой

реакционной способности углеводородов с винилиденовыми двойными связями. Очистка заключается в реакции селективной этерификации по третичному атому углерода в присутствии гетерогенного катализатора – катионообменной смолы, с последующей отгонкой непрореагировавших α -олефинов.

Были проведено исследование содержания винилиденовых изомеров во фракции C_8 олефинов методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. ИК-спектры дают качественную характеристику по изомерного состава фракций альфа-олефинов. Количественную информацию о изомерном составе дает H^1 ЯМР-спектроскопия. По ЯМР-спектрам можно судить о составе смеси, а интегрирование интенсивности, позволяет говорить и о количестве содержащихся изомеров. Так, в исходной фракции C_8 содержится: α -олефинов – 97,1 %, мас., винилиденовых – 1,8 %, мас., изомеров с внутренней двойной связью – 1,10 %, мас. ЯМР-спектр продукта этерификации C_8 олефинов с метиловым спиртом показывает образование метокси-группы $-O-CH_3$, протоны которой дают сигнал в области 3,53 м.д., в исходной фракции C_8 α -олефинов этого сигнала нет.

В ходе исследований было выявлено, что соотношение винилиденовых углеводородов и спирта оказывает значительное влияние на выход эфира и наиболее эффективным является мольное соотношение метанол : винилиденовые изомеры равное 3: 1. Природа спирта влияет на эффективность этерификации, выход эфира, а значит и степень превращения винилиденовых углеводородов, выше при использовании метилового спирта, по сравнению с этиловым спиртом. Концентрация катализатора также влияет на выход эфира. Увеличение концентрации катализатора ведет к увеличению выхода, а также свидетельствует о том, что увеличение концентрации катализатора приводит к увеличению выхода эфира как в случае этанола, так и метанола.

Увеличение времени реакции позволило нам увеличить конверсию винилиденовых углеводородов с 68 до 94 % и снизить их содержание до 0,19% масс. Очищенная в установленных оптимальных условиях фракция октена-1, была подвергнута повторной очистке этерификацией, при этом содержание винилиденовых углеводородов было снижено до 0,09% масс.

Полученные образцы октена-1 были испытаны в сополимеризации с этиленом. Сравнение физико-механических свойств сополимеров на основе исходного и очищенного октена-1, показало что, сополимер этилена на основе октена-1 с меньшим содержанием винилиденовых углеводородов имеет меньшую плотность. При этом остальные свойства сополимера идентичны.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БУТАДИЕНА-1,3

Богачева Т.М., Голованова К.В., Лиакумович А.Г., Ахмедьянова Р.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, РФ, e-mail: tatkanight@mail.ru

Со времени появления в нашей стране первых промышленных производств синтетического каучука бутадиен-1,3 является одним из важнейших продуктов нефтехимической промышленности. Конечные продукты на основе бутадиена имеют широчайшее применение: каучуки и термоэластопласты используются в производстве шин, резинотехнических изделий, резиновой обуви, клеев, технических пластмасс, а адипонитрил – сырьё для выпуска нейлона 6.6 [1].

За последние 30 лет в России не введено ни одной мощности по производству бутадиена-1,3. Сроки эксплуатации основных производственных фондов области составляют 25 и более лет (на предприятиях химической промышленности США срок службы оборудования около 6-10 лет). Соответственно износ основных фондов России составляет в среднем 43% [2].

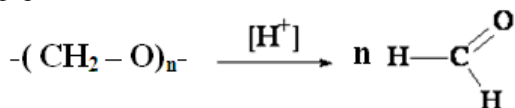
За восемь месяцев 2011 года мировые цены на бутадиен выросли более чем в два раза [3]. Цена реализации бутадиена-1,3 производства ОАО «Тобольскнефтехим» по состоянию на март 2012 г. составляет не менее 100 тыс. руб./тонна с НДС. Остальные российские производители не имеют товарной выработки бутадиена, весь получаемый ими продукт расходуется на собственное потребление.

Исходя из представленных данных, можно сделать вывод, что на данный момент рынок бутадиена остается дефицитным, что в ближайшие годы будет способствовать не только дальнейшему росту цен на данный мономер, но и отставанию страны в технологическом плане из-за невозможности создания конкурентоспособной продукции на основе бутадиена.

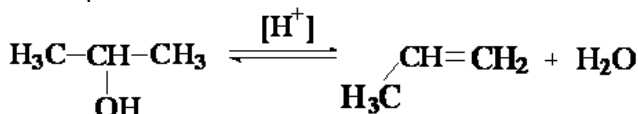
На кафедре Технологии синтетического каучука ФГБОУ ВПО «КНИТУ» проведены работы по разработке одностадийного процесса получения изопрена по реакции Принса. В них показана возможность использования безводных источников формальдегида и подобраны условия, обеспечивающие высокий выход изопрена [4,5].

Основу настоящей работы составляет предположение о возможности получения бутадиена-1,3 взаимодействием безводных (полимерных) форм формальдегида и пропилена, образующегося из изопропилового спирта, в одну технологическую стадию с протеканием следующих реакций:

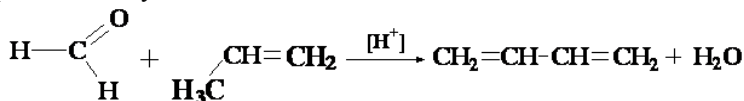
1. Разложение полимерного формальдегида в кислой среде до мономерного формальдегида:



2. Дегидратация изопропилового спирта на кислотном катализаторе с образованием пропилена:



3. Взаимодействие пропилена с формальдегидом в присутствии кислого катализатора с образованием преимущественно 4-диметилдиоксана-1,3 (МД), распадающегося почти сразу же в условиях реакции до бутадиена-1,3:



Проведенные исследования показали принципиальную возможность получения бутадиена-1,3 этим способом.

Список использованных источников

1. Брагинский, О.Б. Нефтехимический комплекс мира - М.: Academia. 2009. - 800 с. (Монографические исследования: экономика)
2. План развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года, утвержденный приказом Минэнерго от 1 марта 2012 г., № 79, 153 с.
3. Рынок каучуков. 2012. «Промышленное производство и использование эластомеров», Вып. 2, С.49-50. ISSN 2071-8268.
4. Буркин К.Е., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. Одностадийный синтез изопрена из триоксана и триметилкарбинола в присутствии катионообменных смол//Промышленное производство и использование эластомеров.-2011.-№2.-С.11-14
5. Вавилов Д.И., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г., Левин Я.А., Барышникова Н.А. Синтез изопрена из 1,3-диоксолана и изобутилена//Журнал прикладной химии. – 2010. - 83. - №9. - С. 1499-1503.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы ГК № 16.740.11.0475.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИНАРНЫХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДА НАТРИЯ

Буй Динь Ньй*, Ахмадуллин Р. М., Ахмадуллина А. Г.

**Кафедра ТСК Казанского национального исследовательского технологического университета. 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 72.
E-mail: vietnamkz@yahoo.com.*

Проблема загрязнения окружающей природной среды является для человечества весьма актуальной, в связи с этим предприятия топливно-энергетического комплекса уделяют большое внимание мероприятиям по ее защите. Ужесточение экологических нормативов предъявляют повышенные требования к эффективности работы всех процессов нефте- и газоперерабатывающих заводов, предназначенных для выделения и переработки сернистых соединений [1]. Образующиеся сернисто-щелочные стоки (СЩС) обезвреживаются, в основном, путем окисления содержащихся в них токсичных сернистых соединений в менее токсичные продукты электрохимическим способом или с помощью химических окислителей [2, 3]. Из этих методов наибольший интерес представляет окисление токсичных сернистых соединений кислородом воздуха из-за его доступности и невысокой стоимости. Каталитической активностью в этом процессе обладают соли металлов переменной валентности, такие, как Ni, Mn, Cu, Co, Fe... [4].

В работе изучались окислительно-каталитические свойства оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу. Использование в качестве носителя катализатора полимерной матрицы связано с её устойчивостью к воздействию щелочей и примесей нефтепродуктов, содержащихся в СЩС. Ранее проведенными исследованиями [5] была выявлена каталитическая активность оксидов металлов переменной валентности в реакциях окисления гидросульфида натрия. Для повышения активности гетерогенных катализаторов в процессах локального каталитического обезвреживания СЩС представлялось целесообразным исследование синергетического эффекта смесевых композиций оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления сульфида натрия.

Результаты исследования показывают, что активность бинарных смесей оксидов металлов переменной валентности в реакции окисления сульфида натрия расположена в следующем порядке:

$\text{MnO}_2/\text{CuO} > \text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO} > \text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$.

Основываясь на максимальной активности смешанного катализатора $\text{CuO-10/MnO}_2\text{-10}$ были проведены исследования по подбору оптимального соотношения активных окислов CuO и MnO_2 в смешанной композиции друг с другом в составе полимерной матрицы. Результаты испытаний представлены на рис. 1

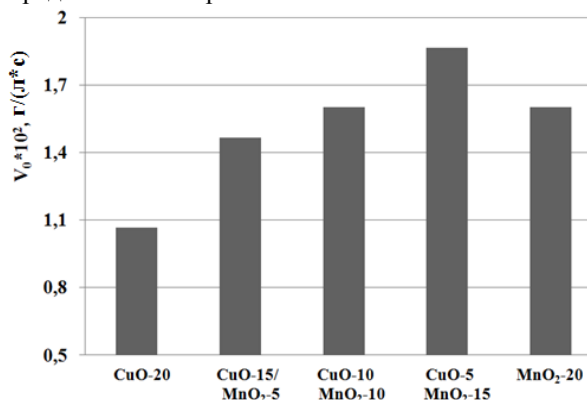


Рис. 1
Зависимость начальных скоростей окисления $v(0)$ от соотношения $\text{CuO}:\text{MnO}_2$ в составе катализатора.

Из представленных графиков видно, что синергетическим эффектом в реакции окисления Na_2S

обладает смешанный катализатор следующего состава: $\text{CuO-5/MnO}_2\text{-15}$ ($1.87 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

Литература

- [1] Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия. - 2002. - 608с.
- [2] Ахмадуллина, А.Г. Обезвреживание и использование сернисто-щелочных отходов нефтепереработки и нефтехимии / А.Г. Ахмадуллина, Ю.Р. Абдрахимов, И.Н. Смирнов. – Тематический обзор ЦНИИТЭнефтехим, выпуск 4, М. 1990, 50 стр.
- [3] Галуткина, Г.А. Использование метода химического окисления в процессе очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств / Г.А. Галуткина, А.Г. Немченко, Э.В. Рубинская – М.: Тематический обзор ЦНИИТЭнефтехим, 1979. – 44 с.
- [4] Hoffinan M. R., Lim B.C. Kinetics and mechanism of oxidation of sulfide by oxygen: Catalysis by homogeneous metalphthalocyanine complexes // Environmental Science Technology. 1979. - v.13. - p. 11. - P. 1406-1414.
- [5] Ахмадуллин Р.М., Буй Динь Ныи, Ахмадуллина А.Г., Самуилов Я.Д. Каталитическая активность оксидов металлов переменной валентности. Нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления

СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИРОВАННОГО СОЕВОГО МАСЛА

Буркин К.Е., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г.,
Готлиб Е.М., Милославский Д.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет*

*Россия, 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68
E-mail: izopren_russkij@mail.ru*

Среди множества классов современных полимерных материалов, отличающихся физическим строением и химической структурой, можно выделить лишь один, на основе которого возможно получение большинства технически ценных видов полимерных продуктов. Это полиуретаны – высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи уретановые группы – NHC(O)O –.

Одним из основных способов получения полиуретанов является взаимодействие диизоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями. Однако данный метод имеет ряд существенных недостатков, связанных с тем, что изоцианаты представляют собой высокотоксичные соединения, использование которых создает серьезные санитарно-гигиенические и экологические проблемы.

Альтернативой вышеописанному методу, решающей данные проблемы, выступает получение полиуретанов, основанное на взаимодействии различных циклических карбонатов с алифатическими диаминами.

В настоящей работе рассматривается возможность получения циклических карбонатов на основе эпоксицированного соевого масла.

Процесс циклокарбонизации осуществляется взаимодействием эпоксицированного масла с диоксидом углерода, который является отходом многих современных промышленных производств, при повышенной температуре (150°C) и давлении (7бар) в присутствии хлорида тетраметиламмония в качестве катализатора.

Исследование полученной реакционной массы методом ИК-спектроскопии, показало, что по истечении 12 часов синтеза на

хроматограмме наблюдается появление пиков, характерных для циклокарбонатной группы (преимущественно в области 1800 см^{-1}).

Другим показателем протекания реакции циклокарбонизации служит снижение содержания эпоксидного кислорода в эпоксидированном соевом масле в процессе его карбонизации (рис. 1):

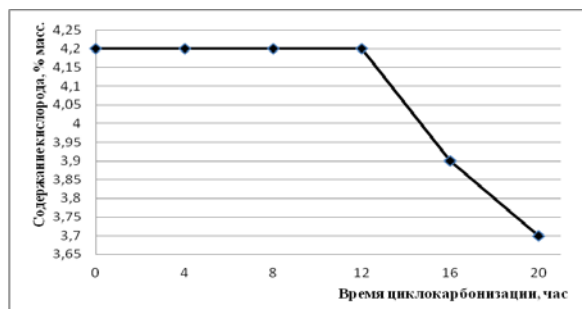


Рис. 1. Зависимость содержания эпоксидного кислорода в реакционной массе при карбонизации эпоксидированного соевого масла от времени реакции.

В дальнейшем путем подбора оптимальной температуры, давления, концентрации и типа катализатора планируется значительно сократить длительность синтеза и увеличить степень превращения эпоксидных групп в циклокарбонатные.

РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

А.Т. Габдрахманова, Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин
ФГБОУ ВПО «КНИТУ», г.Казань, РФ, gajgulja@mail.ru

Процессы окисления органических соединений на протяжении длительного периода времени являются одними из наиболее интересных и перспективных путей получения ценных кислородсодержащих продуктов. В процессе окисления углеводородов молекулярным кислородом в качестве первичного устойчивого продукта образуются гидропероксиды. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал, посвященный термическому и каталитическому распаду гидропероксидов в присутствии соединений переходных и непереходных металлов.

Анализ выполненных за последнее время работ указывает на то, что для повышения селективности процесса окисления углеводородов

наиболее перспективным представляется использование новых эффективных катализаторов, позволяющих повысить результативность процесса посредством ресурсо- и энергосбережения. Относительно невысокая стоимость при условии хорошей растворимости катионных ПАВ в ароматических углеводородах обуславливает перспективность их промышленного использования. Производство, к примеру, бисфенола-А на сегодняшний день является самым молодым производством на ОАО «Казаньоргсинтез». Основным направлением использования его есть производство поликарбонатов, которые в свою очередь применяются как конструкционные материалы, сырье для производства прецизионных деталей, оптических линз, стекол и пр.

Разложение гидропероксида кумила, катализированное катионными ПАВ

В последние десятилетия многие исследователи проявляют повышенный интерес к применению катионных ПАВ в процессе окисления алкилароматических углеводородов. В данной работе изучался брутто-распад ГПК в присутствии катионных ПАВ: ТАБАХ, АЛКАПАВ, КАТАПАВ в среде хлорбензола. Брутто-распад гидропероксида изучался ампульным методом.

Кинетические зависимости изменения концентрации гидропероксида в присутствии различных катализаторов представлены на рисунке 1 – Рис 1.

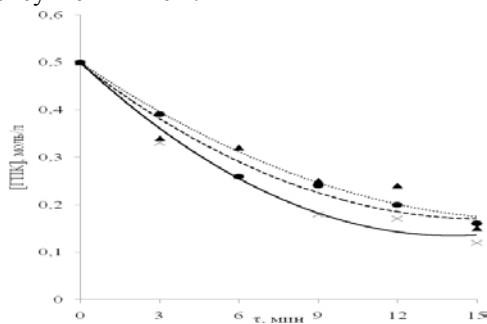


Рис. 1. Кинетические кривые разложения гидропероксида кумила в присутствии катионных ПАВ ($t = 120^\circ\text{C}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,5$ моль/л, $[\text{Кат}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л): $\times$ – ПАВ-1; $\bullet$ – ПАВ-2; $\blacktriangle$ – ПАВ-3

В результате аппроксимации кинетических кривых каталитического распада гидропероксида кумила квадратным полиномом в среде Microsoft Excel были определены значения начальной скорости распада ГПК в присутствии различных ПАВ, как первой производной концентрации по времени при $t \rightarrow 0$. Значения начальной скорости распада ГПК представлены в таблице.

Таблица 1 – Скорость распада гидропероксида кумила в присутствии катионных ПАВ

Катализатор	$W_0 \cdot 10^3$, моль/л·с
ПАВ -1	1,14
ПАВ -2	0,88
ПАВ -3	1,10

Данные, полученные нами, показывают, что катионные ПАВ катализируют распад ГПК в органической среде с довольно близкими скоростями, тем не менее по каталитической активности исследуемые катионные ПАВ можно расположить в следующий ряд: ТАБАХ > АЛКАПАВ > КАТАПАВ.

Мы предполагаем, что фактором, определяющим тип распада, является физическая ориентация пероксида по отношению к ПАВ. В случае катионного ПАВ оптимальное по энергии взаимное расположение катионного ПАВ и гидропероксида, вероятно, таково, что -О-О- связь оказывается ориентированной в поле между положительно заряженным катионом и противоионом – то есть, активируется в сильном электростатическом поле катионного ПАВ и удлиняется, претерпевает облегченный распад с образованием свободных радикалов. Схема представлена на рисунке 2.

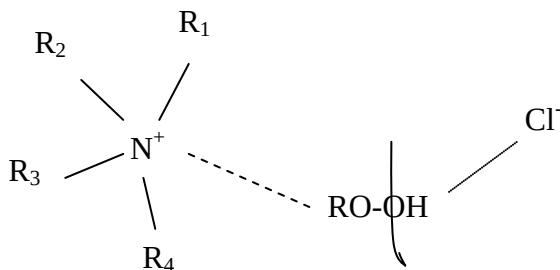


Рис. 2. Физическая ориентация молекулы ПАВ и ГПК

Гидроксильный атом водорода в гидропероксидах имеет кислый характер, и может связываться водородной связью с противоионом катионного ПАВ. То есть, фактором, необходимым для осуществления каталитического действия катионного ПАВ на радикальный распад гидропероксидов, является ориентация молекул гидропероксида,

помещающая О-О связь в определенным образом направленное электростатическое поле.

Нами изучен брутто-распад гидропероксида, включающий гомолитическое и гетеролитическое разложение, а также цепной индуцированный распад и молекулярное разложение. Перспективно в дальнейшем провести определение доли гомолитического разложения в брутто-распаде.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИКОЛЕЙ ГИДРАТАЦИЕЙ ОКИСЕЙ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

Зайнуллина Л.Р., Попова В.С., Сиразутдинов Н.Р.,
Шайхутдинов *Р.З., Петухов А.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический институт
ОАО «ТАИФ-НК»*

Одной из основных стадий процесса получения стирола и оксида пропилена гидропероксидным методом является эпоксидование пропилена гидропероксидом этилбензола в присутствии молибденсодержащего катализатора.

В ходе изучения компонентного состава потоков, полученных при разделении реакционной массы эпоксибования пропилена гидроперекисью этилбензола, нами было установлено содержание в них, в качестве примесей, монопропилен- и дипропиленгликолей гликолей, а также простых и сложных эфиров на их основе. Было высказано предположение, что гликоли образуются в результате протекания побочной реакции гидратации оксида пропилена в реакционной массе эпоксибования в присутствии молибденсодержащего катализатора. С целью проверки этого предположения нами было проведено специальное исследование, в котором взаимодействие оксида пропилена с водой осуществлялось в присутствии молибденсодержащего катализатора. В качестве катализатора при этом были использованы этилат- и этиленгликолят молибдена, полученные на основе металлического порошкообразного молибдена и молибденовой кислоты.

Проведенные исследования позволили установить, что при осуществлении гидратации оксида пропилена в присутствии молибденсодержащего катализатора наблюдается высокоселективное образование монопропиленгликоля.

Аналогичные исследования, проведенные в условиях получения триметилэтиленгликоля гидратацией реакционной массы синтеза окиси триметилэтилена гидроперекисями этилденгола и третичного пентила полностью подтвердили результаты экспериментов, проведенных с окисью пропилена.

Необходимо особо отметить высокую селективность образования моногликоля при гидратации оксида алкилена в присутствии молибденсодержащего катализатора. Наблюдаемая селективность в условиях проводимых нами опытов была выше чем при кислотном катализе и еще более высокая чем в процессе осуществляемом в отсутствие катализатора. Естественно, что это приводит к возможности осуществления процесса при незначительном избытке воды относительно алкиленгликоля, т.е. позволяет практически на порядок сократить ее количество подаваемое на гидратацию, сократить потери гликоля, уменьшить энергозатраты, и повысить экологическую безопасность процесса. Малый поток рецикловой воды позволяет отказаться от использования выпарных агрегатов на стадии отпарки воды и тем самым значительно снизить металлоемкость процесса. Легкость регенерации катализатора является еще одним преимуществом этой технологии.

Работа выполнена в рамках государственного контракта Г21-94-12 от 28.12.2012.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СКЕЛЕТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

Зинуров Р.Р.*, Ахмедьянова Р.А.*, Лиакумович А.Г.*

**ФГБОУ ВПО КНИТУ, Казань, Россия, spongeatory@mail.ru.*

Углеводороды изостроения – основа современной нефтехимии, нефтепереработки и производства моторных топлив. В настоящее время процессы изомеризации освоены менее чем половиной крупных российских заводов.

Современные типы катализаторов, в том числе низкотемпературные хлорированные катализаторы, имеют определенные недостатки: очень высокая чувствительность к микропримесям серы, азота, влаги; протекание коррозии оборудования; необходимость щелочных скрубберов для нейтрализации отходящих газов. К тому же относительно высокие температуры процесса 120 – 160⁰С ведут, во-первых, к увеличению

энергозатрат, а во-вторых, из-за термодинамических ограничений в рабочей температурной зоне недостаточна глубина изомеризации пентанов и гексанов.

Исследован процесс скелетной изомеризации н-гексана в присутствии ионной жидкости на основе AlCl_3 , определено оптимальное соотношение компонентов каталитического комплекса и температура, при которых достигаются наибольшие выходы целевых изопарафинов. В качестве активирующих добавок к ионной жидкости были исследованы соли меди разной природы и их влияние на конверсию исходного углеводорода, состав и выход продуктов процесса изомеризации. Поскольку реакция изомеризации протекает на границе раздела фаз, то также было исследовано влияние введения в реакционную смесь разных концентраций поверхностно-активных веществ.

Показано, что при температуре реакции 20°C эффективно протекает процесс изомеризации н-пентана, конверсия которого достигает 60 – 70 % при селективности образования изопарафинов до 95%, суммарный выход изопарафинов $\text{C}_4 - \text{C}_8$ 70%. Этот факт говорит об эффективности исследуемой ионной жидкости как катализатора изомеризации углеводородных фракций с целью получения компонентов моторных топлив.

Ионные жидкости, хотя и теряют частично активность, могут быть возвращены в циклический процесс. Эта особенность обуславливает перспективность использования ионной жидкости в качестве каталитических сред в процессе скелетной изомеризации парафиновых углеводородов.

Процесс протекает при низких температурах ($20 - 40^\circ\text{C}$), что значительно ниже температурных условий, в которых работают промышленные бифункциональные катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов. Эта особенность каталитических свойств ионных жидкостей обуславливает увеличение выхода целевых продуктов и является несомненным технологическим преимуществом этих катализаторов.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г., ГК № 14.740.11.0383.

ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ПОГЛОЩЕННОЙ НЕФТИ СОРБЕНТОМ «ГРИНСОРБ»

Иванова * М.А., Муртазина * Р.Т., Зенитова * Л.А.

Казанский научный исследовательский университет, Казань, Россия,

E-mail: ms.masha987@mail.ru

Работа посвящена исследованию возможности регенерации сорбента методом центрифугирования.

Объектом исследования служил сорбент ГРИНСОРБ, полученный на основе полужесткого пенополиуретана с 40% наполнением шелухи гречихи.

Назначение и область применения

Сорбент ГРИНСОРБ может использоваться для сбора жидких нефтепродуктов и органических веществ при ликвидации аварийных разливов, для очистки водных акваторий, грунта, отстойников, ливневых сточных вод от углеводородов и их производных, сырой нефти, тяжелых и легких сортов топлива, растительных, животных и минеральных масел, органических растворителей и обычных органических продуктов.

ГРИНСОРБ может применяться:

- на воде и на суше;
- в качестве превентивного средства для немедленного использования в случае внезапного загрязнения и катастроф в зоне риска;
- для фильтрации промышленных сточных вод в металлургической, химической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Общая характеристика сорбента ГРИНСОРБ

- сорбирует нефть и нефтепродукты в 16 раз больше собственного веса без изменения своего объема; полностью удерживает сортированное вещество, находясь в насыщенном состоянии на водной поверхности; позволяет регенерировать путем отжима не менее 90 % поглощенного вещества без изменения его характеристик;
- после использования может быть утилизирован на установке по переработке промышленных отходов, использован в качестве топлива, добавки в дорожные покрытия и т.п.

Преимущества сорбента ГРИНСОРБ

- гидрофобный (не впитывает воду) и олеофильный (впитывает масла);
- универсальный сорбент (поглощает нефть и нефтепродукты, минеральные и растительные масла, химпродукты и т.д.); высокий коэффициент рентабельности на поглощенный литр нефтепродукта; не тонет даже в сатурированном (полностью насыщенном)

состоянии;обладает сверхскоростной сорбцией (90% поглощения –15-20 минут);

- легок в обращении благодаря низкой плотности;
- извлечение поглощенного вещества путем отжима;
- при сжигании выделяется энергия (свыше 6000 Ккал/кг);
- нетоксичен для человека, водной фауны, животного и растительного мира;

- изготавливается на основе доступного сырья, в том числе отходов с/х производств (шелуха гречихи, овса, подсолнечника) в любой геометрической форме (в виде плит, гранул, матов, бонов, подушек и др.) и имеет неограниченный срок хранения;

- быстрота изготовления (2-10 мин) сорбента позволяют создать мобильные заводы с компактным оборудованием на сухопутных, речных и морских транспортных средствах для его производства и использования непосредственно на месте аварийного разлива;

- возможность использования в качестве фильтрующего материала для очистки водных сред от нефти и жидких нефтепродуктов, как на локальных, так и на общезаводских очистных сооружениях, а также для очистки газовых выбросов в атмосферу;

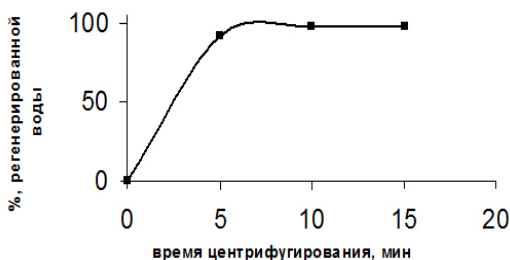
- возможность применения материала сорбента в качестве теплоизоляционного, шумопоглощающего, отделочного и упаковочного материалов.

С целью регенерации поглощенной нефти оценивалась возможность центрифугирования сорбента ГРИНСОРБ на центрифуге Ц 1,5 (ТУ27-56-843-80) со следующими характеристиками:

- напряжение 220 V;
- частота ~ 50 Hz;
- потребляемая мощность 250W;
- ёмкость -1,5 кг.

В первую очередь обосновывалась возможность отделения методом центрифугирования поглощённой влаги. Рис.1.

Рис.1 Влияние времени центрифугирования на количество регенерированной воды.



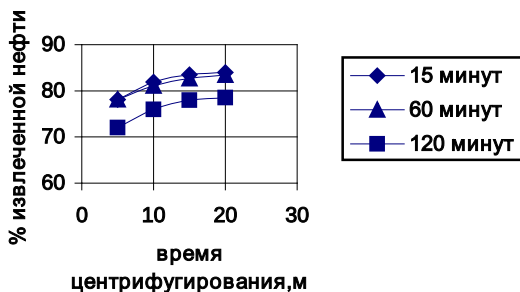
Далее проводили поглощение нефти.

Как видно из данных основное содержание влаги извлекается за первые 15-20 минут центрифугирования.

По данным рис. 2 отделение поглощенной нефти от сорбента происходит достаточно

эффективно, практически полностью. При этом сорбцию нефти проводили в течение 15 минут.

Рис.2. Влияние времени поглощения нефти сорбентом ГРИНСОРБ на количество регенерированной нефти методом центрифугирования.



В связи с тем, что сорбент может находиться на поверхности разлива нефти значительное время, было целесообразно оценить возможность извлечения поглощенной нефти через 1 и 2 часа экспозиции. Рис.2. Видно, что независимо от времени поглощения количество регенерированной нефти отличается незначительно. Такой характер хода кривых извлечения нефти закономерен, так как предыдущими исследованиями было показано, что основное количество нефти сорбируется в первые 15 минут.

ВЫВОД:

В отличие от метода отжима, метод центрифугирования позволяет регенерировать поглощенную нефть практически полностью ~на 99,6%.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Кузнецов С.А., Феофанова О.Н., Кольцов Н.И.
ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н.
Ульянова», Чебоксары, Россия, deobol@yandex.ru

Разработка и внедрение биоразлагаемых смазочных материалов (СМ) является перспективным направлением развития нефтехимии. Ведущая роль в решении этой проблемы принадлежит биоресурсам – растительным маслам, в особенности рапсовому маслу и продуктам его переэтерификации, являющихся приемлемой альтернативой нефтяному сырью для производства смазочных материалов. Уже давно внедрены в производство технологии переэтерификации жиров, в т.ч. рапсового масла, различными агентами для получения аналогичных соединений. Мы предлагаем свой, наиболее простой способ получения оксигетерифицированных олигомеров путем взаимодействия растительных глицеридов с окисью этилена или гликолями. В качестве растительных глицеридов для производства высококачественных смазочных материалов нами использовалось рапсовое масло, благодаря его исключительным смазывающим свойствам и уникальным свойствам его производных. Рапсовое масло подвергалось оксигетерификации, в результате были получены вязкие маслянистые жидкости, представляющие собой смеси оксигетерифицированных эфиров кислот, входящих в состав рапсового масла, с числом оксигетерильных групп от 2 до 13. Синтезы проводили в течение 2-4 часов при температурах 130-140°C в присутствии 0,5% спиртового раствора едкого калия. Варьируя степень оксигетерификации и содержание эфира, можно получать самые различные продукты: от аналогов минеральных консервационных материалов и пластичных смазок до эмульгаторов пищевых продуктов и косметических средств. Так, наиболее подходящим для создания индивидуального водосмешиваемого смазочного материала является продукт с числом оксигетерильных групп 9 (условно названный продуктом П9). Продукт П9 обладает исключительно высокими трибологическими характеристиками, в числе которых: критическая нагрузка (P_k), характеризующая способность смазочного материала предотвращать быстрое изнашивание трущихся поверхностей; нагрузка сваривания (P_c), характеризующая предельную работоспособность смазочного материала; показатель износа ($D_{и}$), определяющийся как средняя величина диаметра пятен износа нижних шариков при испытаниях в течение 1 часа с постоянной нагрузкой, меньшей критической. В табл. 1 приведены сравнительные характеристики

смазывающей способности эмульсий различных водосмешиваемых СМ и водного раствора П9.

Таблица 1 – Трибологические характеристики смазочных материалов

Смазочная жидкость	P_k , кН	P_c , кН	$D_{из}$, мм
Укринол-1М, 3%	0,89	1,0	0,70
Shell S-8265, 3%	0,89	1,12	0,68
Мобилмет 150 (США), 2%	1,41	1,88	0,97
Аквол-6, 2%	1,41	1,78	0,92
Симпериал 20 (США), 5%	1,26	1,58	0,90
Тримсол (США), 5%	1,58	1,78	0,98
П9, 2%	1,58	2,0	0,52

Из данных табл. 1 видно, что 2%-ный раствор П9 превосходит по всем показателям более концентрированные эмульсии СОТС как отечественного, так и импортного производства.

Растительные масла и их производные значительно превосходят нефтепродукты по экологическим свойствам и токсикологическому воздействию на организм человека. Экологическое сравнение может быть оценено по их растворимости в воде, биораспаду (биологическому разложению), химическому (ХПК) и биологическому (БПК) поглощению кислорода, соотношению ХПК/БПК (табл. 2).

Таблица 2 – Сравнительные экологические показатели нефтяного и рапсового масел

Показатель	Нефтяное масло	Рапсовое масло
Растворимость в воде, %	0,01	0,1
Биораспад, %:		
за 7 суток	25	98
за 21 сутки	45	100
Поглощение кислорода, (мг/л) 10^6 :		
химическое*	2,0-2,9	2,6-2,7
биологическое	0,45	1,5
ХПК/БПК	4,4-6,4	1,7-1,8

* Аналогичные значения для синтетических сложных эфиров и полиэтиленгликоля молекулярной массой 400-600 составляют соответственно 2,5 и 1,9 мг/л $\cdot 10^6$.

Данные табл. 2 показывают многократное превосходство растительного масла над нефтяным по биоразлагаемости. Полученные нами продукты, в частности П9 и П2-13, относятся к первому классу биоразлагаемости – быстроразлагаемые ПАВ по ГОСТ Р 50595-93. Поэтому для очистки сточных вод, содержащих эти продукты, достаточно существующих методов, используемых на городских станциях биологической очистки.

Таким образом, нами разработаны методы получения биоразлагаемых СМ на основе растительных оксигетилированных триглицеридов рапсового масла. Их широкое внедрение в производство позволит существенно повысить уровень отечественного рынка смазочных материалов, создать конкурентоспособную базу импортной продукции и в значительной степени улучшить экологическую обстановку.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИС-ПИПЕРИЛЕНА НА ОСНОВЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛИЗАТОРА

*Ниязов Н.А. Стерлитамакский нефтехимический завод, Захарова Л.З.,
Булякулова М.Р.*

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета.

Пиперилен является многотоннажным отходом нефтехимических производств, при получении изопрена двухстадийным дегидрированием изопентана и бутадиена из спирта, и его объем составляет до 100 тыс. тонн/год. Получаемый в промышленности пиперилен содержит 75-81% транс- и 19-25% цис- изомеров.

Актуальность данной задачи усиливается также тем, что существует экологический аспект этой проблемы: рациональная утилизация этого многотоннажного отхода нефтехимических производств несомненно способствовала бы улучшению санитарной обстановки на заводах и в городах.

Одним из возможных методов утилизации отхода абсорбента, является его вторичное использование после предварительной изомеризации цис-пиперилена в транс-пиперилен, так как при конденсации пиперилена с малеиновым ангидридом образуется изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА) [1]. В процессе синтеза ИМТГФА цис-пиперилен в реакцию не вступает. При проведении синтеза одной партии ИМТГФА отгоняется до 1,4 тонны непрореагировавшей пипериленовой фракции следующего состава, % масс.:

изопрен –	2,5-4,0
транс-пиперилен –	19,0-28,0
цис-пиперилен –	48,0-58,0
тяжелые углеводороды –	7,1-30,7

В группе низкомолекулярных каучуков ЦЗЛ проведены лабораторные исследования по изомеризации цис-пиперилена-возврата в

транс-пиперилен в присутствии катализаторов в газовой и жидкой фазе[2]. В качестве катализаторов использовали окись алюминия, трифосфат кальция, катиониты Пьюролайт и КУ-2 ФКА, алюмосиликаты. На катализаторе Пьюролайт, КУ-2 ФКА, Ca_3PO_4 изомеризация практически не идёт. На алюмосиликате при температуре 220^0 C произошёл крекинг пиперилена с образованием лёгких углеводородов, а при температуре 100^0 C наблюдали образование тяжёлых продуктов, плотность которых составила $1,02\text{ г/см}^3$ и содержание составило 89,6% масс.

В настоящее время в цехе Н-4-5 отсутствует возможность для подогрева пиперилена до температуры $200\text{--}290^0\text{ C}$, поэтому нам необходимо подобрать условия изомеризации цис-пиперилена при более низких температурах и в жидкой фазе, с использованием более эффективных катализаторов. В качестве низкотемпературного катализатора использовали металлический йод.

Лабораторные исследования изомеризации цис-пиперилена-возврата в присутствии металлического йода проводили при температурах 22, 30, 50, 85, 92, 100^0 C . При комнатной температуре опыты проводили в круглодонной колбе с обратным холодильником при перемешивании. При повышенных температурах опыты проводили в металлическом реакторе. Пробы изомеризата на хроматографический анализ компонентов состава отбирали переиспарением от тяжелых примесей при температурах больше 50^0 C .

Изомеризат, полученный на перегнанном пиперилене-возврате переиспарили при температуре $42,6^0\text{ C}$. Количество отгона составило 65,8% масс. На этом отгоне провели пробный синтез ИМТГФА.

Пробный синтез ИМТГФА на переиспарённом изомеризате с высоким содержанием транс-пиперилена дал удовлетворительные результаты, согласующиеся с синтезом ИМТГФА на отмытом цеховом пиперилене. Несколько занижено время желатинизации 11,5 часов. Возможная причина – завышенное содержание йода в изомеризате. Изомеризат очищали от тяжёлых примесей простым переиспарением без дефлегматора.

Результаты анализов компонентного состава и содержания примесей в изомеризате приведены, % масс.:

изопрен-	3,55
транс-пиперилен-	82,7
цис-пиперилен-	10,16
т/у-	0,13
азотистые-	0,00011
перекисные-	0,0041
влага-	0,003

J₂-

0,002

Однако йод является достаточно дорогостоящим продуктом и поэтому необходимо, чтобы затраты на производство транс-пиперилена-возврата из отходов производства были экономически целесообразны.

Из вышеизложенного следует, что в качестве эффективного низкомолекулярного катализатора изомеризации цис-пиперилена в транс-пиперилена может быть предложен металлический йод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т.И. Лоншакова, А.Г. Ликумович. Тематический обзор. Серия «Промышленность СК», М., 1982 г., 12-14.
2. Л.Ф. Коврижко, Ю.В. Брянцева, В.И. Раевская, Т.П. Агаркова. В сб.: Мономеры. Химия и технология СК Тр. лабор. хим. высокомолекул. соедин., ВГУ, вып. 3. Воронеж, 1966, 78-82.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ АЛКИЛИРОВАНИЕМ ФЕНОЛА

Ниязов Н.А.

Стерлитамакский нефтехимический завод,

Захарова Л.З., Глазкова Н.С.

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета

Агидол-21ТТ - продукт алкилирования фенола фракцией тетрамеров пропилена в присутствии гетерогенного кислотного катализатора, вязкая маслянистая жидкость янтарного цвета.

В лабораторных условиях получают при помощи алкилирования фенола олефинами. При алкилировании фенола олефинами необходимо учитывать, что в молекуле фенола существует два реакционных центра: ароматическое кольцо и гидроксильная группа. При взаимодействии алкена с ОН- группой образуются простые эфиры, которые легко могут перегруппировываться в алкилфенолы. Установлено, что алкилфенолы преимущественно образуются путем прямого алкилирования в ядро. Рассмотрим влияние гидроксильной группы в молекуле фенола на ароматическое кольцо. Заместитель характеризуется большим положительным эффектом сопряжения по сравнению с отрицательным индуктивным эффектом. Он сильно активизирует орто- и пара- положения, поэтому триалкилфенолы будут находиться в продуктах в очень малых количествах. Процесс может пойти и дальше с образованием моно-, ди- и

триалкилфенолов. Т.к. нас интересуют монозамещенные фенолы то необходимо проводить процесс при небольшом избытке фенола.

Полученный фенольный антиоксидант представляет собой вязкую маслянистую жидкость от янтарного до коричневого цвета и соответствует следующим показателям качества:

Массовая доля фенола, %, не более	1,0
Массовая доля диалкилфенола, %, не более	15,0
Температура вспышки, °С, не менее	125
Содержание механических примесей, %, не более	0,1

Целевым компонентом АО-21ТТ является моно алкилфенол(п-додецилфенол). Продукт неизбежно содержит побочный продукт –ди – алкилфенол. Одним из требований к качеству алкилфенола АО-21ТТ является содержание указанного побочного продукта не более 15% масс. Для получения необходимой концентрации моноалкилфенола необходимо установить дополнительную колонну дегазации.

Агидол-21 ТТ является базовым сырьем для получения ряда алкилфеноло-аминных антиоксидантов (Октофора-N, ВС-1, ВС-12, др.), используемых в производстве синтетических каучуков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.Г.Д.Харлампович ,Ю.В.Чуркин. «Фенолы», М.,1980 г.,14-16.

2.Ю.Т Гардаш. «Стабилизация качества алкилфенолов», М.,1989

11.

3. Е.А. Вдовцова, Т.Ф.Федоров. Журнал «Технология органических веществ»,1972г.,

СТАБИЛИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНОВОГО КОМПЛЕКСА ОТ РАЗРУШЕНИЯ

Попова В.С., Зайнуллина Л.Р., Петухова Л.А., Куск* Е.В., Петухов А.А.

Кафедра ТСК КНИТУ

*НТЦ ОАО Нижнекамскнефтехим**

В литературе уделяется значительное внимание неводным растворителям способным за счет координации к специфической сольватации. Особое место среди этих растворителей занимают гликоли и их производные.

Нами было предложено стабилизировать растворы каталитического молибденового комплекса (КМК), используемого в качестве катализатора процесса эпексидирования олефинов гидроперкисью этилбензола, добавкой гликолевого типа. В настоящей работе в качестве такой добавки был использован моноэтиленгликоль (МЭГ).

Как видно из результатов опытов (рис.1) добавка МЭГ при мольном соотношения к молибдену равном 1:1 приводит к стабилизации КМК. При этом скорость разрушения каткомплеса и образования осадка уменьшается в 2 раза.

Увеличение мольного соотношения гликоля к молибдену до двух и более приводит к появлению периода полной стабилизации КМК и затем к его увеличению. Причем, как видно из данных рис.1, это увеличение периода стабилизации происходит пропорционально количеству введенного стабилизатора.

Обработка результатов эксперимента в координатах $[Mo]_{\text{раст}} = f([MЭГ]/[Mo])$ позволила установить средний состав образующихся комплексов молибден:МЭГ равном 1:2. Изменение периода полной стабилизации в зависимости от количества введенного моногликоля объясняется протеканием автокаталитической реакции окисления гликоля комплексным ионом тяжёлого металла переменной валентности по аналогии окисления многоатомных спиртов комплексами ванадия. Лимитирующей стадией этой реакции является взаимодействие молибденсодержащего соединения с гликолем с последующим разрушением образовавшегося комплекса на формальдегид и восстановленную форму молибдена [1].

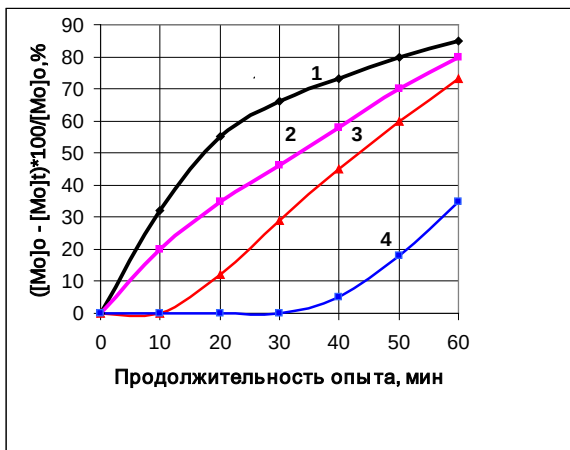


Рис.1. Влияние МЭГ на стабильность КМК
 $T=100^{\circ}\text{C}$, $[\text{Mo}]_0$ 0,3% масс; $[\text{МЭГ}]_0$, %масс: 1- 0 ; 2-0,18 ; 3-0,36 ; 4- 1,1;

Константа скорости окисления гликоля рассчитана из значений периода индукции [1] по формуле: $W_0 \cdot t_u = [\text{In}]$

где W_0 - скорость расходования стабилизатора, моль/л·с,

t_u - период стабилизации, с.

$[\text{In}]$ - концентрация стабилизатора - МЭГ, моль/л.

Из этого выражения константа скорости распада стабилизатора

$$k = [\text{In}]_0 / ([\text{Mo}]_0 t_u),$$

где $[\text{Mo}]_0$ - начальное содержание молибдена в растворе КМК, моль/л.

Как видно из результатов увеличение мольного соотношения $[\text{МЭГ}]_0 / [\text{Mo}]_0$ выше четырех приводит к уменьшению константы скорости расходования моногликоля в 1,5 раза. Наблюдаемое явление происходит, очевидно, за счет появления более устойчивого комплексного соединения с гликолем, имеющего другой состав.

Энергия активации расходования моногликоля, вычисленная на основании экспериментальных данных

$$E_a = 11,5 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} = 1,85 \cdot 10^4 \cdot e^{-5800/T}$$

Использование в качестве добавки диэтиленгликоля меняет характер стабилизации по сравнению с МЭГ. При этом исчезает период полной стабилизации КМК.

Литература.

1. Эммануэль Н.М. Курс химической кинетики./Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре.- М: В.Ш., 1969, -с. 315.

Работа выполнена в рамках государственного контракта Г21-94-12 от 28.12.2012.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД КАЗАХСТАНА

Тургумбаева* Р.Х., Абдикаримов* М.Н.

**Массачусетский технологический университет, г. Бостон, США,
здание 56-570, Кэмбридж, МА 02139, rturgum@mit.edu, mabdikar@mit.edu*

Впервые изучены процессы отверждения нефтебитуминозных пород (НБП) Казахстана неорганическими и полимерными модификаторами при комнатной температуре. Показано, что твердость по Шору А монолитных покрытий на основе НБП меняется от 18 до 80 усл. ед.

Нефть является основным источником энергии и сырья для химической, электротехнической, дорожно-строительной областей промышленности [1]. Высокая битумонасыщенность нефтебитуминозных пород, простота извлечения органической компоненты обуславливают возможность их использования не только теоретический, но и практический интерес при модифицировании дорожного слоя, но и как ценное сырье для химической и нефтехимической промышленности. Применение природных битумов, выделенных из НБП различными активаторами, модификаторами, и смеси НБП с другими полимерными связующими открывает широкие перспективы для использования их в качестве дорожных покрытий.

Проблема разработки антикоррозионных теплогидроизоляционных и эффективных дорожно-строительных покрытий, мастик, герметиков, лакокрасочных материалов имеет большое теоретическое и практическое значение. Весьма перспективным направлением при активации битума является использование промышленных и бытовых полимерных отходов, которые в настоящее время не перерабатываются и выбрасываются на свалку или сжигаются, загрязняя окружающую среду и ухудшая воздушный бассейн крупных промышленных регионов и жилых массивов. Целью настоящего исследования является разработка полимерных композиционных материалов, включающих битум и добавки-отходы полимеров в качестве основы строительно-дорожных материалов и монолитного покрытия, мастик, герметиков. В данной работе изучены нефтебитуминозные породы различных месторождений Западного Казахстана. Образцы НБП измельчали, смешивали с различными добавками при комнатной температуре и проводили экстракцию битума на водяной бане при температуре 90-95 °С водой, щелочью и силикатом натрия (СН) в течение 40 мин, а также в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и осуществляли модификацию НБП полимерными связующими и различными добавками. В качестве добавок

были использованы полимерные и неорганические материалы: отходы полимеров, формопласт, желтая резиновая крошка - отходы обувной промышленности, 10 %-ный раствор бутилкаучука (БК) в бензине, сера – вулканизирующий агент, клей ПАА, АМД-1 и АМД-2 – активные минеральные добавки, суперпластификатор С-3 в виде поверхностно-активных веществ (ПАВ), вода, едкий натр для выщелачивания и экстрагирования битума, силикат натрия – СН, анилин, уротропин, нефтеполимерная смола светлая (НПС), полиуретановый (ПУ) гель – набухшие отходы обувных полиуретанов в диметилформамиде (ДМФА), а также отруби пшеничные, опилки паркетные, поливинилхлоридная (ПВХ) смола и другие. Твердость монолитных покрытий оценивали по значениям твердости по Шору А. Оценку реологических свойств образцов на основе модифицированных битумов и НБП проводили визуально. Показано, что при активации активации битума месторождения Мунайлы-Мола при температуре 160 °С в течение 40 мин различными добавками и активаторами: активной минеральной добавкой АМД-2, силикатом натрия (СН), нефтеполимерной смолой (НПС), отходами полимеров обуславливается возможность получения пластичных битумных композиций с хорошими адгезионными свойствами к полиэтиленовой пленке. В ряде случаев получены полимербитумные образцы, которые могут быть применены в качестве лака и антикоррозионных покрытий.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭПОКСИДОВ ОКИСЛЕНИЕМ ОЛЕФИНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Хакимова Э.Р., Попова В.С., Зайнуллина Л.Р., Петухова Л.А.,
Шайхутдинов*Р.З., Петухов А.А

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет
ОАО ТАИФ-НК**

Увеличение объемов производства непредельных углеводородов в нашей стране делает актуальной задачу эффективного использования их в качестве исходных соединений для получения ряда кислородсодержащих продуктов, которые могут найти широкое применение в промышленности.

Благодаря процессам окисления можно получить ряд ценных продуктов, таких как спирты, альдегиды, эпоксиды, кетоны, карбоновые кислоты и их ангидриды, простые и сложные эфиры. Настоящее

сообщение посвящено разработке метода получения оксидов олефинов каталитическим окислением α -олефинов кислородом воздуха.

В лабораторных условиях нами проведены работы по выбору оптимальных условий окисления децена-1 кислородом воздуха с целью получения эпоксидецена. Исследования проводили в стеклянном реакторе барботажного типа, оборудованном электрообогревом, обратным холодильником, насадкой Дина-Старка, микрокомпрессором, контактными и контрольными термометрами, устройством для отбора проб на анализ в присутствии в качестве катализатора органических производных металлов переменной валентности таких, как медь и молибден, в интервале температур 90-120°C. В ходе проведения эксперимента реакционную массу анализировали на содержание эпоксида титриметрическим методом. Дополнительно реакционная масса анализировалась методом ИК-спектроскопии по полосе 1264 см⁻¹, предварительно отнесенной к колебаниям эпокси-группы методом добавок к реакционной массе оксида пропилен.

В результате проведенных исследований выбраны оптимальные условия осуществления окисления октена-1 до эпоксида. Применена оригинальная методика определения конверсии реагентов и селективности образования основных продуктов реакции с использованием метода ИК-спектроскопии. Сделано предположение, что в случае использования в качестве растворителя процесса этилбензола окисление протекает по двум механизмам: сопряженного окисления и гидропероксидного эпоксидирования. Установлена возможность повышения селективности процесса получения эпоксида α -олефина путем осуществлять его в присутствии комплексного катализатора.

Рассмотрены варианты технологий разделения реакционной массы эпоксидирования.

Работа выполнена в рамках государственного контракта Г21-94-12 от 28.12.2012.

ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

А.В. Харисова, Р.А. Смолин.

ФГБОУ ВПО КНИТУ, г. Казань, kharisovaalsou@gmail.com

Органические гидропероксиды - это важнейшие продукты органического синтеза, широко использующиеся для получения фенола и ацетона, оксида пропилен и стирола и т. д. Наиболее актуальной задачей

на сегодняшний день остается повышение глубины окисления исходных углеводов при сохранении высокой селективности по гидропероксиду.

В последнее десятилетие интенсивно развиваются исследования влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процессы окисления и стабильность углеводов и липидов (масел). Однако по механизму распада органических гидропероксидов в присутствии ПАВ до сих пор достоверных сведений нет, имеется только несколько работ, где описано, что ПАВ обеспечивают значительные скорости генерации радикалов (10^{-8} – 10^{-7} Мс $^{-1}$), недоступные при невысоких температурах для известных азоинициаторов [1]. В нашей работе было исследовано окисление этилбензола (ЭБ) в присутствии катионных ПАВ: АЛКАПАВ (додецил, триметил аммоний хлорид), КАТАПАВ (бензил диметил додецил аммоний хлорид), ТОБАХ (триоктил бензил аммоний хлорид)

Окисление проводили в реакторе манометрической установки, позволяющей фиксировать изменение объема поглощенного в результате реакции кислорода как функции времени [2].

Окисление этилбензола инициировали системой ROOH (гидропероксид этилбензола (ГПЭБ), пероксид дикумила (ПДК)) - катализатор.

Начальная скорость радикально-цепного окисления стирола выражается через концентрацию ЭБ [RH] и скорость инициирования W_i формулой:

$$W_0 = [RH] \cdot (k_2/\sqrt{k_6}) \cdot (\sqrt{W_i}) \quad (1)$$

$k_2/\sqrt{k_6}$ – отношение констант продолжения и обрыва цепи окисления,

[RH] – концентрация этилбензола, моль/л

W_i – скорость инициирования.

По тангенсам угла наклона кинетических кривых поглощения кислорода были рассчитаны скорости окисления ЭБ в присутствии различных катионных ПАВ, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Скорости окисления ЭБ в присутствии различных катионных ПАВ. $[ЭБ]_0 = 2,45$ моль/л; $[ПДК]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[катализатор]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[ГПЭБ]_0 = 8,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 100^\circ\text{C}$

Компоненты реакционной массы	Начальные скорости окисления $W_0 (\cdot 10^6)$, моль/л·сек			
	Без кат.	катализаторы		
		КАТАПАВ	ТОБАХ	АЛКАПАВ
1	2	3	4	5
ЭБ+ПДК	1,74	-	-	-
ЭБ+ПДК+ГПЭБ	7,48	-	-	-
ЭБ+катализатор+ПДК	-	6,32	3,01	4,94

1	2	3	4	5
ЭБ+катализатор+ГПЭБ+ПДК	-	20,26	17,02	10,27
ЭБ+катализатор+ГПЭБ	-	11,39	11,18	7,01

Используя скорости окисления ЭБ и значения отношения констант $k_2/\sqrt{k_6}$, на основании уравнения (1) были рассчитаны скорости инициирования, представленные в таблице 2.

В результате экспериментов установлено, что при добавлении катионных ПАВ происходит значительное увеличение скорости окисления углеводорода по сравнению с автоокислением ЭБ.

Таблица 2 – Скорости инициирования окисления ЭБ в присутствии различных катионных ПАВ.

Компоненты реакционной массы	Скорости инициирования окисления ЭБ $W_i(\cdot 10^6)$, моль/л·сек			
	Без кат.	катализаторы		
		КАТАПАВ	ТОБАХ	АЛКАПАВ
ЭБ+ПДК	0,1	-	-	-
ЭБ+ПДК+ГПЭБ	1,89	-	-	-
ЭБ+катализатор+ПДК	-	1,35	0,3	0,82
ЭБ+катализатор+ПДК+ГПЭБ	-	13,88	9,8	3,57
ЭБ+катализатор+ГПЭБ	-	4,38	4,22	1,66

В результате экспериментов установлено, что при добавлении катионных ПАВ происходит значительное увеличение скорости окисления углеводорода по сравнению с автоокислением ЭБ.

Из полученных результатов видно, что все катализаторы ускоряют распад стандартного инициатора радикально-цепных реакции - пероксида дикумила.

Как видно, в присутствии катализаторов сильно увеличивается скорость гомолитического распада ГПЭБ, в зависимости от природы ПАВ, в $4 \div 30$ раз.

При сравнении скоростей окисления видно, что активность в процессе окисления уменьшается в ряду КАТАПАВ>ТОБАХ>АЛКАПАВ.

Мы предполагаем, что фактором, определяющим тип распада, является физическая ориентация пероксида по отношению к ПАВ. В случае катионного ПАВ оптимальное по энергии взаимное расположение катионного ПАВ и гидропероксида, вероятно, таково, что О-О связь оказывается ориентированной в поле между положительно заряженным катионом и противоионом — то есть, активируется в сильном электростатическом поле слоя катионного ПАВ и удлиняется, претерпевает облегченный распад с образованием свободных радикалов.

Список использованной литературы

1. Касаикина О.Т., [и др.] // Вестник моск. ун-та. Сер. 2. химия. - 2010. - Т. 51. - № 3. - С. 246.

2. Эммануэль Н.М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н.М. Эммануэль, Е. Т. Денисов, Э.К. Майзус – М.: Наука, 1965. – 376 с.

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ЛАТЕКСА СКС-30 АРК ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ПЕРОКСОФОСФОВОЛЬФРАМАТНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Шарафутдинова Л.М., Филиппова Д.Р., Милославский Д.Г., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, РФ, e-mail: basdimg@mail.ru*

Эпоксидированные диеновые полимеры характеризуются: большой газонепроницаемостью, способностью смешиваться с теми полимерами, которые обычно не смешиваются с диеновыми каучуками; композиции на их основе быстрее и более полно вулканизуются, а также более устойчивы к действию растворителей. Ярким примером может служить эпоксидированный полиизопрен, работы по получению которого начались еще в 20-х годах прошлого века и свелись к началу его промышленного производства в 1988 году под торговой маркой «Дайнапрен».

В лабораторных исследованиях направленных на получение эпоксидированных полимеров наибольшее распространение получило эпоксидирование в латексе и растворе. Сравнивая эти способы, можно отметить большую скорость протекания реакции эпоксидирования в

растворе, а также большую универсальность этого способа в плане применения различных эпоксидирующих агентов [1].

Эпоксидирование каучуков в латексах позволяет проводить процесс со значительным содержанием полимера в реакционной массе (концентрация полимера в латексе может превышать 60%, в то время как максимальная концентрация каучуков в растворах редко достигает 20%).

Единственный реализованный в настоящее время в промышленности способ эпоксидирования латексов – надкислотный, характеризуется рядом недостатков [2].

Нами начата работа по адаптации хорошо проявившего себя при эпоксидировании растительных масел [2, 3] и жирных кислот [4] способа эпоксидирования пероксидом водорода в условиях межфазного катализа на пероксофосфатовольфраматной каталитической системе, образующейся *in situ* к ведению процесса в латексе.

В качестве объекта эпоксидирования был выбран наиболее распространенный в РФ бутадиен-стирольный каучук (латекс СКС-30 АРК), в котором в качестве ненасыщенного звена выступает бутадиен.

Основная сложность при эпоксидировании латексов заключается в необходимости поддержании стабильности латекса при вводе к нему эпоксидирующего агента, что достигается, как правило, добавлением неиногенных ПАВ.

Взяв за основу прием стабилизации латекса неиногенными ПАВ [5], нами была проведена работа по поиску эффективного стабилизатора СКС-30 АРК, в качестве которого были рассмотрены: Диламид ПС (диэтаноламиды подсолнечного масла), Неонол АФ 9-12 (оксипилированный нонилфенол ($C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{12}H$)), ПЭГ-35 (полиэтиленгликоль).

Как и в случае со стабилизацией натурального латекса, ввод неиногенного ПАВ (от 1% на массу полимера) позволяет повысить устойчивость латекса СКС-30 АРК и поддерживать его pH на уровне, не превышающем 3 на протяжении 5 часов. Отмечено, что введение агента межфазного переноса (четвертичных аммониевых солей), даже при их значительном разбавлении не позволяет добиться устойчивости латекса на значительном временном отрезке в случае использования для стабилизации Диламид ПС и ПЭГ-35, вплоть до содержания последних на уровне 10% мас. на сухой каучук. Лучшие результаты достигаются в случае использования Неонола АФ 9-12, при введении которого в количестве от 6% мас. на сухой каучук можно добиться достаточно длительной стабильности латекса. Однако при этом наблюдается значительное пенообразование реакционной массы, мешающее проведению реакции.

Список использованных источников

1) X. Jian, A.S. Hay. Epoxidation of unsaturated polymers with hydrogen peroxide // Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters. 1990, Vol. 28, Is. 9, PP. 285-288.

2) Милославский А.Г., Милославский Д.Г., Ефремов А.И., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г. Закономерности эпексидирования рапсового масла пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия и четвертичных аммониевых солей // Нефтепереработка и нефтехимия 2007. №7. С. 42-46.

3) Милославский Д.Г., Рахматуллина А.П., Ахмедьянова Р.А., Халяпов Р.М., Ликумович А.Г. Освоение опытно-промышленного производства эпексидированного растительного масла // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №5. С. 138-142.

4) Милославский Д.Г., Черезова Е.Н., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г. Эпексидирование технической олеиновой кислоты пероксидом водорода на пероксофосфовольфраматной каталитической системе, образующейся in situ // Бутлеровские сообщения. 2012. №3. Т.29. С. 72-78.

5) N.V. Bac, M. Mihailov, L. Terlemezya. On the stability of natural rubber latex acidified by acetic acid and subsequent epoxidation by peracetic acid // Eur. Polym. J. 1991. Vol. 27, №6, PP. 557-563.

ФИЗИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ: ИННОВАЦИОННЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ БАЗОВЫХ МОНОМЕРОВ

Юнусова* Л.М., Ликумович А.Г., Ахмедьянова Р.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет,*

г. Казань, Россия, yunusovalm@gmail.com

Стирол – один из важнейших продуктов нефтехимии, сырье для получения полистирола и различных сополимеров. Производство стирола (СТ) – крупнотоннажное, мировые мощности по СТ в настоящее время составляют свыше 30 млн. т/год.

90 % мирового производства СТ получают дегидрированием этилбензола (ЭБ). Процесс проводят на железооксидном катализаторе в газовой фазе при температуре 580-630 °С. Для смещения равновесия реакции в сторону образования продуктов, ЭБ разбавляют водяным паром в массовом соотношении 1:3. Использование большого количества перегретого пара делает этот процесс дорогостоящим. Проблемы

интенсификации процесса дегидрирования ЭБ в стирол, как правило, решаются усовершенствованием катализаторов или оптимизацией технологических параметров и конструкций аппаратов. Изучению этих путей посвящено большое количество работ, но, к сожалению, возможности этих вариантов ограничены.

В настоящее время широкое распространение в химической технологии приобретают методы физического воздействия на химические реакции. Появились такие новые области химии, как микроволновая химия, звукохимия, плазмохимия, химия ударных волн. С каждым годом увеличивается количество сообщений об успешном применении физических воздействий для проведения или ускорения химических реакций. Установлено, что физические воздействия ускоряют химические процессы иногда в 100 раз, увеличивают выход продукта реакции и при этом требуется гораздо меньше энергии. В связи с этим, одним из путей решения проблемы интенсификации производства СТ может быть переход на новые технологии, использующие физические воздействия, такие как микроволновое излучение (МВИ), звуковое (ЗВ) и ультразвуковое воздействие (УЗ).

Результаты, проведенных нами экспериментов показали, что электромагнитное излучение и механические колебания способствуют увеличению конверсии ЭБ. Однако, как оказалось, это влияние носит различный характер. Так, МВИ эффективно интенсифицирует процесс в исследуемом интервале при низких температурах, а УЗ и ЗВ эффективнее действуют при повышенных температурах.

Секция 5

Инновационные образовательные технологии

ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В КУРСЕ ХИМИИ СРЕДНЕЙ ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ШКОЛЫ

Алексеева* Ляля Ильгизаровна,
МБОУ «Теньковская СОШ» Камско-Устьинского района РТ,
alekseeva.l.i@mail.ru

Наше время называют веком полимеров. И в этом нет особого преувеличения, полимеры прочно и надолго вошли в нашу жизнь.

Хотелось бы осветить изучение высокомолекулярных синтетических материалов в школьном курсе химии.

Впервые наши школьники знакомятся с веществами с определением рукотворные еще в начальных классах. Именно там, в качестве примеров называются пластмассы, резина. В 5 классе понятие вещества расширяется, рассматривается строение веществ, приводятся понятия макромолекул, пространственное строение. Примерами веществ, имеющими макромолекулярное строение, называются каучуки, пластмассы, волокна. Учащиеся знакомятся с историей создания первой пластмассы – эбонитом, созданным в 1843 году вулканизацией каучука, целлулоида, полученного на основе нитратов целлюлозы, волокна нейлон. Первые синтетические материалы были получены, как правило, случайно, поэтому долгое время теоретические обоснования о строении молекул были противоречивы.

Строение полимеров изучается в курсе химии органической химии. Тема в определенной степени является обобщающей, так как до начала ее изучения обучающиеся уже знакомы с типами химических реакций, классами органических соединений, природными полимерами, имеющими много сходных с синтетическими полимерами свойства.

Выделение отдельного раздела «Высокомолекулярные синтетические материалы», позволяет рассматривать их свойства более компактно и системно, т.е. знания учащихся в пределах школьного курса обретают целостный вид. Высокомолекулярные синтетические материалы (ВМС) рассматриваются в тесной взаимосвязи применения химических продуктов в промышленности, повседневной жизни человека, сельском хозяйстве, медицине, а также в контексте вопросов экологии.

Курс органической химии в 9 классе, согласно концентрическому изучению, освещает высокомолекулярные вещества как продукты, полученные реакцией полимеризации непредельных углеводов. Дается характеристика полиэтилена, упоминаем натуральный каучук, резина и искусственные каучуки. Это ознакомительный характер.

Детальное рассмотрение вопросов химии полимеров предлагается в профильном курсе органической химии. Базовый курс не дает возможности выделения этого раздела в отдельную тему. Расширить эту тему можно, включив характеристику высокомолекулярных соединений в курс элективного курса. Это позволит познакомить учащихся не только с перечнем полимеров, но показать взаимосвязь строения и свойств, закономерности протекания процессов синтеза полимеров, получение материалов с заранее заданными свойствами, показать пути их модифицирования и превращения в вещества экологически безопасные. Раздел, изучающий полимеры, позволяет использовать логические приемы мышления: сравнения и аналогии, систематизации и обобщения, что положительно влияет на развитие обучающихся.

При изучении данного раздела можно активно использовать современные формы организации учебного процесса: проекты, деловые игры, исследования свойств полимеров, сравнение полимеров. Занятия, посвященные изучению свойств полимеров, несут не только теоретические сведения о веществе, раскрывают диалектику, но имеют практико-ориентированный характер: знать вещества, используемые в быту, уметь их определять самыми простыми и доступными способами, знать о безопасном их использовании, об их утилизации. Решение экспериментальных задач по данному разделу носит исследовательский характер.

Раздел «Высокомолекулярные синтетические материалы» предпочитают изучать по учебнику «Органическая химия» Л.А. Цветкова, издательства «Владос». Порядок представления школьного курса химии полимеров, на мой взгляд, выстроен в этом учебнике в логической связи от общего к частному, что позволяет отработать сложные для понимания характеристики как структурное звено, геометрия макромолекул, аморфность и кристалличность, а также зависимость свойств макромолекулы от строения. В качестве дополнительных источников знаний в школе используем учебник Химия 10 под редакцией Н.Е. Кузнецовой, издательства «Вентана-Граф», пособия под редакцией А.И.Артемченко «Органическая химия и человек» и «Удивительный мир органической химии». В качестве методического пособия для учителя считаю наиболее подходящим «Изучение свойств и строения органических веществ» под редакцией И.Н.Черткова, издательства «Просвещение».

Знакомство начинаем с понятийного словаря, подтверждаем эти понятия, изучая свойства на примере одного из полимеров – полиэтилена или полипропилена. На примере этих ВМС корректируем основные понятия, выделенные на уроке знакомства с полимерами. Дальнейшее изучение полимеров можно организовать в виде мини-проектов, когда

группа учащихся представляет характеристику пластмассы, полагаясь на основные понятия – термины химии полимеров. Такими понятиями являются: мономер, число мономеров, структурное звено, молекулярная масса, строение (геометрия молекулы), аморфность и кристалличность, термопластичность или термореактивность, физические свойства, отношение к температурному режиму, химическим реагентам, физиологическое воздействие, области применения и проблемы экологии.

Школьный курс органической химии изучает не только пластмассы, но и каучуки и волокна. Эти темы можно также изучить в виде мини-проектов, небольшого исследования, сравнения свойств натурального волокна, искусственного и синтетического, выбрав параметры для сравнения. Такое изучение помогает развитию мыслительных способностей обучающихся. Выбор технологии изучения химии полимеров, конечно же, зависит от количества часов, выделенных на курс химии и от подготовленности класса. Вполне возможно проведение активных лекций с организацией беседы по свойствам пластмасс, каучуков и волокон, демонстрацией презентаций по теме, коллекций и образцов изделий, принесенных из дома, имеющихся в кабинете химии.

Считаю важным объяснение невозможности полного отказа полимеров в любых сферах жизни человека, самое главное - в грамотном использовании этих материалов и работы по созданию экологически безопасных веществ: с использованием элементов макромолекул природных полимеров, получением полимеров из крахмала и т.д.

Тема «Высокомолекулярные синтетические материалы» является важной в использовании регионального компонента в курсе химии. Еще в 1924 году Президент Королевского химического общества Великобритании Уильям Палмер Уинни писал: «Чем же обязана химия Казанской школе? Резюмируя в общих чертах, можно сказать, что она обязана ей глубоким исследованием общего свойства ненасыщенности и его проявления». Изучение химии неопределенных соединений, начиная с Бутлерова и Зайцева, позволило совершенствовать и технологические схемы получения синтетического каучука, пластмасс. Большой вклад в развитие этих производств внесли кафедры Казанского химико-технологического института, готовившие химиков-технологов для работы в развивающихся гигантах отечественной химии как «Нижнекамскнефтехим», «Органический синтез», а также для Казанского завода синтетического каучука, завода резинотехнических изделий, завода искусственных кож.

80-летие кафедры технологии синтетического каучука, которое отмечается в этом году, – это и повод назвать имена ученых, работавших

над интенсификаций производств полимерных материалов: Б.А.Арбузов, А.Н.Пудовик, П.А. Кирпичников.

КОМПЕТЕНТНОСТНЫЙ ПОДХОД В ОБУЧЕНИИ ШКОЛЬНИКОВ ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫМ ДИСЦИПЛИНАМ КАК СРЕДСТВО ИХ ПОДГОТОВКИ К УСПЕШНОМУ ОБУЧЕНИЮ В ВУЗЕ

Архипова* С.В., Миргалеева *Н.В.

*МБОУ «СОШ №112», г.Казань, Россия, S112.kzn@edu.tatar.ru

Главным результатом современного школьного образования должно стать не только усвоение социокультурного опыта человечества, но и освоение тех способов и технологий, которые будут востребованы в будущем.

Школе требуется организация такого образовательного процесса, при котором школьники будут вовлечены в исследовательские проекты, творческие занятия, спортивные мероприятия, где они будут учиться изобретать, понимать и осваивать новое, строить отношения со своим окружением, быть открытыми и способными выражать собственные мысли, уметь принимать решения, развивать свои потребности и осознавать возможности.

Об этом совершенно ясно сказано в «Стратегии 2020»: **одной из главных задач школы является развитие «компетентности к обновлению компетенций»**. При огромной скорости информационного потока и социальных изменений подрастающее поколение должно научиться справляться с профессиональными и жизненными проблемами.

Школа как институт социализации подростков постоянно ведет диалог со всеми «заказчиками» образования (учащиеся, их семьи, работодатели, гражданское общество и государство, образовательные учреждения, где продолжают обучаться выпускники), постоянно создавая, обновляя и расширяя спектр образовательных услуг, качество и эффективность которых будет определять потребитель.

Школа №112 расположена в Авиастроительном районе Казани, характерной особенностью которого являются достаточная социальная стабильность: работают крупнейшие предприятия города ФГУП «КАПО им. С.П.Горбунова», ОАО «КМПО», ОАО «КВЗ», ООО «КЗССМ», Казанская ТЭЦ №2 и др., в шаговой доступности, расположены объекты культуры и творчества- КДК им. В.И.Ленина, КМЦ им. А.П.Гайдара, КДЮСШ «Авиатор», РЦ детского технического творчества и

информационных технологий, ДШИ, с которыми налажены эффективные связи.

Основными особенностями образовательного процесса школы являются: необходимость обучения всех детей, проживающих в микрорайоне школы, с разными образовательными способностями и потребностями; отработанная система предпрофильной подготовки и профильного обучения по химии и биологии; развитая система социального партнерства с КНИТУ, с Казанским социально-гуманитарным колледжем, с ЗАО «Завод железобетонных конструкций.

Тесное сотрудничество с учебными заведениями, предприятиями, учреждениями дополнительного образования указывают на необходимость применения компетентностного подхода в обучении школьников как залога их успешного обучения в техническом и/ или технологическом ВУЗе.

Компетентностный подход усиливает практическую составляющую современного образовательного процесса. Огромную роль в этом процессе играют предметы естественно- научного цикла- география, химия, биология.

Именно на компетентностном, практикоориентированном, деятельностном подходах к преподаванию предметов основана педагогическая деятельность учителей нашей школы.

Основой формирования компетенций учащихся является урок. Основные предметные и метапредметные компетенции, формируемые на уроках- мыслительные, презентационные, коммуникативные, поисковые, информационные

Стратегической целью является развитие осознанного восприятия естественно- научных знаний, преобразование ценностей в личностные ценности каждого ученика.

Развитию у выпускников школы ключевых компетенций способствует метод проектной деятельности.

Проектная деятельность в школе организуется с соблюдением определенного алгоритма и сочетания различных видов деятельности. На разных этапах отслеживаются выполнение соответствующего элемента проектной деятельности. В процессе работы над ученическим проектом учащиеся погружаются в технологию решения задач – от постановки проблемы до представления результата.

Основными этапами работы над программным проектом являются: выбор темы проекта, разработка проектного задания, планирование работы, подготовка материалов к исследовательской работе, разработка проекта, оформление результатов исследования, проектной документации, презентация и защита проекта, рефлексия.

Фиксируют результат этой работы в различных формах. В итоге обучающиеся защищают проект на уроке, знают, как выполнять структуру проекта, умеют анализировать ситуации, общественные явления, работают в группах.

Сегодня в арсенале учителей естественно- научного цикла имеется банк компьютерных презентаций, которые являются итогом работы над учебным проектом, (более 200) по основным темам курсов предметов, которые можно использовать как методическое пособие к уроку.

Применение данных электронных материалов позволит учителю, не просто излагать учебный материал, задавать вопросы, проверять усвоенное содержание, а позволит: вводить учащихся в сложное пространство предметных проблем и задач, организовать работу с различными источниками информации, подготовить к самостоятельной работе в высшем учебном заведении, создать ситуации взаимодействия и самореализации, возможность для учащихся проявить свои творческие способности.

"ПРАКТИКО-ОРИЕНТИРОВАННАЯ ПОДГОТОВКА СТУДЕНТОВ ПО ПРОГРАММЕ ПРИКЛАДНОГО БАКАЛАВРИАТА С ПРОФИЛЕМ "ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ"

Ахтямова* С.С., Ефремова А.А., Маликова Д.Н.,
Ярошевская Х.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, ahtjamova@rambler.ru

Практико-ориентированная подготовка студентов в ВУЗе является тем необходимым элементом образования, который позволит нашим выпускникам быстро адаптироваться в условиях современного промышленного производства, оснащенного новейшими технологиями и оборудованием.

Такая подготовка осуществляется в КНИТУ по программе прикладного бакалавриата по направлению 240100 – «Химическая технология» с профилем «Технология и переработка полимеров» с 2010 года в рамках эксперимента. О проектировании содержания и реализации данной подготовки было рассмотрено ранее [1], целью данной работы является рассмотрение аспекта обучения, касающегося непосредственно практико-ориентированной подготовки студентов в рамках профессиональных модулей в соответствии с основными видами

деятельности. Напомним, что отличительной особенностью подготовки студентов по программе прикладного бакалавриата является введение профессиональных модулей, включающих в себя как учебные дисциплины (согласно разработанному учебному плану), так и виды практик (учебная, производственная, преддипломная), составляющие не менее 50 % учебного времени и являющиеся обязательным разделом основной профессиональной образовательной программы прикладного бакалавриата табл. 1.

Содержание профессиональных модулей сформировано совместно с работодателями заявляемого профиля, а именно ОАО «Казаньоргсинтез», ЗАО «Данафлекс», ОАО «Хитон», ЗАО «Кварт», которые непосредственно заинтересованы в этих выпускниках.

Таблица 1 – Содержание профессиональных модулей прикладного бакалавриата

Название профессионального модуля (ПМ)	Название дисциплин, входящих в ПМ	Виды практик, входящих в ПМ
ПМ 1 – Осуществление производственно-технологического процесса переработки полимеров	-Технология переработки полимеров; -Моделирование и оптимизация технологических расчетов	Учебная; Производственная; Преддипломная
ПМ 2 – Управление производством	-Экономика промышленности; - БЖД	Производственная; Преддипломная
ПМ 3 – Проектирование производств и конструирование изделий из полимерных материалов	-Основы проектирования и оборудование предприятий по переработке полимеров; -Основы САПР	Учебная; Производственная; Преддипломная

Именно профессиональные модули призваны сформировать у студента инженерное мышление и профессиональные компетенции.

В частности в рамках данной подготовки мы сотрудничаем с ЗАО «Данафлекс», которое является крупнейшим производителем гибкой упаковки в России. В июне 2011 года на этом предприятии студенты проходили учебную практику.

Студенты, в рамках данной практики, были ознакомлены с общезаводским хозяйством, с технологией и оборудованием переработки полимеров.

К пребыванию студентов на предприятии отнеслись очень серьезно и ответственно. За группой студентов был закреплен наставник, который курировал их на протяжении всего времени пребывания. Для приобретения первичных профессиональных навыков по производству многослойных полимерных материалов методом экструзии и производству многослойных и комбинированных материалов на основе полимеров методом ламинирования, студенты должны были научиться осуществлять входной контроль сырья (полимерных пленок, клея, красок) и контроль качества готовой продукции в лаборатории отдела контроля качества, а именно освоить ряд методик.

По окончании учебной практики студенты должны подготовить отчеты, защита которых проводится на предприятии с приглашением преподавателей профилирующей кафедры университета. Студент должен показать высокий уровень теоретической подготовки и умение применять свои знания на практике.

В ходе проведения учебной практики студенты с большим энтузиазмом и желанием выполняли все задания, порученные наставником, который помогал им во всем. Такое неформальное, заинтересованное отношение работников предприятия к студентам является хорошей мотивацией к отличной учебе в вузе.

Подготовка выпускников прикладного бакалавриата по направлению 240100 «Химическая технология» обеспечит современные потребности рынка труда в высококвалифицированных и мобильных специалистах, способных быстро воспринимать изменения в химической технологии и способных решать производственные задачи на высоком профессиональном уровне и в короткие сроки.

Литература

1. Ахтямова С.С. Прикладной бакалавриат – новый вид подготовки специалистов полимерного профиля. /С.С. Ахтямова, Д.Н. Маликова, Х.М. Ярошевская //Вестник Казан.технол. ун-та. – 2012. Т – 15. № 1. – Т.15. – с. 277-280.

ИНЖЕНЕРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ШКОЛА П.А. КИРПИЧНИКОВА

Барабанов В.П., Коновалова З.В.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет,*

г. Казань, Российская Федерация, E-mail: upak@kstu.ru

В докладе рассмотрено становление П.А. Кирпичникова как инженера, педагога, ученого.

Многолетняя преподавательская деятельность, работа деканом факультета, проректором по учебным вопросам, а затем ректором позволили П.А. Кирпичникову детально изучить действующие учебные планы и программы, выявить недостатки, понять острую необходимость в качественных учебниках и учебных пособиях. П.А. Кирпичников добился включения КХТИ в число первых четырех химико-технологических вузов страны, которые перешли на обучение по индивидуальным учебным планам со сроком обучения 5 лет 6 месяцев. Основным критерием при создании этих учебных планов было увеличение объемов фундаментальных дисциплин. Преподавание общенаучных дисциплин осуществлялось по программам и планам университетов в сочетании с полным циклом инженерного образования.

П.А. Кирпичников одним из первых в России поддержал идею гуманитаризации, введя в практику обучения и выпуск инженеров двойной компетенции, что предполагает в рамках учебного плана дополнение основной специальности второй специализацией, обеспечивающих конкурентоспособность специалистов на рынке труда, их профессиональную мобильность.

П.А. Кирпичников стоял у истоков создания интегрированной системы непрерывного образования. В 1972 году по его инициативе была создана первая в стране профильная школа старшеклассников «Орбитель», основной целью которой является профессиональная ориентация учащихся, расширение их научно-технических знаний, кругозора, а также профессионально-значимых качеств личности.

Показано, что с развитием химической и нефтехимической промышленности в стране, строительством в республике Татарстан Нижнекамского нефтехимического комбината, Казанского завода органического синтеза основой стратегического курса развития КХТИ становится усиление интеграции образования, науки и производства. На базе промышленных предприятий и КХТИ создаются учебно-научно-производственные комплексы (УНПК); в течение 1987-1988 г.г. в КХТИ созданы УНПК по шести направлениям; открывается филиал института в

городе Нижнекамск; создаются новые факультеты и кафедры; получают развитие заочная и вечерняя формы обучения; к педагогической деятельности привлекаются представители промышленных предприятия.

Одну из главных задач вуза П.А. Кирпичников видел в подготовке кадров высшей квалификации. Под его научным руководством подготовлено 14 докторов наук и более 70 кандидатов наук, которые продолжают сложившиеся десятилетиями направления научных работ, открывают новые перспективные направления. Эти ученые впоследствии стали руководителями крупных химических предприятий, поддерживающих связь с вузом, реально способствуя интеграции науки, образования и производства.

Научная, педагогическая, организационная деятельность П.А. Кирпичникова привлекает сегодня к себе внимание своим созвучием, происходящим в стране и системе профессионального образования процессам.

ПОЛИМЕРЫ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Биккинина* Чулпан,

Ученица 10 класса МБОУ «Теньковская СОШ» Камско-Устьинского района РТ, bikkinina.chulpan@rambler.ru

Человека с незапамятных времен привлекали вещества способные под действием силы или температуры принимать любую форму и сохранять ее после того, как сила или температура перестают действовать. Такое свойство веществ мы называем пластичностью. Такими веществами, для наших пращуров, кроме глины, были всевозможные смолы и их разновидности, воски, асфальты или битумы. Ассортимент таких веществ был достаточно скуден, гамма их свойств была узкой, запасы природных смол были немногочисленны, поэтому и области их применения были ограничены. Развивающаяся промышленность требовала расширения ассортимента пластических материалов. На смену материалам природного происхождения пришли материалы искусственно и синтетически полученные. Их можно производить, их ассортимент широк и среди них всегда можно найти такое вещество, которое превосходит по своим свойствам любой природный продукт для данной цели.

Изучая в курсе химии высокомолекулярные синтетические материалы, я выделила для себя области их применения в сельском хозяйстве, так как мой папа занимается фермерским хозяйством.

Для полимеров характерны особые свойства, что делает их востребованными: макромолекулы полимеров не только обладают большой молекулярной массой, но имеют цепное строение и обладают большой гибкостью; способны резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента. Человек научился использовать эти свойства во всех отраслях хозяйствования. Выделяют основные четыре направления использования полимеров в сельском хозяйстве.

Самое первое направление – это использование каучуков и резины. В нашей стране производство каучуков связывают с именем советского ученого С.В. Лебедева дегидрированием и дегидратацией этилового спирта. В настоящее время производством синтетических каучуков занимается «Нижнекамнефтехим», предприятие известное далеко за пределами Татарстана.

Производимый бутилкаучук используют для изготовления автомобильных камер, внутреннего газонепроницаемого слоя бескамерных шин, электроизоляции резины, транспортных лент. Бутадиен-стирольный каучук является каучуком общего назначения и также находит свое применение в сельскохозяйственной технике, оборудовании животноводческих ферм. Каучуки СКС-10 и СКМС-10 главным образом используют для изготовления морозостойких резиновых изделий. Каучуки СКС-50 и СКМС-50 используются для изготовления эбонита, изделий из него и для производства микропористой резины, выполняющих роль изолятора. одновременно обоими компонентами. Наполнение каучуков этими веществами улучшает их качества и вместе с тем снижает себестоимость каучука и изделий из него. В животноводческих помещениях для молодняка укладывают резиновые коврики с электрическим обогревом, что существенно снижает простудные заболевания и падеж животных.

Следующее направление использования полимеров – это использование различных пленок. Использование пленок для укрытия растений, мульчирования почвы, для устройства теплиц дает возможность сохранить рассаду от поздне-весенних заморозков и урожай от ранних осенних заморозков. В условиях нашего континентального климата это актуальная проблема. Благодаря применению мульчирующей перфорированной пленки на полях, урожайность некоторых культур повышается до 30%, а сроки созревания ускоряются на 10-14 дней. Использование полиэтиленовой пленки для гидроизоляции создаваемых водоемов обеспечивает существенное снижение потерь влаги.

Укрытие пленкой сенажа, силоса, грубых кормов обеспечивает их лучшую сохранность даже в неблагоприятных погодных условиях.

Другая область широкого применения полимерных материалов в сельском хозяйстве - мелиорация. Тут и разнообразные формы труб и шлангов для полива, особенно для самого прогрессивных в настоящее время капельного орошения; тут и перфорированные пластмассовые трубы для дренажа. Использование пластмассовых труб, особенно из гофрированного поливинилхлорида, позволяет почти полностью исключить ручной труд при прокладке дренажных систем.

Два других главных направления использования полимерных материалов в сельском хозяйстве - строительство, особенно животноводческих помещений, и машиностроение.

Активно используются в фермерском хозяйстве ведра, лопаты, метлы, мешки, изготовленные из полимерных материалов. Перевозка минеральных удобрений осуществляется в последние годы в прочных полиэтиленовых мешках, которым рачительный хозяин дарит и вторую жизнь: выстилает под кладку сена, предварительно смыв остатки удобрения, можно укрыть технику, тюки с сеном.

Фермеры используют ткани из синтетических волокон, например, лавсан. Его используют для процеживания молока, отделения творога.

Рабочая одежда – комбинезоны, халаты, головные уборы также шьют из тканей, содержащих синтетические волокна.

На сегодняшний день трудно представить жизнь в деревне, на сельскохозяйственном производстве без полимерных материалов. Надо только уметь ими пользоваться, не засорять отработавшими свой срок изделиями, находить им вторичное применение и тогда полимерные материалы не будут представлять опасности окружающему миру.

АКТУАЛЬНОСТЬ ВНЕДРЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ «УПРАВЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯМИ» В УЧЕБНЫЕ ПЛАНЫ СТУДЕНТОВ ПО НАПРАВЛЕНИЮ «ИННОВАТИКА»

Бурылина Г.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

г. Казань, РТ, E-mail:innovaticaht@mail.ru

Включение дисциплины «Управление изменениями» актуально в учебные планы бакалавров и магистров по направлению «Инноватика» (профилю «Управление инновациями (по отраслям и сферам экономики)»).

Внедрение данной дисциплины в учебный процесс закономерно разрабатывается на кафедре инноватики в химической технологии.

Целью освоения дисциплины «Управление изменениями» является выявление сущности и закономерностей эффективного управления организациями, в частности предприятиями химической промышленности, в условиях перманентного процесса осуществления изменений и внедрения инновационных проектов.

Изменения - неотъемлемая характеристика любой живой системы, в том числе и организации, изменения являются постоянными факторами любой деятельности. Поэтому принятие качественных решений в условиях постоянных изменений является ключевой задачей эффективного менеджмента.

Жизненные реалии говорят о том, что идеального руководителя не существует, как и хрестоматийных механизмов решений проблем неизменно эффективных в любой производственной ситуации. Курс «Управление изменениями» раскрывает механизмы, позволяющие осуществлять эффективное управление в условиях постоянных изменений. Основными факторами такого управления являются:

- формирование комплиментарной команды, созданной взаимно дополняющими друг друга представителями различных стилей управления («Производитель», «Администратор», «Предприниматель», «Интегратор»);
- грамотное осуществление коммуникаций между представителями разных стилей с взаимным учетом особенностей и основанное на уважении и доверии;
- понимание роли лидера на разных стадиях жизненного цикла организации;
- трансформация деструктивного конфликта в конструктивный, как движущую силу развития организации;
- анализ и точная диагностика крайних стилей управления, выявление и «лечение» аномальных проблем организации, своевременное предотвращение «старения» организации.

Таким образом, для успешного овладения навыками управления проектами, студентам крайне необходимо получить знания об управлении через призму человеческого фактора, освоить закономерности работы команды и лидерства.

Для успешного усвоения курса предлагается активное внедрение интерактивных форм обучения: решение бизнес - кейсов, адаптированных под российский менталитет, активное моделирование крайних случаев управления одной рабочей группой студентов для анализа и предложений по решению проблемы конкурирующей рабочей группой, моделирование проблем управления и поиск путей превращения деструктивного

конфликта в конструктивный на примере отношений в студенческих коллективах, деловые игры по определению роли лидера на различных стадиях жизненного цикла организации и т.п.

Данные формы практической работы позволят студентам качественно усвоить теоретический материал курса, а также обеспечат формирование активной позиции в понимании механизмов успешного управления любыми проектами и структурами, сформируют базу для успешного применения навыков, полученных при изучении курса «Управление изменениями» на практике.

В результате, освоение курса «Управление изменениями» позволит слушателям сформировать навыки принятия эффективных решений для любой сферы жизнедеятельности и сформирует компетенции способности к работе в коллективе, способности находить организационно-управленческие решения в нестандартных ситуациях и нести за них ответственность; способности анализировать проект как объект управления; способности организовать работу исполнителей, находить и принимать управленческие решения в области организации работ по проекту и нормированию труда.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ОБУЧЕНИЕМ «MOODLE» В ОЧНОМ ОБУЧЕНИИ

Валиуллина В.А., Садофьев В.А.

*Казанский технологический колледж ФГБОУ ВПО «КНИТУ», Казань,
Россия, e-mail: kaztexkoleg@mail.ru*

Данная работа посвящена использованию дистанционных технологий в очном обучении при изучении дисциплины «Автоматизация технологических процессов» студентами специальности 240125 «Технология производства и переработки пластических масс и эластомеров».

Проблема внедрения дистанционных технологий в процесс очного обучения обусловлена особенностями перехода в образовании на ФГОС третьего поколения, согласно которым значительно увеличено время для самостоятельной работы обучающихся.

Из вышесказанного вытекает актуальность внедрения современных дистанционных технологий в образовательные программы, а именно *актуальность внедрения автоматизированной системы обучения (и*

управления обучением) MOODLE (Modular Object-Oriented Dynamic Learning Environment).

«MOODLE» является *специализированной системой управления учебным процессом* (Learning management system – LMS), предназначенной для использования в сети Интернет. MOODLE предоставляет широкие возможности по *реализации различных обучающих функций*, в частности, система имеет такие средства как задания обучающимся с возможностью отправки ответа в произвольном виде (текст, файл и т.п.); форумы для обсуждения; чаты; система тестирования, поддерживающая импорт заданий в форматах различных систем подготовки тестов; система управления учебным курсом (количество тем, структура, график-календарь и т.д.); система учета действий всех категорий пользователей с хранением логов в течение года; система авторизации, обеспечивающая разделение функций и разграничение прав доступа различным категориям пользователей; развитая система обмена сообщениями, в том числе система подписки и уведомлений и др.

Настоящая работа содержит материалы, посвященные внедрению дистанционных технологий: специфике разработки *содержания (контента)* курса «Автоматизация технологических процессов» (АТП) для электронного очного обучения студентов специальностей 240125 «Технология производства и переработки пластических масс и эластомеров», а также специфике организации самого образовательного процесса с использованием системы управления обучением MOODLE.

Весь предметный курс «Автоматизация технологических процессов» (АТП) в системе разбит на *тематические модули*, каждый из которых включает в себя лекции, практические работы и индивидуальные задания для них, лабораторные работы, тест самоконтроля, тренинг и творческие задания. Обучающиеся выполняют один раз в три-четыре модуля (согласно КТП) тематический тест, минимум один раз в восемь модулей контрольную работу. Лекции, практические и лабораторные работы, тесты и контрольные работы размещены на сайте ИПМ в курсе АТП. Студенты имеют возможность заранее познакомиться со всеми материалами, а также с Рабочей программой дисциплины: при входе на сайт щелчком в блоке «*Мои курсы*» по курсу «Автоматизация технологических процессов» открывается страница, содержащая курс пользователя с последующим переходом в ресурс «Рабочая программа» (рис.1). Также можно познакомиться с кратким содержанием всего курса: при переходе в блоке «*Элементы курса*» на ссылку «*Ресурсы*» открывается страница с полным перечнем ресурсов и их кратким описанием (рис. 2). В системе предусмотрена возможность для преподавателя: проводить подробный анализ выполнения обучающимся того или иного

вида работы. Одним из преимуществ данной системы обучения является то, что обучающиеся отправляют решение преподавателю внутри системы, следовательно, что все результаты их успеваемости хранятся в одном месте.

Одним из важных элементов работы обучающегося в дистанционной форме является это *тренинг*, так как он помогает сконцентрировать внимание учащихся на самых важных моментах темы: ко всем ответам (как правильным, так и неправильным) дается комментарий преподавателя, что позволяет обучающемуся не только увидеть ошибку, но и осознать причину, по которой он ее допустил, а также сразу ее исправить.

Рис 1 Режим отображения всех тем

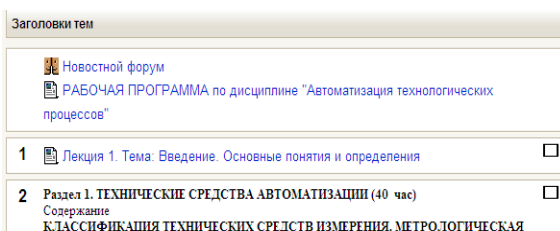
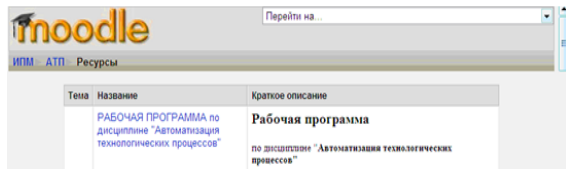


Рис.2. Страница «Ресурсы»



Раз в три-четыре лекции, которые объединены одной темой, предлагается выполнить тематический тест. Этот тест включает в себя как задания с выбором ответа, так и задания с коротким ответом, который должен сформулировать сам обучающийся.

Таким образом, использование современных инновационных технологий в образовании, а именно, дистанционных технологий в очном обучении помогает интенсифицировать весь процесс обучения, уделить больше времени на развитие коммуникативных и творческих способностей студентов.

ПРОЕКТНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ НА УРОКАХ ХИМИИ

Гайфуллина А. З.

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение "Гимназия №122" Московского района города Казани РТ, agajfullina@ya.ru

Изменения, которые происходят в современном обществе, требуют корректировки не только содержательных, но и методических и

технологических аспектов образования. Современному обществу нужен человек, который сумеет самостоятельно мыслить, ставить перед собой социально значимые задачи, проектировать пути их решения, прогнозировать результаты и достигать их. Система образования должна формировать такие новые качества выпускника как инициативность, мобильность, гибкость, динамизм и конструктивность. Будущий профессионал должен обладать стремлением к самообразованию на протяжении всей жизни, владеть новыми технологиями и понимать возможности их использования, уметь принимать самостоятельные решения, адаптироваться в социальной и будущей профессиональной сфере, разрешать проблемы и работать в команде, быть готовым к стрессовым ситуациям и уметь быстро из них выходить¹. Технология классно-урочной системы, эффективная для массовой передачи знаний, умений, навыков молодому поколению, становится неконкурентоспособной в современных условиях.

Метод проектов называют технологией четвёртого поколения, реализующей личностно-деятельностный подход в обучении.² *Проектная деятельность обучающихся* - совместная учебно-познавательная, творческая или игровая деятельность учащихся, имеющая общую цель, согласованные методы, способы деятельности, направленная на достижение общего результата деятельности. Непременным условием проектной деятельности является наличие заранее выработанных представлений о конечном продукте деятельности, этапов проектирования и реализации проекта, включая его осмысление и рефлексию результатов деятельности. Чтобы добиться высокого результата в обучении, необходимо научить детей мыслить, находить и решать проблемы, используя для этой цели знания из разных областей, коммуникативные и информационно-технологические умения.

Результаты, к которым стремится любой учитель, работающий в проектной методике: повышение уровня активности школьников и качества знаний; интеграция между предметами различных образовательных областей; профессиональное самоопределение учащихся.

Работа над проектом включает следующие этапы (по И. Д. Чечель):

1. *Постановка цели: выявление проблемы, формулировка задач.*
2. *Обсуждение возможных вариантов исследования, сравнение предполагаемых стратегий, выбор способов.*

3. Самообразование и актуализация знаний при консультативной помощи учителя.

4. Продумывание хода деятельности.

5. Исследование, решение конкретных задач.

6. Обобщение результатов, выводы.

7. Реализация проекта.

8. Анализ успехов и ошибок.

Функции учителя при работе учащихся над проектом:

1) помогает ученикам в поиске нужной информации;

2) сам является источником информации;

3) координирует весь процесс;

4) поощряет учеников;

5) поддерживает непрерывную обратную связь.

Преимущества проектной деятельности в школе.

1. В корне меняются отношения «учитель – ученик»:

- ученик определяет цель деятельности – учитель помогает ему в этом;

- ученик открывает новые знания – учитель рекомендует источники знаний;

- ученик экспериментирует – учитель раскрывает возможные формы и методы эксперимента, помогает организовывать познавательно-трудовую деятельность;

- ученик выбирает – учитель содействует прогнозированию результатов выбора;

- ученик субъект обучения – учитель партнер;

- ученик несет ответственность за результаты своей деятельности – учитель помогает оценить полученные результаты и выявить способы совершенствования деятельности.

2. Педагог имеет возможность использовать разные дидактические подходы.

3. По мере выполнения работы интерес к предмету у учащихся возрастает.

4. Проекты сплачивают детей, развивают коммуникабельность, умение работать в команде и ответственность за совместную работу.

5. Проектная деятельность позволяет учиться на собственном опыте и опыте других.

6. Видимый результат деятельности приносит огромное удовлетворение учащимся и может даже повысить самооценку и веры в свои силы.

7. Часто результат деятельности представляется в форме презентации, что позволяет учащимся повышать уровень ИКТ-компетенции. Большинство обучающихся в классах химико-биологического профиля выбирают тематику учебных проектов, близкую их профессиональным предпочтениям, например: "Исследование чистоты воздуха и воды",

"Использование полимеров в медицине", "Жидкокристаллические премудрости", "Химические вещества, используемые в архитектуре", "Химия запаха" и т. п. У обучающихся, участвовавших в проектной деятельности, значительно возрос интерес к химии, они научились самостоятельно ставить проблему и находить её решение, показали более высокие результаты в проверочных работах по соответствующим темам школьного курса. Однако применение проектного обучения не может охватить содержание всего курса химии в полном объеме, поэтому оно максимально эффективно в качестве дополнения к традиционным методам обучения.

О МЕТОДИКЕ РЕШЕНИЯ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАДАЧИ ДЛЯ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА

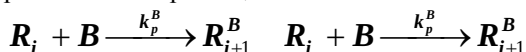
Гиззатова* Э.Р., Омельчук* Р.С., Смирнов* П.А.

*(Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,
г. Стерлитамак, Пр. Ленина, 49, Республика Башкортостан, Россия,
makella@rambler.ru)*

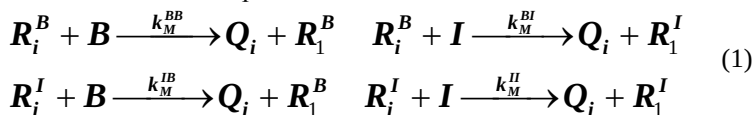
Исследованию процессов гомополимеризации диенов на катализаторах Циглера-Натта был посвящен ряд работ [1-2], которые содержат описание методики решения прямой и обратной кинетических задач. Применение этих же методик для схожего процесса сополимеризации диенов имеет некоторые трудности, связанные с различием в математическом описании процесса и получаемыми результатами вычислительного эксперимента. Такие числовые характеристики продукта, как среднечисленная и средневесовая молекулярная масса носят в данном случае некий аддитивный смысл и являются усредненными параметрами. Однако заметим, что имеющаяся методика решения прямых и обратных кинетических задач для процессов гомополимеризации диенов может быть применена для описания сополимеризационных процессов, что и будет показано в дальнейших рассуждениях.

Процесс сополимеризации ведется для двух мономеров – бутадиена и изопрена на титансодержащей каталитической системе, в которой выделены три стадии:

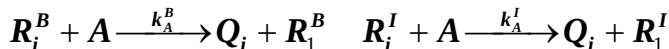
рост сополимерной цепи



перенос цепи на мономер



перенос цепи на алюминийорганическое соединение



здесь R_i^B и R_i^I – активные цепи длиной i с концевыми звеньями бутадиена и изопрена соответственно; R_i – активная цепь длины i с произвольным концевым звеном; Q_i – неактивная сополимерная цепь длины i с произвольным концевым звеном; B и I – мономеры бутадиена и изопрена соответственно; A – алюминийорганическое соединение.

Зная кинетическую схему процесса и значения констант скоростей всех элементарных стадий, можно поставить прямую кинетическую задачу: определить молекулярные характеристики сополимера и построить молекулярно-массовое распределение.

Применяя математическое моделирование, процесс (1) описывается в виде бесконечной системы обыкновенных дифференциальных уравнений, каждое из которых характеризует скорость изменения концентрации отдельного реагента уравнения. Тогда прямая кинетическая задача будет перефразирована следующим образом: решить построенную систему дифференциальных уравнений при известных значениях констант скоростей элементарных стадий процесса.

Поскольку система дифференциальных уравнений слишком громоздка, то найти явные зависимости для концентраций реагентов не удастся, в связи с этим применяют численные методы. Одним из широко распространенных методов решения таких систем является метод Рунге-Кутты, который достаточно прост в реализации и позволяет найти решение с 4-ым порядком точности.

Зачастую определение всех значений констант скоростей либо невозможно ввиду сложности эксперимента, либо велики погрешности эмпирического метода определения. В этом случае возникает задача определения всех или нескольких значений кинетических констант расчетным путем. Такую задачу принято называть обратной, и она сводится к отысканию такого набора значений констант, который бы позволял описывать получаемые экспериментальные кривые, в том числе и значения средних молекулярных масс.

Получаемыми экспериментаторами параметрами являются значений среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс и молекулярно-массовое распределение.

Решение обратной кинетической задачи ищется как минимум функционала:

$$R = \sum_{i=1}^n (M_{n \text{ эксп}}^{(i)} - M_n^{(i)}(t))^2 \rightarrow \min \quad (2)$$

где $M_{n \text{ эксп}}^{(i)}$ и $M_n^{(i)}$ – значения среднечисленной молекулярной массы, полученные экспериментальным и расчетным путем.

Для минимизации функционала (2) можно использовать метод случайного поиска Хука-Дживса, обладающий несложной стратегией поиска и простотой вычислений.

Таким образом, в работе предложена методика решения прямых и обратных кинетических задач для процесса сополимеризации диенов, описываемого кинетической схемой (1).

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновации России» на 2009-2013 г.г. ГК № 02.740.11.0648 от 29.03.2010.

Литература:

1. Мингалеев В.З., Захаров В.П., Абдулова Э.Н., Гиззатова Э.Р., Ионова И.А., Монаков Ю.Б. // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т.13, № 3. – С. 470–473.

2. Абдулова Э.Н., Гиззатова Э.Р., Спивак С.И., 4. Монаков Ю.Б. // Вестник Башкирского университета. – 2009. – Т.14, № 2. – С. 373-376.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ПРЯМОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДВУХСТАДИЙНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Гиззатова* Э.Р., Султанова* А.А., Адигамова* Р.Р.

*(Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,
г. Стерлитамак, Пр. Ленина, 49, Республика Башкортостан, Россия,
makella@rambler.ru)*

Изучение любого химического процесса подразумевает решение многих технологических задач, в том числе и задачу упрощения самой схемы процесса, которая соответственно сказывается на эффективности проведения процесса. Возникновение этой задачи связано с тем, что, казалось бы, «простая» с точки зрения обывателя химическая реакция на самом деле оказывается сложным многостадийным процессом. Исследование всех этих стадий зачастую невозможно. Поэтому процесс описывают основными стадиями, которые либо содержат исходные вещества, либо содержат получаемые продукты. Отбрасывание стадий,

связанных лишь с промежуточными веществами, должно иметь строгое теоретическое обоснование. Однако, в результате такой операции, можно выделить часть веществ, для которых допустимо определение аналитических зависимостей по изменениям концентраций с течением времени процесса.

Допустим, что процесс может быть описан следующими двумя стадиями:



Эта схема согласуется с кинетической схемой цепного механизма и в общем виде ее можно изобразить:



Согласно схеме (2) можно выделить исходные вещества и продукты. Признаком того, какое вещество является конечным, а какое исходным, является возможность проведения самой реакции. Можно утверждать, что при начальной нулевой концентрации вещества В, первая реакции не произойдет, аналогично и по веществу D – нулевая концентрация в исходный момент времени приведет к тому, что вторая реакция не осуществится.

Следовательно, для кинетической схемы (2) можно сделать допущения: исходными (начальными) реагентами являются вещества А, В и D, поэтому их концентрации в начальный момент времени не должны быть нулевыми; вещество С является продуктом (конечным веществом), поэтому его концентрация в конечный момент времени ненулевая. При этом, веществ А, В и D в конечный момент времени могут быть полностью исчерпаны.

Для кинетической схемы (2) важно знать значения констант скоростей реакций. Это дает возможность перед началом эксперимента выявить быстротечную и лимитирующую реакции. Очевидно, что лимитирующая реакция будет та, скорость которой ниже по сравнению с оставшейся. Последнее утверждение позволяет примерно рассчитать минимальное время хода эксперимента таким, чтобы выход конечных продуктов реакций был максимальным.

На основании имеющейся кинетической схемы (2), начальных концентраций исходных веществ и знания значений констант скоростей реакций можно поставить прямую кинетическую задачу: определить концентрации всех участвующих в процессе веществ.

Для этого строится система обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающая скорости изменения каждого из реагентов в течении времени:

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dt} &= -k_1AB + k_2CD \\ \frac{dB}{dt} &= -k_1AB \\ \frac{dC}{dt} &= k_1AB - k_2CD \\ \frac{dD}{dt} &= -k_2CD\end{aligned}\tag{3}$$

с начальными условиями:

$$A(0) \neq 0, B(0) \neq 0, D(0) \neq 0, C(0) = 0\tag{4}$$

Тогда математически прямую задачу можно сформулировать следующим образом: найти решение системы (3) с начальными данными вида (4).

Выписывая уравнения баланса, можно получить следующие соотношения:

$$A(t) - B(t) + D(t) = const = A(0) - B(0) + D(0)\tag{5}$$

$$A(t) + C(t) = const = A(0) + C(0) = A(0)$$

из которых следует, что с увеличением времени процесса, концентрации $B(t)$ и $D(t)$ обнуляются, тем самым определяется горизонтальная асимптота для реагента $A(t)$:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} A(t) - B(t) + D(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} A(t) = A(0) - B(0) + D(0)\tag{6}$$

Таким образом, в работе приведено аналитическое решение прямой кинетической задачи для двухстадийного процесса, описываемого кинетической схемой (2).

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновации России» на 2009-2013 г.г. ГК № 02.740.11.0648 от 29.03.2010.

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО САМООПРЕДЕЛЕНИЯ УЧАЩИХСЯ ЧЕРЕЗ ПРОЕКТНО-ПРАКТИЧЕСКУЮ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Зарипова* А.А.

МБОУ «Ленино-Кокушкинская СОШ», с.Ленино-Кокушкино, Россия.
www.Zaripova_ann@mail.ru

Важнейшим компонентом новой модели школьного образования является ее ориентация на практические навыки, на способность

применять знания, реализовывать собственные проекты. Метод проектов позволяет школьникам пройти инновационный путь исследования: придумать идею, проверить её и реализовать, возможно, даже получить свидетельство на интеллектуальную собственность. Этот опыт школьника позволит ему быть успешным во взрослой жизни в любой профессии. Изучение мотивов выбора профессии у школьников 9-11 классов показало: 51,5% школьников руководствовались при выборе профессии общественно-значимыми мотивами, среди них: интерес к профессии, желание продолжить дело родителей; 49,5% руководствовались материальными мотивами. Учитывая полученные результаты о мотивах профессионального самоопределения и об ошибках при выборе профессии, необходимо ориентировать учащихся на учет личностных возможностей. Это должно обеспечить формирование способности осознанно выбирать профессию. Учиться оценивать свои возможности, накапливать профессиональные и личностные знания, на основе которых формируется самооценка, изучать мир профессионального труда и только тогда принимать решение о выборе профессии. По результатам исследования выделены три группы школьников по уровню сформированности профессионального самоопределения: старшеклассники, которые имеют сформированную систему профессиональных интересов, высокий показатель самоанализа личности и анализа профессий (57,5%); старшеклассники, которые хорошо учатся, но затрудняются определить свою будущую профессию (34%); старшеклассники, которые имеют множество интересов и не имеют ориентации на конкретную профессию, и потому оставляют свой выбор на момент окончания школы (8,5%). Недостаточная сформированность профессионального самоопределения говорит о том, что она должна осуществляться во всех видах учебно-воспитательной деятельности.

С 2007 года на базе химического кабинета в школе было создано школьное научное общество «Юный химик». Ежегодно работы юных исследователей представляются на районных и республиканских конференциях и публикуются в газетах «Вперед», «Мэгрифэт» и в сборниках научно-практических конференций. Работу научного общества координирует Ярошевская А.М., декан, профессор КНИТУ, Института полимеров; Григорьев Е.И., доцент кафедры технологии синтетического каучука Института полимеров; Шкодич В.Ф., к.х.н., Наумов С.В. к.т.н. доценты кафедры технологии синтетического каучука Института полимеров КНИТУ. На эффективность профессионального самоопределения в большой степени повлияло активное сотрудничество данного вуза с нашей школой. Отвечая на вопросы анкеты, школьники поставили на первое место изучение учебных предметов, занятия в

университете, знакомство с учеными. Работа под руководством преподавателей и сотрудников КНИТУ придает большую значимость совместной деятельности вуза и школы по подготовке молодежи к профессиональному самоопределению.

На базе Ленино-Кокушкинской школы организован агротехнологический профильный класс, где по учебному плану усилены предметы химия, биология, введен курс «Основы агрономии». Знания, полученные на уроках в данном профильном классе, требуют подтверждения на практике. Учащиеся с удовольствием занимаются такими проектными работами и исследованиями в области химии и сельского хозяйства, как «Урожай родного края», «Агрономический анализ почв», «Влияние кислотности на урожайность культурных растений», «Исследования родников». Метод проектов позволяет формировать личностные качества: умение творчески относиться к любому делу, умение работать в коллективе, брать на себя ответственность за выбранные решения, анализировать результаты деятельности, а это в дальнейшей взрослой жизни позволит быть инициативной, успешной, конкурентоспособной личностью. Это доказывается высокими достижениями учащихся. Ученица 11 класса Зарипова М. в 2009 году стала дипломантом I степени Республиканской химической конференции «Казанская школа химиков: вчера, сегодня, завтра...». Ученицы 11 класса Назмутдинова З., Антонова А. в 2010 году - дипломантами XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - V Кирпичниковские чтения» и в 2011 году дипломантами I степени на IX Рождественских чтениях и получили поощрение от Президента РТ Миннеханова Р. Н.. Ученик 11 класса Чернов В. в 2011 году стал дипломантом Международной молодежной научно-практической конференции «Альфред Нобель и достижения мировой науки и цивилизации за 110 лет» и победителем российского конкурса молодежных инновационных проектов РОСТ ISEF. С 2008 года наша школа является площадкой для проведения ежегодных муниципальных химических научно-практических конференций, в которых наши ученики становятся победителями уже на протяжении пяти лет. Хочу отметить, что знания, которые учащиеся получают на основе проектной деятельности, помогают им в выборе будущей профессии. Ежегодно многие учащиеся нашей школы поступают в высшие и средние специальные учебные заведения, выбирая естественнонаучный и агротехнологический профиль. Используя в своей работе метод проектов и исследования, заметила, как меняется отношение ребенка к предмету. Учащиеся начинают понимать, что предмет химия – это не только

формулы и задачи, но и большой, увлекательный, интересный мир. Таким образом, как показывает практика, проектно-исследовательская деятельность реально способствует формированию нового типа учащегося, обладающего набором умений и навыков самостоятельной конструктивной работы, владеющего способами целенаправленной деятельности, готового к сотрудничеству и взаимодействию, наделенного опытом самообразования.

НЕОТЪЕМЛЕМОЕ УСЛОВИЕ ВЫСОКОПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ МОЛОДЫХ СПЕЦИАЛИСТОВ - ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Малинская В.П., Ахметханов Р.М.

*ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, РФ
rimasufa@rambler.ru*

Устойчивое развитие общества и модернизация экономики страны невозможны без высококачественной профессиональной и научной подготовки молодых специалистов. Как отметил Президент РФ В.В. Путин, восстановление инновационного характера экономики надо начинать с университетов, как центров фундаментальной науки и кадровой основы инновационного развития.

В настоящее время в российском высшем образовании наблюдаются следующие тенденции. С одной стороны – внедрение в учебный процесс современных информационных технологий и телекоммуникационных средств открывают широкие возможности для раскрытия и реализации творческого потенциала преподавателей и студентов. С другой стороны, переход на Федеральные образовательные стандарты высшего профессионального образования третьего поколения привел к значительному сокращению времени аудиторных занятий на изучение дисциплин естественно-научного цикла (как базовой, так и вариативной части) и увеличению времени, отводимого на самостоятельную работу студентов. В этих условиях эффективность и результативность учебного процесса не возможны без разработки четкой регламентации самостоятельной работы студента и новых механизмов управления её качеством.

Проблема активизации самостоятельной работы студента особенно остро стоит для дисциплин, не являющихся профилирующими для направлений подготовки выпускников, так как именно эти дисциплины

подверглись резкому сокращению учебных часов при практически сохранившемся объеме изучаемого материала. В докладе реализация предлагаемых положений по совершенствованию самостоятельной работы студентов проиллюстрирована на примерах преподавания дисциплин «Химия высокомолекулярных соединений», «Физическая и коллоидная химия» на биологическом факультете Башгосуниверситета.

При чтении лекций авторами активно применяются презентации, в которых отражены ключевые понятия и определения соответствующих тем без их подробной детализации. По окончании лекции студентам предлагается электронная версия указанных презентаций для самостоятельной доработки. На повышение активности студентов направлен также проблемный метод изложения материала. Для проверки усвоения изучаемой темы проводятся пятиминутные контрольные работы, заключающиеся в выполнении тестов открытого и закрытого типа и решении несложных расчетных задач. Для стимулирования интереса к изучаемой дисциплине предлагаются творческие задания: составление кроссвордов, тестов, ребусов, таблиц и т.п.

В лабораторных практикумах разработаны задания с различными исходными начальными условиями, что исключает возможность списывания и позволяет создавать мини-коллективы для совместного обсуждения результатов и объяснения выявленных закономерностей. Это повышает ответственность студентов за правильность полученных результатов, побуждает к творческому изучению теоретического материала, способствует лучшему усвоению знаний.

Для оказания студентам методической помощи в освоении учебного материала разработаны учебные пособия и учебно-методические указания в которых, помимо традиционных для подобных изданий программ коллоквиумов и вопросов к зачету, содержатся рекомендации и задания для самостоятельной работы с источниками по всем темам: план изучения материала, творческие задания для работы с научной и учебной литературой, предполагающие составление опорных конспектов, блок-схем, сводных таблиц и т.п., вопросы для самоконтроля и методические рекомендации по решению задач.

Для обратной связи студента с преподавателем активно используются современные инфокоммуникационные технологии: электронная почта, служба видеоконференций, блоги, другие технологии Web 2.0.

Одним из способов стимулирования самостоятельной работы и повышения познавательной активности студентов является проведение коллоквиумов в виде деловых игр. Элемент соревновательности повышает личную и коллективную ответственность участников игры, желание

выиграть побуждает студентов основательно изучить рассматриваемые вопросы, проработать не только основную, но и дополнительную литературу. Важен и эмоциональный настрой, который дает игра. Желание выиграть, показать себя в игре с лучшей стороны мобилизует волю и знания, обостряет внимание и память. Это способствует прочному, творческому усвоению материала. Для дисциплины «Коллоидная химия», «Физическая и коллоидная химия» разработаны сценарии деловых игр «Учебная контрольная работа», «Конференция», «Что? Где? Почему?».

В качестве контрольно-оценочных материалов все большую популярность приобретают тесты, поскольку они позволяют оценивать знания большой группы студентов за небольшой промежуток времени, исключая при этом субъективность оценки со стороны преподавателя. Многолетний опыт авторов преподавания различных учебных дисциплин с применением тестового контроля знаний показал, что некоторые задания вызывают затруднения даже у студентов, добросовестно изучивших теорию по рекомендуемым учебникам. Как правило, это задания требующие анализа, систематизации и обобщения фактического материала, расчетные задачи и задания на практическое применение закономерностей и явлений. Обычно на такие вопросы студенты отвечают «наугад», а иногда дают правильные ответы исходя из неверных предпосылок.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРЕДМЕТНЫХ И УЧЕБНО-ПОЗНАВАТЕЛЬНЫХ КОМПЕТЕНЦИЙ И ИХ ФОРМИРОВАНИЕ НА УРОКЕ И ВО ВНЕУРОЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Мухаметшина Т.Г. учитель высшей категории
МБОУ «Лицей №116 г. Казань arb_t21@bk.ru,

Новые стандарты образования предусматривают переориентацию процесса обучения с формирования системы предметных знаний и умений на развитие личности учащихся посредством приобретения ими универсальных учебных действий и опыта деятельности. Требования к результатам освоения основной образовательной программы представлены в виде системы предметных, метапредметных и личностных результатов школьников. Методологическая схема обучения, на первый взгляд, достаточно проста: теория, образцы применения, отработка практических умений в порядке постепенного усложнения. Данная схема предполагает усвоение предметной (знаниевой или фундаментальной) составляющей. К

сожалению, содержание программы зачастую оторвано от жизни и находится вне контекста решения жизненно значимых и профессионально ориентированных задач. Именно метапредметные достижения, составляющие основу ключевых компетенций, в том числе, учебно-познавательных, подразумевают готовность учащихся к освоению новых знаний, поиску путей решения проблем в различных ситуациях. Реализация учебно-познавательных и информационно-технологических компетенций возможна, к примеру, при изучении темы «Природные источники углеводов». На основе обсуждения и анализа научно-популярного фильма «Углеводородный человек» учащиеся составляют рецензию в форме эссе, выделяя в зависимости от профессиональной направленности экологические, экономические или исторические аспекты темы. Активной формой организации обучения в старших классах, способствующей развитию самостоятельности, критичности и познавательной активности, являются уроки-семинары. Семинары проводятся не только с целью повторения и систематизации знаний, но и с целью их углубления. Учащиеся готовятся по заранее предложенным вопросам той или иной темы. Выступления учащихся сопровождаются уточняющими вопросами класса, обсуждением, в ходе которого ребята высказывают свое мнение и формулируют основные выводы. На семинаре могут быть озвучены результаты и выводы исследовательских проектов, выполненных школьниками. Организация и проведение семинарских занятий способствует совершенствованию умений учащихся работать с дополнительной литературой и работать коллективно. Таким образом, предметные компетенции формируются в пределах изучаемой дисциплины на уроках и являются фундаментальными для развития учебно-познавательных метапредметных компетенций, которые можно считать надстройкой, стимулирующей и усиливающей знаниевую составляющую, но реализуемую в основном во внеурочной деятельности. Их взаимосвязанность и взаимообусловленность предполагают усиление практической направленности образовательного процесса, межпредметных связей и использование наряду с традиционными инновационных средств контроля, в частности контекстных задач, отражающих реальные ситуации из жизни.

Литература

- 1.Маршанова Г.Л. Рефлексивные умения: сущность, содержание и приемы формирования//Химия в школе.-2012.-№2.-с.4-10.
- 2.Нечитайлова Е.В. Мониторинг предметных и метапредметных достижений учащихся//Химия в школе.-2012.-№5.-с.14-20.
3. Шалашова М.М. Компетентный подход: проблемы и перспективы// Химия в школе.-2012.-№6/-с/4-9/

ФОРМИРОВАНИЕ ИННОВАЦИОННОЙ КОМПЕТЕНТНОСТИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ КУЛЬТУРЫ СПЕЦИАЛИСТОВ ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА – НЕОБХОДИМОЕ УСЛОВИЕ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНА

Мухутдинова Т.З.

ФГБОУ ВПО «КНИТУ», *Tamara@kstu.ru*

Концепция устойчивого развития и адекватная экологическая политика любой страны являются обязательным стратегическим условием её перехода на прогрессивный путь и служит обеспечению выживания всего человечества.

Устойчивое развитие – такое развитие общества, при котором улучшаются условия жизни человека, а воздействия на окружающую среду остаются в пределах хозяйственной ёмкости биосферы так, что не разрушается природная основа функционирования человечества. При устойчивом развитии удовлетворение потребностей осуществляется без ущерба для будущих поколений.

Основные направления государственной экологической политики: 1. Обеспечение экологической безопасности населения. 2. Сохранение и воспроизводство природной среды (естественных экосистем и природных комплексов). 3. Эффективное экологически безопасное природопользование. 4. Формирование экологического сознания. 5. Международное сотрудничество.

Экономика России характеризуется технологической инновационной политикой. Высокотехнологичные нововведения благоприятствуют в конкуренции за рынки сбыта, изменяют конкурентную среду и тем самым способствуют общественному развитию. Научная сфера, техника и технологии были и остаются главным источником преобразований в обществе. К числу важных проблем можно отнести: сохранение имеющегося научно-технического потенциала; овладение новыми рыночными методами коммерциализации наукоёмких разработок и технологий в научных организациях и предприятиях; выявление способности промышленных предприятий воспринимать, порождать и осваивать научно-технические достижения и стимулирование этой способности; формирование у коллективов предприятий и, прежде всего у руководителей, психологической готовности и нацеленности на осуществление изменений (порой радикальных) и нововведений в быстро меняющейся экономической ситуации. Эффективное решение этих проблем требует наличия высококвалифицированных, инновационно

ориентированных специалистов в отраслях экономики, в том числе в нефтегазохимическом комплексе (НГХК) РФ и Татарстана.

В инновационном развитии НГХК большое значение имеет минимизация экологических рисков. К экологически опасным можно отнести практически все объекты в технологической цепочке: от разведки и поиска нефтяных месторождений, добычи нефти, газа и битума, скважин и промыслового оборудования до трубопроводных и перерабатывающих систем. Среди причин, вызывающих рискованные экологические ситуации, можно выделить рост числа и сложности технических систем, игнорирование систем управления производством и оценки экологического риска (особенно при проектировании). Так, высокое содержание серы в нефти Татарстана (в последние годы доходит до 4%) приводит к необходимости процессов извлечения серы из нефти и возникновению побочных продуктов нефтепереработки в виде серы (так называемой газовой серы) и других видов серосодержащих продуктов и сероводорода. Токсичность сероводорода для биосферы и, особенно для человека, даже при весьма низких уровнях его концентрации в атмосферном воздухе однозначно оценивается всеми специалистами как весьма опасная.

Любая инновационная деятельность предприятий требует наличия *высококвалифицированных кадров*, способных эффективно сопровождать инновационный проект на всех этапах инновационного процесса: от зарождения плодотворной инновационной идеи (бизнес-идеи) до её коммерческой реализации.

Таких специалистов могут и должны готовить современные вузы с использованием эффективных научно-образовательных технологий. При этом предприятия должны работать в тесной кооперации с вузами: совместно формировать квалификационные требования (компетенции) к выпускникам вузов и специалистам предприятий, оказывать полноценную помощь вузам при организации курсовой и дипломной практической работы студентов.

В России поставлена задача увеличить в ближайшие годы глубину переработки нефти до 73÷75%. На Нижнекамском НПЗ глубину переработки нефти планируется довести до 90% и выше.

Анализ этих ситуаций с большой очевидностью показывает, что стало крайне необходимым экологическое воспитание и образование, а также экологическое информирование специалистов предприятий и широких слоев населения о том, как воздействуют выбросы нефтегазохимических производств на окружающую среду и, что самое главное, – на качество жизни и здоровье людей. Предприятия химической промышленности должны располагаться вдали от жилых массивов и иметь

достаточные площади санитарно-защитных зон и зелёных насаждений. В то же время имеется и такой фактор: предприятия, вкладывающие средства в обновление технологий, усовершенствование оборудования и природоохранные мероприятия, оказываются на первое время в более худшем положении, так как расходы на эти мероприятия ведут к удорожанию их продукции. Таким образом, требования охраны окружающей среды вступают в противоречие с необходимостью экономии средств.

В экологические проблемы большой вклад вносит современный автотранспорт. Высокая опасность выхлопных газов обусловлена их поступлением в воздух над поверхностью дороги и распространением практически на уровне человеческого роста. В крупных городах загрязнение атмосферного воздуха выбросами автотранспорта опережает загрязнения выбросами промышленных предприятий. Несмотря на это выпуск и эксплуатация автомобилей продолжает расти с каждым годом, углубляя очередное противоречие: выпуск и использование автомобилей, с одной стороны, для человека являются благом, а с точки зрения экологии, наносят его здоровью непоправимый ущерб. Выхлопные газы – далеко не единственная причина загрязнения воздуха при изготовлении и эксплуатации транспорта. Из этого следует, что необходим транспорт принципиально новых технологий с использованием экологически безопасных комплектующих и работающих на экологически чистом топливе.

Инновационное развитие предприятий нефтегазохимического комплекса может обострить региональные экологические проблемы и требует использования надежных и экологически безопасных технологий, современных способов и средств рационального природопользования для обеспечения устойчивого развития регионов.

Для эффективного инновационного развития регионов необходима подготовка вузами совместно с предприятиями инновационно ориентированных специалистов и повышение экологической культуры специалистов предприятий и населения.

Конечными достигаемыми результатами целевого формирования современного специалиста предприятия НГХК будут являться: инновационная ориентированность его компетентностей, высокий уровень экологической образованности и культуры, улучшение инновационных и экологических показателей предприятия, улучшение экологической ситуации в регионе, повышение качества и уровня жизни населения, устойчивое развитие региона, вклад региона в экономику страны и в претворение в жизнь идей ноосферы.

ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕПЦИИ «ЭПОХА И ГЕРОЙ» В ПОЭЗИИ 1970-80-х ГОДОВ (НА ПРИМЕРЕ ПОЭЗИИ ЗУЛЬФАТА)

Мухутдинова* Т.З., Храпаль Л.Р.**¹, Низамутдинова** Г.М.
ФГБОУ ВПО «КНИТУ» Казань, Tamara@kstu.ru; К(П)ФУ,
lora.a2005@mail.ru; К(П)ФУ, fpirort@mail.ru

В лирике поэта Зульфата форма его самовыражения, его семантическая интерпретация, анализ его функционального отражения содействуют концепции «эпоха и герой». Писатель в своих произведениях рождает модель эпохи, связанную с его субъективными взглядами, пропуская его через свое сознание. Созданная писателем картина эпохи - это не копия реальной жизни. Эпоха отражается через своих героев, живёт с ними. Герой, рождённый автором, это представитель определенной эпохи, обладающий индивидуальным характером, переживаниями, собственным взглядом на мир и его оценкой, живущий своими ценностями. Он вырастает на национальной, литературной основе отдельного народа, исходя из требований своей эпохи.

1960-80-е годы в истории страны и для литературы – своеобразная новая эпоха, время возвращения к нормальной жизни после заживления ран Великой Отечественной войны, развенчания культа личности, время надежд на будущее, на положительные перемены в духовной жизни человека. За сравнительно короткое время писатели начинают более свободно мыслить, более открыто выражать наболевшее, поднимать волнующие многих вопросы. Молодое поколение, пришедшее в поэзию в 1960-х годах (Р.Файзуллин, Р.Харис, Р.Мингалим, Р.Гатауллин (Р.Гаташ), не только изменило традиционные формы, но и внесло большие перемены в содержание и жанры поэзии, обогатило её тематику. Несмотря на положительные результаты «хрущёвской оттепели», партийная идеология, не спешила раздвигать привычные рамки и не выпускала поводья из своих рук. Но свободное дыхание, ворвавшееся в поэзию, всё же проторяло себе дорогу. К перечисленным выше поэтам стала постепенно присоединяться такая же смелая молодежь: М.Аглямов, Зульфат, Рашит Ахметзянов, А.Халим, Ф.Сафин и др.

Творчество пришедшего в литературу на рубеже 1960-70-х годов Зульфата очень своеобразно. Он стал достойным продолжателем «шестидесятников», испытав своё перо в годы подъёма татарской поэзии, получивший признание литературной общественности уже своими первыми стихотворениями, он вошёл в нашу поэзию своими смелыми чувствами. В дни празднования его пятидесятилетия И. Юзеев писал: «Зульфат ворвался в нашу поэзию и жданно, и нежданно, словно

несущийся конь. Представители старшего поколения даже несколько перепугались, глядя на этого рискованного наездника. Ты попробуй, выступи в стихотворении в 1960-х годах против пословицы «Незванный гость хуже татарина»! Но тогда уже были те, кто понимал и защищал Зульфата. Молодой поэт этим стихотворением покорила не только Казань, но и Москву. Для меня как поэт Зульфат родился именно с этим стихотворением» [Юзеев И. Молитва поэта //Заман-Татарстан, С.138.].

Зульфат пришёл тогда, когда татарская поэзия испытывала жажду в таком смелом поэте, когда ждала его. Такое приковывание к себе внимания и такая решительность были даже несколько неожиданными. В поэзии Зульфата присутствуют его время и его неповторимые герои., которые отражают душу поэта, призывают человека к жизни в своём естестве, к духовной свободе.

У каждого времени есть свои герои, и время всегда ставило перед ними задачи, которые они должны решить. Личность эпохи должна шагать, не пасуя перед ними, не запятнав свою совесть. Таких Зульфат берёт в герои своих произведений. Это проявляется в стихотворениях, описывающих время Великой Отечественной войны, где каждое отличается реальностью событий, силой духа героев, проникновенной эмоциональностью. Стихотворения «Не вернувшийся», «Не кричать», «Обещание», «Неразгаданный сон» говорят о необходимости быть добросердечным, храбрым, совестливым, отважным, чтобы не запятнать свой долг перед отчизной и победить врага. Эти трагические военные годы стали одинаковым испытанием и для воинов, и для тыловиков, для взрослых и детей. Либо упадёшь, либо победишь. Герои Зульфата со словами «Победим» идут вперёд. Когда «судьба страны на краю пропасти», он в эти минуты не может думать о себе.

У нации, не имеющей суверенного государства, понятия «родная земля» и «народ» являются синонимами. Это проявилось в творчестве Зульфата. Говоря о родине, он подразумевает нацию, татарский народ. В стихотворении «Преклонение» это равенство находит ещё более яркое воплощение. Такие образы, как одинокая лошадь в поле, журавль, печаль, молитва ещё раз подкрепляют эту мысль. В творчестве поэта отдельные места занимают простые и одновременно легендарные мужчины, изнуренные физически и негибимые по духу женщины, дорогие сердцу образы матерей.

В творчестве Зульфата 1970-80-х годов наблюдается стремление раскрыть чувства гражданственности, милосердия, любви к человеку и природе. Он бьёт в набат по поводу того, что человечество отдаляется от жизни по законам природы. В его творчестве немало выражений и афоризмов, не уступающих по смысловой нагрузке пословицам. Как и в

пословицах, он находит две противоположности, размещает их рядом, и с их помощью создаёт новый смысл. К примеру: «Язымышлар тудырмый ялгышны, // Ялгышлар тудыра язышны» («Не судьбы порождают ошибки, // Ошибки рожают судьбу») «Сагыш озын, ~~жет~~ бик кыска» («Печаль бесконечна, счастье скоротечно»), «Язымышлардан узмыш юк икэн шул, // Нинди генә атта чапсаң да... // Ләкин сөю аягүрә кала стенага терәп атсаң да» («От судьбы не уйдешь, // На каком бы коне не скакал... // Но любовь всё равно устоит на ногах, даже если её расстрелять у стены»), «Йодрык сугар өчен йомарлана» («Пальцы складываются в кулак для того, чтобы ударить») и другие.

На творчество поэта повлияли его родина, давшая народу немало творческих личностей, первый учитель Р.Гаташ и его наставники Х.Туфан, Н.Наджми, Н.Арсланов, С.Хаким, И. Юзеев, богатое литературное наследие татарского народа, окружение, семья, друзья, коллеги по перу. Свойственные Зульфату усердие, стремление к совершенству, философское понимание жизни, тонкое её ощущение, умение донести чувства словами, природный талант подняли его на поэтическую вершину, принесли признание народа.

ИНФОРМАТИЗАЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ - ПУТЬ К РЕШЕНИЮ ГЛОБАЛЬНОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОБЛЕМЫ

Мухутдинова* Т.З., Храпаль **Л.Р., Камалеева**А.Р.,
Низамутдинова** Г.М.

* ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; Tamara@kstu.ru; **К(П)ФУ, fpirt@mail.ru.

Глобализация, модернизация и информатизация общества приводят к глобализации, модернизации и информатизации образования. В этой связи проводятся многочисленные международные научные исследования и конференции, направленные на выявление основных направлений модернизации образования в будущем. В международно-ориентированной системе образования на первый план должно выйти понимание всей важности и необходимости решения глобальной экологической проблемы. Экологическое образование как компонент системы образования международного направления «должно давать представление о том, что современная технология, которая представляет технологическую основу глобализации, должна создать предпосылки для сохранения единой экологической системы на Земле и, прежде всего, сохранения невозобновимых природных ресурсов, без которых невозможно продолжение жизни».

При попытке создания новой концепции экологического образования встает ряд задач, от решения которых будет зависеть успех предпринимаемых действий. Во-первых, любая образовательная концепция, в том числе и экологическая, должна отвечать на вопросы о том, как устроен мир, какое место занимает в нём человек и какова сущность последнего, что в мире наиболее важно и ценно, и почему мы должны поступать именно так, а не иначе. Во-вторых, возникает необходимость охвата всех учебных предметов одной идеологией образования. В-третьих, важным является многообразие педагогических технологий и методов воздействия образовательной системы на обучающегося. Концептуальная модель предполагает создание и внедрение вариантов альтернативной педагогики, которая подразумевает альтернативизм и философские основания педагогических воздействий.

Особого внимания заслуживает синергетический подход к формированию современной системы образования, которая, по мнению С.С.Шевелевой, должна включать следующие моменты:

1. Обеспечение интеграции различных способов освоения мира и увеличение творческого потенциала человека для свободных и осмысленных действий, целостного открытого восприятия и осознания мира.
2. Свободное пользование различными информационными системами, что позволит вывести образование на уровень активного социального творчества.
3. Изменение роли преподавателя, что предполагает взаимную помощь, взаимосоординацию, сотрудничество и сотворчество перед неведомым предстоящим.
4. Личностную направленность процесса обучения.
5. Диалог и совместный творческий поиск специалистов в разных областях знания.

Для оперативного отклика образовательной системы на изменения экологической ситуации уже недостаточно традиционных образовательных технологий. Необходимы способы быстрого реагирования учебных материалов на экологические опасности. Экологическое состояние может при определённых условиях меняться резко, почти скачком. Поэтому необходимо применение информационных технологий быстрого изменения информационной базы. Применение информационных и коммуникационных технологий сводится к двум основным направлениям: использование их для увеличения доступности образования в виде дистанционной формы обучения; использование их для изменения содержания и способов обучения в рамках очной формы. Это позволяет усовершенствовать образовательную систему, сделать её более качественной и доступной. Применительно к экологическому образованию в технических вузах особо актуально создание мультимедийного учебного

пособия, включающего социально-экологические проблемы региона и конкретной местности, показанные в историческом и проблемном аспектах. Информационная технология обучения (ИТО) основана на принципах информатики и реализуется с помощью компьютеров, что кардинально меняет систему форм и методов преподавания, позволяет создать дополнительные возможности и организационно-технические ресурсы, а именно: обеспечить доступ к большому объёму учебной информации; дать образную наглядную форму представления изучаемого материала; поддерживать активные методы обучения; реализовать модульный принцип построения, что позволяет тиражировать отдельные составные части информационной технологии; осуществлять поддержку информационной технологии соответствующим научно-методическим материалом.

Среди наиболее прогрессивных идей человечества начала XXI века существенное место занимает идея непрерывного образования – постоянное творческое обновление, развитие и совершенствование человека на протяжении всей жизни. Главная его цель состоит в переходе к многообразному и непрерывному образованию, охватывающему всю активную жизнь человека. Многообразие и непрерывность должны выступать не только как перспективные тенденции, но и как условия достижения нового качества образования. Образование должно быть обращено к будущему, к тем проблемным ситуациям, разрешение которых предполагает использование научных знаний в качестве средства практической деятельности.

Концептуальными принципами, обеспечивающими реализацию процесса информатизации сферы экологического образования в вузе, являются:

Принцип системности. Изменения современного мира связаны не только с переменами в технологиях, культуре, идеологии, в образе жизни, но и с изменением системных свойств нашего мира - усложнением, появлением новых субъектов и уровней управления, новых механизмов и причинно-следственных связей. Поэтому ответ на этот вызов современности должен быть связан не с отдельными, пусть даже очень полезными мерами, а с изменением системных свойств объектов информатизации.

Принцип инвариантности. Информатизация должна быть независимой, инвариантной относительно выбора того или иного варианта реформы системы образования, которая является в большой степени выбором в политических, экономических и управленческих сферах.

Принцип «точки опоры». В сфере образования ключом к решению многих проблем сегодня выступает информатизация – инфраструктура,

несущая конструкция, точка опоры, на которой можно строить самые разные образовательные, научные, социальные проекты.

Принцип «критической массы». Сфера образования и, в первую очередь, высшая школа, является открытой нелинейной системой, способной к парадоксальному «антиинтуитивному» поведению. При этом «очевидные» и «естественные» решения могут приводить к противоположным от ожидаемых результатам. Здесь уместна метафора «цепной реакции». Если «критическая масса» не достигнута, то положительные обратные связи не начинают работать в полную силу. Если же она достигнута, то возникает качественно новый режим процесса информатизации.

Принцип самовоспроизводства. Информатизация связана с рождением нового мира, с новыми индивидуальными, социальными, научными технологиями, с новыми алгоритмами развития цивилизации. Информатизация одновременно является и следствием этих глубинных процессов, и их необходимым условием, так как она даёт возможность использовать новые технологии и, одновременно, требует умения их использовать.

Мы убеждены, что эффективность работы по созданию новой информационной технологии зависит от полноты учёта психологических характеристик деятельности будущих пользователей этой технологии, от научной обоснованности тех знаний о психике, интеллекте, общении, поведении, сознании, которые закладываются разработчиком в создаваемую им информационную систему. Как мощные усилители интеллектуальных возможностей человека информационные технологии способствуют появлению и широкому распространению в сфере образования гибких, быстро перестраиваемых образовательных систем.

ТЕСНЫЕ КОНТАКТЫ ШКОЛЫ И ВУЗА ЗАЛОГ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ШКОЛЬНИКОВ

Назипова Г. А., Лычагина Н.С., Ярошевская В. А.
муниципальное автономное общеобразовательное учреждение «Средняя общеобразовательная школа №39 с углубленным изучением английского языка» Вахитовского района г. Казани, г. Казань, РФ, s39.kzn@edu.tatar.ru

Школьное образование - это основа основ фундаментального становления Личности.

Все элементы системы *профильного* образования объединяются единой **концепцией**:

миссией, состоящей в воспитании личности как носителя высокой духовной культуры, способной к самоактуализации в условиях современного меняющегося мира;

целью, заключающейся в формировании учащегося как творческой личности, обладающей гибким, критическим и восприимчивым к новациям и знаниям мышлением; и раскрывающими их конкретными **задачами**, такими как:

- развитие духовной культуры и нравственности личности;
- раскрытие творческого потенциала учащегося;
- развитие стремления к самообразованию;
- умения учиться и принимать самостоятельные обоснованные решения.

Реализация этой концепции – основная задача взаимодействия учреждений среднего и высшего профессионального образования.

Профилизация образования во многом зависит от целенаправленности и результативности педагогической деятельности учителя, его творческой активности, собственного профессионального мировоззрения, направленного на критическое изучение и осознание различных теоретических идей и концепций. Выработка своего индивидуального подхода к их решению становится необходимостью для каждого педагога.

Профильное обучение - средство дифференциации и индивидуализации обучения, когда за счет изменения в структуре, содержания и организаций образовательного процесса более полно учитываются интересы, склонности и способности учащихся, создаются условия для образования старшеклассников в соответствии с профессиональными интересами и намерениями в отношении продолжения образования.

Профильное обучение направлено на реализацию личностно-ориентированного учебного процесса.

Цель предпрофильной подготовки:

Выявление интересов, проверка возможностей ученика на основе краткосрочных курсов, охватывающих основные области знаний, позволяющие составлять представление о характере профессионального труда людей на основе личного опыта.

В МАОУ «СОШ №39» профильной ориентацией является система традиционных предметных элективных курсов.

Необходимые условия элективных курсов предпрофильной подготовки:

- Избыточное количество
 - Вариативный характер
 - Краткосрочность
 - Деятельный подход
 - Оригинальное содержание
- Примеры программ курсов по выбору двух видов:
- предметно-ориентированных
 - ориентированных на профиль.

Таким образом, можно использовать несколько вариантов или моделей

профильного обучения.

Модель внутришкольной профилизации

Отдельная школа может быть однопрофильной (реализовывать только один из избранных ею профилей) или организовать на старшей ступени несколько профилей, т.е. быть многопрофильной.

Возможны варианты, когда школа в целом не ориентирована конкретные (один или несколько) фиксированных профилей, но за счет значительного увеличения элективных курсов представляет школьникам возможность осуществлять свои индивидуальные профильные образовательные программы.

Модель сетевой организации

В подобной модели профильное обучение учащихся конкретной школы осуществляется за счет целенаправленного и организованного привлечения образовательных ресурсов иных образовательных учреждений. Сюда можно отнести – учреждения дополнительного, высшего, среднего и начального профессионального образования. В этом случае учащимся предоставляется право выбора получения профильного образования либо в школе выбрать занятия при вузах или дистанционный вид обучения.

Одной из центральных проблем современного профессионального образования является нахождение наиболее оптимальных соотношений фундаментальных и специальных знаний. Государственные стандарты образования нового поколения позволяют усилить общенаучную компоненту в преподавании дисциплин, обучаясь в старших классах школы.

Одним из основных условий подготовки высококвалифицированных специалистов является преемственность, единство и непрерывность образовательного процесса, т.е. создание системы непрерывного профессионального образования.

Совместная работа по подготовке кадров Казанского государственного технологического университета (института полимеров) с МАОУ «СОШ №39» с углубленным изучением английского языка насчитывает более 20 лет и осуществляется в следующих направлениях:

- создание естественно-научных профильных классов с углубленным изучением ряда предметов;
- участие в научно-исследовательской работе с последующим выступлением на конференциях различного уровня;
- участие в телевизионной игре «Химический бум»;
- участие в Республиканском конкурсе творческих работ «Нобелевские надежды»;
- участие в предметных олимпиадах;
- занятия в летней профильной школе.

В рамках сотрудничества силами Казанского государственного технологического университета был оборудован кабинет химии в школе № 39 для проведения лабораторных и практических занятий в форме микронаучного эксперимента.

Разработаны и подобраны обучающие электронные программы «Виртуальные лаборатории».

Наша гордость – лучшие выпускники школы и Казанского государственного технологического университета которые работают в различных областях нефтехимии и нефтепереработки – приоритетном направлении развития Республики Татарстан.

Школа – часть большого мира, в котором человек будет жить в будущем. Адаптации и познанию мира можно и нужно научиться в школе.

УПРАВЛЕНИЕ СОВРЕМЕННЫМ КАЧЕСТВОМ ЗНАНИЙ НА УРОКАХ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ЦИКЛА ПРИ СОДРУЖЕСТВЕ ВУЗА И ШКОЛЫ

Назипова Г. А., Лычагина Н. С., Ярошевская В. А.
*муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Средняя общеобразовательная школа №39 с углубленным изучением
английского языка» Вахитовского района г. Казани, г. Казань, РФ,
s39.kzn@edu.tatar.ru*

Под качеством образования – понимается интегральная характеристика системы образования, отражающая степень соответствия реально достигаемых образовательных результатов, норм.

Качество образования является одним из важнейших критериев эффективности, успешности образовательной деятельности как самых разных участников образовательных отношений, так и в целом эффективности функционирования самой системы образования. Его в самом общем плане можно было бы определить как *показатель (совокупность или систему показателей) образовательной деятельности или образовательных услуг, характеризующий с различных позиций (критериев) способность и действительность удовлетворения обладателей образовательных нужд (лиц, организаций, государства, общества) в получении образования, соответствующего этим нуждам уровня, направленности (специальности, специализации) и существующим образовательным стандартам и образовательным программам.*

Внутришкольный контроль - проблема актуальная, так как он является одной из важнейших управленческих функций, которая непосредственно связана с функциями анализа и целеполагания.

Внутришкольный контроль - это всестороннее изучение и анализ учебно-воспитательного процесса в школе в целях координирования всей работы в соответствии с поставленными задачами. Эффективность же управления учебным и воспитательным процессом во многом зависит от того, какой мере руководителем известно реальное состояние учебного процесса. Деятельность как педагогического, так и ученического коллективов в школе руководит директор совместно со своими заместителями.

Функции контроля - это проверка и учет исполнения руководящих указаний, результативности их исполнения, выявления причин недостатков.

Качество образования — это:

а) уровень достижения комплекса образовательных задач, включая:

- учебные результаты,
- социализацию выпускников, включая овладение навыками ориентации и функционирования в современном обществе, развитие гражданского самосознания;

б) при условии:

- соответствия образовательных услуг по составу, содержанию и качеству ожиданиям/требованиям потребителей;
- соблюдения нормативных требований условиям обучения;
- освоения образовательного стандарта

Задача управления качеством образования - это повышение качества образования в условиях ограниченных ресурсов и открытости системы. Управление качеством образования, в свою очередь, возможно только на

основе своевременно полученной достоверной информации об этом качестве, которую может дать мониторинг качества образования.

Мониторинг в образовательном учреждении - это система организации сбора, хранения, обработки, анализа и распространения информации о деятельности школы, обеспечивающая непрерывное слежение за состоянием одной или нескольких систем ОУ и прогнозирование их развития.

Таким образом, цель мониторинга качества образования - это сбор, обработка, хранение и распространение достоверной информации о качестве.

Контроль знаний учащихся как основной элемент оценки качества образования.

Контроль знаний учащихся является одним из основных элементов оценки качества образования. Учителя ежедневно контролируют учебную деятельность учащихся путем устных опросов в классе и путем оценки письменных работ.

Эта неформальная оценка, которая преследует чисто педагогическую цель в рамках деятельности учебного заведения, относится к естественным нормам, учитывая то, что результаты каждого учащегося должны быть как минимум средними. Другими словами, выставленная преподавателем оценка почти всегда показывает "нормально", что, очевидно, ограничивает её ценность.

Разовых результатов, условиях и цене их достижения

Качество – категория философская, и связано оно не с процентами усвоения знаний, умений и навыков по конкретному предмету для сдачи очередного тестирования и поступления в вуз, который страдает теми же болезнями, что и школа, а с таким содержанием образования, освоение которого способно воспитать физически, духовно, нравственно здорового человека, способного рассматривать проблемы, как сейчас принято говорить, на метапредметном уровне, то есть в отношении к жизни, к людям, своим соотечественникам.

Педагоги школы и её руководители стремятся разработать продуктивную систему управления качеством, опираясь на существующий опыт по данной теме.

ФОРМИРОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ ПРЕЕМСТВЕННЫХ КОМПЕТЕНЦИЙ БУДУЩИХ ТЕХНИКОВ-ТЕХНОЛОГОВ

Нахматулина А. Р.

КТК ФГБОУ ВПО КНИТУ, г.Казань, Россия, e-mail: kaztexkoleg@mail.ru

Успешность профессиональной деятельности в условиях непрерывного технического переоснащения современных производств, развития новых технологий зависит от владения компетенциями, необходимыми для выполнения профессиональной деятельности.

Для того чтобы подготовить квалифицированного, конкурентоспособного специалиста в области химической технологии, владеющего своей профессией и ориентирующегося в смежных областях, необходимо сформировать у студента фундаментальные знания, и в первую очередь в области химии.

Непрерывная химическая подготовка будущих инженеров-технологов включает несколько этапов. Этап обучения в колледже играет важную роль, позволяет выявить наличие профессионально значимых качеств личности и целенаправленно развивать их, формируя основу для последующей подготовки в вузе.

Роль дисциплины «Общая и неорганическая химия» в формировании компетенций весьма значительна. Она направлена на формирование базовых умений и общих способностей студентов. Компетенции, сформированные при изучении курса, необходимы для освоения студентами колледжа других разделов химии и специальных дисциплин, направленных на профессиональную подготовку будущих техников-технологов по специальности 240125 – Технология производства и переработки пластических масс и эластомеров.

Для того, чтобы профессиональная подготовка будущих техников-технологов в колледже послужила и хорошей базой при дальнейшем обучении в вузе, необходимо модернизировать рабочие программы и технологию преподавания. И при этом надо учитывать тот факт, что общие и профессиональные компетенции, формируемые на занятиях в колледже, находят свое дальнейшее развитие при продолжении обучения в вузе по данному же направлению. Об этом свидетельствует проведенный сравнительный анализ ФГОС СПО и ВПО по направлению подготовки 240100 «Химическая технология».

Проведение практических занятий со студентами в обстановке моделирования реальной ситуации из их будущей профессиональной деятельности на дисциплинах химического цикла, дальнейшее изучение

спецпредметов приводит к формированию у будущего техника-технолога, например, способности подготавливать к работе технологическое оборудование (ПК-1.1), контролировать качество сырья, продукции (ПК-2.5.) (нумерация взята из ФГОС). Эти компетенции находят отражение в требованиях к результатам освоения программ бакалавриата и магистратуры, как способность и готовность к налаживанию и осуществлению проверки оборудования и программных средств, к профессиональной эксплуатации современного оборудования (ПК-13, ПК-1); способность к использованию нормативных документов по качеству, стандартизации и сертификации продуктов, к адаптации современных версий систем управления качеством к конкретным условиям производства на основе международных стандартов (ПК-10, ПК-12).

Формированию общих и профессиональных компетенций способствует использование современных образовательных технологий. Например, обучение в сотрудничестве приводит к формированию у будущего техника-технолога способности организовывать собственную деятельность, а также работу членов команды, выбирать типовые методы и способы выполнения профессиональных задач, оценивать их эффективность и качество (ОК-2). А после обучения и освоения программ бакалавриата и магистратуры выпускник вуза должен находить организационно – управленческие решения в нестандартных ситуациях, а также творческие решения социальных и профессиональных задач с нестандартным решением (ОК-4, ОК-5).

Содержание курса химии предоставляет преподавателю обширные возможности для установления межпредметных связей с содержанием др. дисциплин, это позволяет наиболее эффективно достигать целей обучения, может служить основой развития личности будущего химика-технолога.

При этом необычной формой организации обучения, содействующей формированию компетенций в колледже, является интегрированный урок. Педагогическая сущность интегрированных уроков – совмещение изучения взаимосвязанного материала смежных дисциплин.

Например, рассмотрение отдельных тем химии во взаимосвязи с математикой и физикой обеспечивает формирование систем обобщенных предметных и общепредметных естественнонаучных знаний и умений, развитие системного и творческого мышления студентов; содействует формированию их познавательной активности, самостоятельности и интереса к познанию.

При организации процесса обучения необходимо учитывать, что на этапе обучения в колледже формируются компетенции, направленные как на подготовку квалифицированного, конкурентоспособного техника -

технолога, востребованного на рынке труда, так и, необходимые для последующей успешной подготовки студента в вузе, т.е. компетенции, формируемые в колледже, должны обладать преемственностью.

Таким образом, установление связи между компетенциями СПО и ВПО способствует формированию системности, эффективному освоению основных образовательных программ бакалавриата и магистратуры и является условием реализации непрерывности химической подготовки в системе «колледж-вуз».

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

Сорокина Е.Н.

Школа №62 Авиастроительного района,

г. Казань

E-mail: LENA_SOROKINA.1950@mail.ru

Опыт работы по подготовке школьников к сдаче выпускного экзамена по химии в формате ЕГЭ показывает наиболее трудные для учащихся задания, связанные с расстановкой коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ.

Окислители CuO, Cu(OH)₂, Ag₂O.

Окислители, зависящие от среды :K₂Cr₂O₇, KMnO₄

кислая Mn⁺²

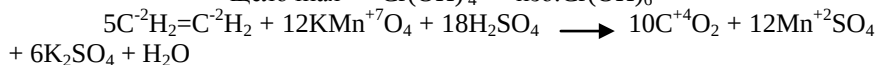
KMn⁺⁷O₄ нейтральная Mn⁺⁴O₂ + KOH

щелочная K₂MnO₄

кислая Cr⁺³

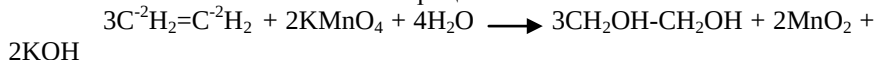
K₂Cr₂O₇ нейтральная Cr(OH)₃

щелочная Cr(OH)₄⁻ - изб. Cr(OH)₆⁻³



5 2C⁻² - 12e → 2C⁺⁴ Процесс восстановления

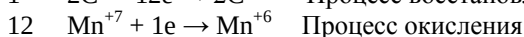
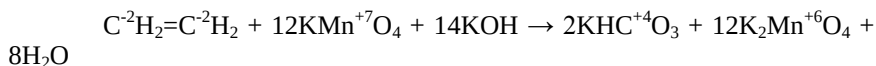
12 Mn⁺⁷ + 5e → Mn⁺² Процесс окисления



3 2C⁻² - 2e → C⁻¹ Процесс восстановления

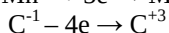
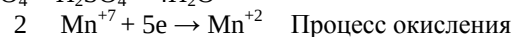
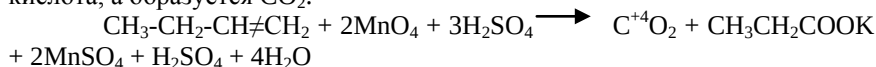
2 Mn⁺⁷ + 3e → Mn⁺⁴ Процесс окисления

Этилен с перманганатом калия в щелочной среде:

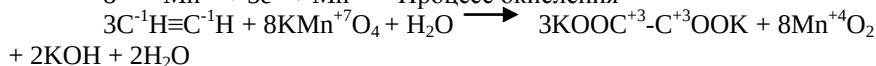
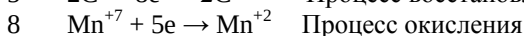
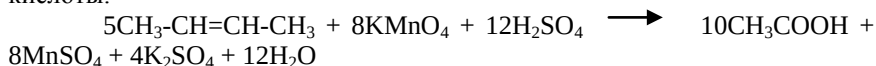


Между гидроксидом калия и оксидом углерода (IV) образуется кислая соль.

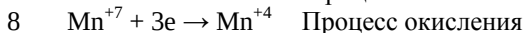
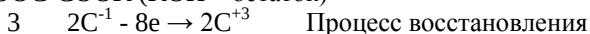
В результате окисления алкен-1 никогда не образуется муравьиная кислота, а образуется CO_2 .



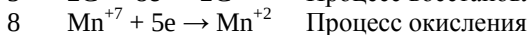
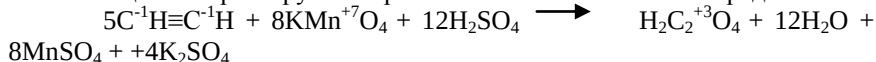
– результате окисления алкен-кислоты.



Между продуктами (кислотой и KOH) идет реакция образования соли KOOC-COOK (KOH – остаток)



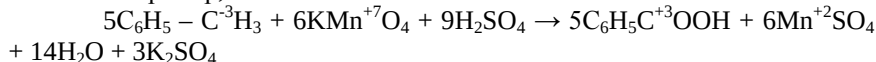
Ацетилен реагирует с перманганатом калия в кислой среде:

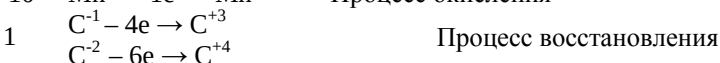
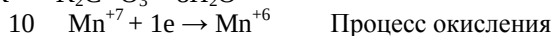
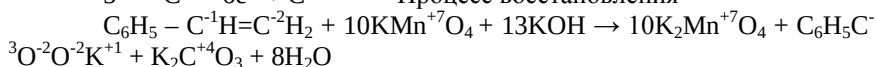
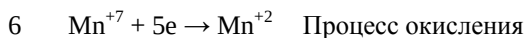


Рассмотрим методические особенности и некоторые примеры выполнения таких заданий. Сложнее обстоит дело при рассмотрении таких реакций применительно к органическим соединениям, молекулы которых могут содержать несколько атомов углерода, как правило находящихся в разной степени окисления.

Большая часть химических процессов, изучаемых в курсе органической химии, относится к окислительно-восстановительным реакциям.

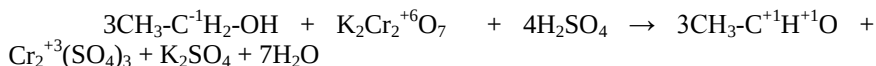
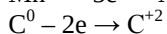
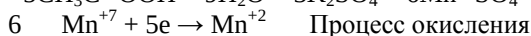
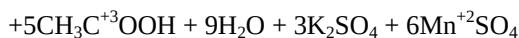
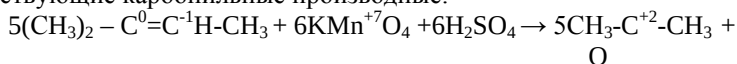
Например,





Стирол можно окислить до бензоата калия с разрывом двойной связи сильным окислителем в щелочной среде.

На характер получающихся в ОВР веществ оказывает влияние среда. При проведении реакции присутствие минеральной кислоты или при действии концентрированного раствора перманганата калия при нагревании происходит разрыв кратной связи, и образуются соответствующие карбонильные производные:



Таким образом, приведенные примеры убедительно свидетельствуют о применимости понятия степени окисления для характеристики окислительно-восстановительной активности и составления уравнений ОВР с участием органических соединений.

Список литературы:

1. О.А. Коптяева; О.Н. Дружкова; О применении понятия степени окисления в курсе органической химии. Химия в школе. 2007 №3, стр. 37

2. А.А. Каверина; Ю.Н.Медведев; Д.Ю. Добротин; Федеративный ЕГЭ Химия 2008-2011 банк экзаменационных материалов.

3. О.С. Габриелян; Г.Г.Лысова; Химия-11;Профильный уровень; Дрофа 2009.

4.А.А. Каверина; Ю.Н. Медведев; М.Г.Снастина; Отличник ЕГЭ Химия. Решение сложных задач 2010

5.Г.П. Хомченко; Пособие по химии для поступающих в вузы. 2005

ОПЫТ УЧАСТИЯ ВЯТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА В МОДУЛЬНОМ ОБУЧЕНИИ СОТРУДНИКОВ КОМПАНИИ «КОРДИАНТ»

С.В. Фомин*, Р.Л. Веснин*, Е.С. Широкова*, Д.А. Козулин*, Л.А.
Симакова**

*ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет»

**ОАО «Кордиант»

В настоящее время, в условиях постоянно меняющейся ситуации в области профессиональных требований к специалистам компаний, весьма значительное внимание уделяется теме внутрикорпоративного обучения, успешно дополняющего традиционные механизмы повышения квалификации и профессиональной переподготовки в специализированных учебных заведениях. В этом вопросе весьма интересным выглядит опыт проведения внутрикорпоративного обучения сотрудников ОАО «Кордиант» - одного из ведущих производителей пневматических шин на постсоветском пространстве (до 2012г. ОАО «СИБУР-Русские шины»). В организации и проведении подобного обучения активно принимали участие сотрудники Вятского государственного университета.

ОАО «Кордиант» тщательно подошел к выбору провайдеров для обучения своих сотрудников, предложив такую возможность многим вузам и НИИ, и на конкурной основе выбрал ВятГУ для организации и проведения обучения по модулю «Теория и практика, оборудование заготовительных операций в шинной технологии».

Среди критериев отбора ОАО «Кордиант» рассматривались: знание современных технологий производства пневматических шин, опыт осуществления обучения, степень проработанности учебно-методических материалов и возможность адаптации их при использовании дистанционных технологий обучения, возможность учета в программе особенностей технологии, имеющегося оборудования и ассортимента выпускаемой продукции на различных шинных заводах, входящих в холдинг.

Нами было проведено очное обучение, осуществлена дистанционная поддержка и оценка усвоенных знаний специалистов компании на трех шинных заводах, входящих в структуру компании «Кордиант»:

- Ярославский шинный завод,
- Омский шинных завод,
- ВолтайрПром (г. Волжский),

в рамках модуля «Теория и практика, оборудование заготовительных операций в шинной технологии».

В рамках проведенной работы была разработана программа модуля, основанная на компетентностной модели, в рамках которой сформулированы требования к компетенциям и уровню образования слушателя программы, формируемые компетенции и их декомпозиция до уровня знаний, умений и навыков. Также были разработан полный комплект учебно-методических материалов, включающих конспект лекций, презентации, материалы для контроля степени усвоения знаний обучающимися в виде тестов и темы итоговых самостоятельных индивидуальных работ.

Одно из требований компании «Кордиант» при реализации вышеуказанного образовательного модуля было возможность осуществления взаимосвязи содержания рассматриваемого материала с содержанием других модулей программы и максимальное приближение учебного материала к потребностям производства. Для достижения поставленных целей преподаватели, принимавшие участие в обучении, предварительно, до начала обучения выезжали на предприятия для знакомства с технологией, проведения переговоров с главными технологами для определения фокусов программы. Также непосредственному обучению предшествовали опросы предполагаемых участников образовательного модуля, направленные на выявление потребностей и ожиданий с их стороны.

Очное обучение помимо лекционных занятий включало в себя лабораторный–практикум, проведенный в интерактивной форме в виде ситуационного занятия по оценке причин и следствий отклонений в дозировках наиболее важных компонентов резиновых смесей. Лабораторный практикум был проведен на мощностях соответствующих заводских лабораторий с применением имеющегося в их распоряжении стандартного для шинной промышленности инструментария – вискозиметров Муни и безроторных виброреометров.

Дистанционный цикл включал выполнение обучающимися четырех тестов по основным темам теоретической части и выполнение индивидуальных заданий. Индивидуальные задания разработаны по принципу оценки выявления причин того или иного вида брака, характерного для шинного производства.

По методике, принятой ОАО «Кордиант», в конце обучения руководители технологического департамента компании и предприятий, и приглашенные преподаватели ВятГУ в формате видеоконференции обсуждали с обучавшимися сотрудниками каждого завода итоги обучения, заслушивали их мнение о полезности и практической применимости полученных знаний и приобретенных навыках. В своих анкетах – отзывах об обучении каждый обучавшийся поставил оценку

уровня преподавания, оценил полезность для себя, высказал пожелания, сравнил с уровнем и актуальностью преподавания других провайдеров, обучавших по другим модулям.

Оценка, проведенного обучения сотрудниками и руководителями ОАО «Кордиант» достаточно высока, но сейчас стало ясно, что корпоративное обучение специалистов предприятий, отдельный сложный вид деятельности, который с одной стороны дает вузу прекрасный опыт, с другой стороны требует высокой концентрации на понимании и восприятии потребностей Заказчика в обучении (Клиент всегда прав) персонала.

РОЛЬ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ «ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ» ПРИ ПОДГОТОВКЕ СПЕЦИАЛИСТОВ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Е.Г.Хакимова, А.З.Садриев

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет,*

г. Казань, Россия, vsazida@mail.ru

На кафедре пищевых производств ведется преподавание учебной дисциплины «Промышленная экология». В статье рассматриваются цели и задачи, которые решаются в ходе преподавания данной дисциплины

Технические возможности человека изменять природную среду стремительно возросли в эпоху научно-технического прогресса и привели к самым разрушительным экологическим катастрофам. К потенциальным экологическим опасностям можно отнести и истощение природных ресурсов, тепловой перегрев планеты, разрушение озонового слоя планеты, сокращение количества кислорода за счет вырубки лесов, загрязнение биосферы (почвы, воды, воздуха). Особую негативную роль играет при этом отсутствие экологических технологий. Все это будет отражаться на безопасности человека.

Экология (от греч. «Ойкос») - дом, место обитания) – наука о жизнеобеспечении современного общества, о вредных и опасных факторов, сопутствующих человеческой деятельности в повседневной жизни, о предотвращении возможных чрезвычайных ситуаций и снижении ущерба от них, о правилах поведения в сложной окружающей среде [2].

Современный этап взаимоотношения природы и общества характеризуется тем, что одно кардинальное открытие в какой-либо продвинутой области знаний и последующее практическое его

использование способны оказать небывало мощное воздействие на всю планету в целом. В этих условиях огромное значение приобретают тесный контакт между фундаментальными науками физико-химического цикла, техническими науками и науками, исследующими биосферу, чрезвычайные ситуации и безопасность технических объектов. Между тем, такой связи пока нет. Этим во многом и объясняется неподготовленность науки вообще и науки о природной среде к современным экологическим ситуациям.

По линии ЮНЕСКО последние десятилетия XX века были объявлены годами всеобщей экологической грамотности. Следовательно, задача преподавателей экологии в вузе – и прежде всего, в вузе техническом, - поднять на должную высоту экологическую грамотность каждого студента. Это означает формирование основных представлений о глобальной направленности теоретической и прикладной экологии – «экологической безопасности», экологической культуры будущего специалиста. Экологическая культура должна быть основана на глубоком понимании гармоничного развития человека и природы как высшей ценности их профессиональной деятельности.

Предметом промышленной экологии является проблема снизить загрязнение среды в процессе производства. Промышленность загрязняет среду теплом, шумом, электромагнитным излучением и прочими, которые крайне угнетающе воздействуют как на человека, так и на природу в целом. Современные исследования показывают, что воздействие шума является одной из главных причин стрессов и в человеческом обществе и в природе. Не достаточно изучено влияние электромагнитного излучения, особенно слабого. Тепловое загрязнение становится сейчас самым распространенным случаем хронического стресса. Особенно это заметно вблизи тепловых электростанций, высвобождающих в воздух и воду огромные количества тепла. Последствия повышения температуры в окрестных прудах и озерах различны.

На современном этапе развития производства основными направлениями развития промышленной экологии являются:

1. Очистка выбросов. Разрабатываются и внедряются все новые системы очистных сооружений, препятствующих попаданию вредных веществ в атмосферу и в водоемы. Однако проблема этим не решается – куда девать эти вещества после того, как они выделены в концентрированном виде из промышленных стоков или дыма.

2. Совершенствование технологии производства путем и повторного использования отходов.

3. Совершенствование добывающих и промысловых отраслей промышленности. Здесь происходят практически неконтролируемые

процессы разрушения ландшафтов, гибели природных для земледелия земель, загрязнения среды, непосредственное уничтожение растительного и животного мира планеты и т.п.

4. Переход на экологически более чистые источники энергии.

5. Снижение вредности транспорта. Это одна из важнейших проблем современных городов, которая напрямую связана с энергетической проблемой. Сейчас эту проблему пытаются решать с помощью соответствующих фильтров и оптимизацией конструкции моторов, но рост численности автомобилей перекрывает все успехи в этом направлении.

Как показывает анализ научной литературы, в природных экосистемах около 90% энергии расходуется на разложение и возвращение веществ в биогеохимический кругооборот. В социально-экономических системах около 90% материальных ресурсов переходит в отходы, а основное количество энергии используется в производстве и потреблении. Поэтому главной задачей промышленной экологии является нахождение путей для решения рационального использования природных ресурсов, предотвращения их истощения, деградации и загрязнения окружающей среды, а в конечном итоге – совмещение техногенного и биогеохимического кругооборота веществ.

При преподавании учебной дисциплины «Промышленная экология» студентам особенно нужно отметить цели и задачи, которые стоят перед будущими инженерами и технологами пищевой промышленности для решения производственных проблем. Решение современных проблем промышленной экологии стали неотъемлемой частью развития нашего общества. Промышленная экология в учебном процессе, в первую очередь, связана с охраной окружающей среды. При преподавании данной учебной дисциплины пользуются современные инновационные образовательные технологии, в том числе и самостоятельная работа студентов, которая обеспечивает опережающий фактор восприятия предмета. Построение занятий должно быть направлено на полное, целенаправленное использование интеллектуального потенциала всех студентов, создание условий, обеспечивающих их деятельность на высоком методическом уровне.

Литература:

1. Гумерова, Г.Х. Обеспечение предприятий пищевой промышленности экологически чистой пресной водой. /Г.Х.Гумерова, С.Ф.Дебердеева, Н.А.Николаев // Вестник Казанского технологического университета, 2012, Т.15, №4. -С.97-99

2. Коробкин, В.И. Экология. – /В.И.Коробкин, Л.В.Передельский. - Р.-на Д., 2003.

3. Храпаль, Л.Р. Концептуальная модель социокультурной модернизации системы высшего профессионального экологического образования в структуре регионального образовательного кластера // Л.Р. Храпаль, Т.З. Мухутдинова // Вестник Казанского технологического университета, 2011. №4. - С.257-265.

ТЕХНОЛОГИЯ СОТРУДНИЧЕСТВА: ОПТИМИЗАЦИЯ УЧЕБНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ПРЕПОДАВАНИИ ХИМИИ

Т.В. Щукина – учитель высшей категории,
МБОУ «Лицей № 116» г. Казани, schl116@yandex.ru

Основная задача школы – создание у учащихся системы знаний, обеспечивающих успешную деятельность в нестандартных ситуациях. В своей работе использую различные педагогические технологии, одна из таких, технология сотрудничества.

Метод обучения в команде уделяет особое внимание «групповым целям» и успеху всей группы, который может быть достигнут только в результате самостоятельной работы каждого члена группы (команды) в постоянном взаимодействии с другими членами этой же группы при работе над темой/проблемой/вопросом, подлежащими изучению. Таким образом, задача каждого ученика состоит в том, чтобы познать что-то вместе, чтобы каждый участник группы овладел необходимыми знаниями, сформировал нужные навыки и при этом, чтобы вся команда знала, чего достиг каждый ученик.

Работа в группах дает учащимся возможность самостоятельно и творчески работать, создавать свой проект, конечно, под руководством учителя. Это даёт неплохой результат, потому что учащиеся не только приобретают новые знания и повышают свою компетенцию по данному вопросу, но и, работая в группах, могут сами оценить степень своей активности и долевого участия в общем деле. Этот метод воспитывает товарищество, способствует формированию чувства ответственности за порученное дело и конечный результат, позволяет проявиться даже слабоуспевающему ученику и получить хорошую отметку. Часто дети сами оценивают свою работу. Кроме того, работая в группах, ученики учатся общению друг с другом, а защищая свою работу – учатся отстаивать свою точку зрения, получают навыки выступать перед аудиторией. Для данной работы может быть использована любая тема, которая включает в себя несколько относительно самостоятельных подтем,

сочетание которых вместе составляют стройную и логическую систему или картину, что должна вырисоваться в голове ученика. Например, это может быть на уроке повторения в 11 классе по теме «Реакции радикального замещения водорода в алканах, циклоалканах, алкенах, аренах» (2урока). Групповой метод работы позволяет повторить большой объём материала, сделать его более интересным, ярким, доступным для восприятия.

Методика проведения подобных занятий

1.Подготовительный этап:

- Выбираются ученики–консультанты, с которыми предварительно отработаны все этапы урока, до занятия проверяются знания этих учеников по данному материалу. Ученики-консультанты по ходу всей работы должны будут оценивать степень участия каждого члена группы.

- Класс делится на группы (оптимально по 5 человек), учитывая психологическую совместимость учащихся.

2. Ход занятия.

Каждая группа получает оценочный лист, в котором указаны задания. По ходу работы ученик-консультант проставляет оценки членам своей группы. Оценка выставляется коллегиально.

	Ф. И. ученика	Ф. И. ученика	Ф. И. ученика	Ф. И. ученика	Ф. И. ученика
Задание 1					
Задание 2					
Задание 3					
Задание 4					

Задание 1. Замещение атомов водорода в алканах: реакции замещения алканов с хлором, азотной кислотой. Умение писать уравнения реакций пропана с хлором, азотной кислотой. Знать принцип реакций замещения.

Задание 2. Замещение атомов водорода в циклоалканах: реакции замещения с участием больших циклов. Реакции замещения в малых циклах, например, циклобутана с хлором при освещении.

Задание 3. Замещение атомов водорода в алкенах: а) галогенирование в аллильном альфа- положении (условия протекания, написание уравнений реакций взаимодействие пропена с бромом при температуре 450°C.)

Задание 4. Замещение атомов водорода в аренах: а) галогенирование, нитрование в боковой цепи (условия протекания реакций). Написание уравнений реакций метилбензола (толуола) и этилбензола с хлором, с разбавленной азотной кислотой. Указать условия протекания реакций.

3. Заключительный этап урока. Защита знаний каждой группы. Индивидуальная (персональная) ответственность каждого ученика означает, что успех или неуспех всей группы зависит от удач или неудач каждого ее члена. Это стимулирует всех членов команды следить за деятельностью друг друга и всей командой приходить на помощь своему товарищу в усвоении и понимании материала так, чтобы каждый чувствовал себя готовым к любому виду тестирования, контрольной проверке, которые могут быть предложены учителем любому ученику. Учитель вызывает к доске одного ученика из группы, который должен дать правильный, обстоятельный ответ на вопрос учителя по данной теме, тем самым подтвердить объективность выставления оценки своего консультанта.

Равные возможности в группе предполагают, что любой ученик должен совершенствовать свои собственные достижения. Также это значит, что каждый ученик учится в силу собственных возможностей, способностей и потому имеет шанс оцениваться наравне с другими. Если и продвинутый, и слабый ученик затрачивает максимум усилий – каждый для достижения своего уровня, то будет справедливо, если их усилия (в группе) будут оценены одинаково.

ИНДИВИДУАЛИЗАЦИЯ ПРОЕКТНОГО ПОДХОДА С УЧЕТОМ ПРОФОРИЕНТАЦИИ УЧАЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИИ В СТАРШИХ КЛАССАХ ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ШКОЛЫ

Ярцева А.А.

МБОУ «Средняя общеобразовательная татарско-русская школа №65 с углубленным изучением отдельных предметов», Казань, Российская Федерация

На сегодняшний день важнейшей задачей является создание условий для разностороннего развития школьников. Учебный предмет «химия» является одним из наиболее важных школьных предметов, т.к. изучение его в школе как раз и способствует, прежде всего, развитию учащихся, которое осуществляется через формирование общеучебных

умений и навыков, методологических знаний, исследовательских навыков и способов творческой деятельности, интеллектуальных умений и научного стиля мышления. Вместе с тем, этот предмет остается одним из наиболее сложных для усвоения учащимися.

В условиях индивидуализации обучения особенно эффективно использование проектного подхода. Проектирование стало стилем жизни и исходит не только от профессионалов-конструкторов, архитекторов, но и от ученых, специалистов прикладных наук, политиков, законодателей и др. Индивидуализация в рамках проектного подхода позволяют наиболее полно раскрыть и развить разносторонние наклонности школьников. Функции учителя в системе индивидуализации и дифференциации проектного обучения весьма разнообразны – он и организатор самостоятельной деятельности учащихся, и экспериментатор, и участник совместной исследовательской деятельности [1].

Оценка эффективности учебной деятельности состоит в сопоставлении результатов полученных в ходе учебной работы с диагностируемым показателем учебных возможностей ученика по разным параметрам. Методические разработки учебных проектов конструировались с учетом успеваемости и качества учащихся по предмету. Вместе с тем был проанализирован уровень заинтересованности учащихся в различных областях знаний на основании опросника «Карта интересов» [2], была изучена направленность интересов испытуемых в 24 сферах деятельности. Были разработаны учебные проекты «Химическая промышленность Республики Татарстан» и «Здоровое питание». Анализ психодиагностических тестов позволил подобрать индивидуальные задания в условиях конструируемого проекта, с учетом объективных результатов обучения по химии данных полученных в ходе профориентационного тестирования. В проектных группах каждому учащемуся было дано индивидуальное задание позволяющее проявить уровень знаний и индивидуальные наклонности. Оценка учебной деятельности осуществлялась, учителем, с учетом оценки других членов проектной группы. Так, в случае групповых проектов в рамках мероприятия «Химическая промышленность Республики Татарстан» учащиеся получали задание в роли «Технолога процесса полимеризации», «Лаборанта заводской лаборатории», «Представителя отдела экологии» и др.

Уверена, индивидуализированное проектное обучение, появившееся в форме внеурочной деятельности учащихся позволит развить разносторонние способности большинства учащихся, для их дальнейшей успешной реализации на последующих ступенях современной непрерывной образовательной системы.

Список литературы.

1. Теория обучения: учебное пособие / Г.И.Ибрагимова и др.; под ред. Г.И.Ибрагимова. М.: Владос, 2010. 445 с.

2. Аркадьев А. А. Тесты по профориентации для учащихся.. Минск : Современная школа, 2008. 272 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Секция 1. Стабилизация и модификация полимеров

Альмашев Р.О., Романько Н.А., Енейкина Т.А., Брылева С.В., Гатина Р.Ф., Михайлов Ю.М. РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОРОХОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ	4
Арсланова Г.Г., Сайгитбаталова С.Ш., Черезова Е.Н., Халилова Г.Р., Медведева К.А. ПОЛУЧЕНИЕ 4,4'-МЕТИЛЕН-БИС(2,6-ДИТРЕТБУТИЛ-ФЕНОЛА)	6
Ахмадуллин Р.М., Гатиятуллин Д.Р., Момзяков А.А., Мукменева Н.А. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА 3,3',5,5'-ТЕТРА-ТРЕТБУТИЛ-4,4'- ДИФЕНОХИНОНА	7
Безгин Д.А., Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А. ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ	8
Валиуллина В.А., Решетова Е.А. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ 10-ХЛОРФЕНОКСАРСИНА С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ	9
Валиуллина В.А. О СИНТЕЗЕ МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИХ БИОЦИДОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	12
Габитов И.Т., Кучумова А.Р., Ахметханов Р.М., Колесов С.В. ПЛАСТИФИЦИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МЕДИЦИНСКОГО И ПИЩЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ	13
Галяметдинов Ю.Г. НАУЧНЫЕ РАБОТЫ КАФЕДРЫ ФКХ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	15
Голякова Ю.В., Усачёва Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОРФИРИНПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА	18
Григорьев А.А., Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А. РАЗРАБОТКА ЛАТЕНТНЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ	21
Гришанова И.А., Азанова А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	22

Идрисов Р.А., Серова В.Н. ЛАЗЕРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА, СОДЕРЖАЩЕГО РОДАМИН 6Ж	24
Игнатъев В.А., Захарова А.А., Кольцов Н.И. МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ УРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ГИДРОКСИЭТИЛЗАМЕЩЕННЫМИ МОЧЕВИНАМИ	25
Калимуллина М.Р., Гнездилов Д.О., Гараева Г.Ф., Спиридонова Р.Р. ВЛИЯНИЕ АКРОЛА-С, КАК МОДИФИКАТОРА, НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА	27
Кувшинова С.А., Потемкина О.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕННЫХ МОЛЕКУЛ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ	28
Литов К.М., Кувшинов Г.В., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А. ВЛИЯНИЕ ДИФИЛЬНЫХ МЕЗОГЕНОВ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА И КАУЧУКА	30
Минь Т.Т., Спиридонова Р.Р. СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ПОЛИКАПРОАМИДА	32
Нуруллина Г.Н., Рязанов А., Гарифуллин Р. ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛЁГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ	34
Сандалов С. И., Ушмарин Н. Ф., Кольцов Н. И. РАЗРАБОТКА ТЕРМОАГРЕССИВОСТОЙКИХ РЕЗИН ДЛЯ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	35
Серова В.Н., Черкасова О.А., Мукменева Н.А., Черезова Е.Н. ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОР-, АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА	37
Темникова Н.Е., Русанова С.Н., Стоянов О.В. СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ АЛКОКСИСИЛАНАМИ	39
Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П., Саитбатталова З.А. МОДИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА ФОСФОЛИПИДАМИ В РАСТВОРЕ	41
Ярулина Г.Р., Земский Д.Н. АКТИВНОСТЬ ОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В РЕАКЦИЯХ С ОЗОНОМ	43

Яруткина А.В., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. ТЕПЛОСТОЙКАЯ РЕЗИНА	44
--	----

Секция 2. Биополимеры

Борисова Н.С., Зимин Ю.С. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОПОЛИМЕРОВ ПЕКТИНА И АРАБИНОГАЛАКТАНА С ПРОИЗВОДНЫМИ УРАЦИЛА	48
Ванюкова Е.А., Гребенщикова М.М., Абдуллин И.Ш. РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НАТУРАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ	50
Габдрахманов Д.Р., Воронин М.А., Семенов В.Э., Гиниятуллин Р.Х., Резник В.С., Зуев Ю.Ф., Захарова Л.Я., Коновалов А.И. РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ В САМООРГАНИЗАЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ С ОЛИГОНУКЛЕОТИДОМ В РЯДУ ПИРИМИДИНСОДЕРЖАЩИХ АМФИФИЛОВ	52
Зинурова О.А., Шилова С.В., Третьякова А.Я., Куликов С.В., Барабанов В.П. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ХИТОЗАНА НА САМООРГАНИЗАЦИЮ С АНИОННЫМ ПАВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ	53
Хитрин С.В., Метелева Д.С., Шмакова О.А., Коновалова А.В., Бажина А.С. ИЗУЧЕНИЕ МОДИФИКАЦИИ ЛИГНИНА С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ	54
Сироткин А.С. МИКРОБНЫЕ ЭКЗОПОЛИМЕРЫ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ	56
Хитрин К.С., Хитрин С.В., Метелева Д.С. СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЛИГНИНАМИ	58
Файзуллин И.З., Мусин И.Н., Вольфсон С.И. ПРИМЕНЕНИЕ СМАЗОК ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДПК	60

Секция 3. Синтез, свойства, переработка и применение полимеров

Аликин В.Н., Косажихин Д.В., Шакуля Б.А., Шергина Г.В. РАЗРАБОТКА ЦИКЛИЧЕСКИ СТОЙКОГО ТЕРМОАКТИВНОГО ПОЛИУРЕТАНА	63
--	----

Ахметшина А.И., Давлетбаева И.М., Крикуненко Р.И., Жирнова А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАКРОИНИЦИАТОРОВ АНИОННОЙ ПРИРОДЫ С 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОМ	64
Аулова А.Ю., Енейкина Т.А., Хохлов В.А., Гатина Р.Ф., Михайлов Ю.М. ВЛИЯНИЕ ВИДА КОЛЛОКСИЛИНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРОПЛЕНКИ	65
Биктимирова М.Ф., Бутовецкая В.И., Кузнецова О.Н. ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТЕКОЛ ОТ ЗАПОТЕВАНИЯ	68
Васильева Э.А., Ибрагимова А.Р., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я. КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР- КОЛЛОИДНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПАВ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ	69
Гужова С.В., Лиакумович А.Г., Симонова Н.Н. КАЧЕСТВО И БЕЗОПАСНОСТЬ МЕДИЦИНСКИХ РЕЗИНОВЫХ ПРОБОК, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ДЛЯ УКУПОРКИ СТЕРИЛЬНЫХ ФОРМ ИНЪЕКЦИОННЫХ И ИНФУЗИОННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ	70
Давлетбаева И.М., Гумерова О.Р., Давлетбаев Р.С., Гумеров АМ., Зарипов И.И. СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ	73
Данилов В.А., Колямшин О.А., Мальцева Я.С., Кольцов Н.И. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИМИДОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ И ОЛИГОМЕРАМИ	74
Даутова А.Н., Янов В.В., Бакирова И.Н., Зенитова Л.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА	76
Долгополова Т.В., Туманова Ю.В., Зенитова Л.А. ПОЛИУРЕТАНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	78
Емелина О.Ю., Давлетбаева И.М., Давлетбаев Р.С., Воротынцев И.В. ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ МЕМБРАН	80
Ильичева Е.С., Сухорукова Д.М., Готлиб Е.М. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЛЛАСТОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛКИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОМ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ СКИ-3	81

Казаков Д.А., Базаров Ю.М., Усачёва Т.С. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПА-6, ПОЛУЧЕННОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ КАПРОЛАКТАМА В РАСПЛАВЕ	83
Калинин Т.Ю., Бакирова И.Н. УЛУЧШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВСПЕНИВАНИЯ ЭЛАСТИЧНОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА	84
Кашапов Р.Р., Паширова Т.Н., Харламов С.В., Зиганшина А.Ю., Захарова Л.Я. РН-УПРАВЛЯЕМЫЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ	86
Ковалевская И.В., Сафиуллина Т.Р., Хикматуллина Г.М., Зенитова Л.А. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ СИЛИКАГЕЛЕМ ПОЛИУРЕТАНОВ ТИПА СКУ-ПФЛ	87
Коляшнин О.А., Емашова Ю.С. СИНТЕЗ МОНОАМИДОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ИХ ОСНОВЕ	89
Косолапов А.Н., Спиридонова Р.Р., Федорчук А.Н., Иванова А.В., Самуилов Я.Д. ВЛИЯНИЕ ФТАЛОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ϵ -КАПРОЛАКТАМА	91
Крупин А.С., Шамсутдинова Р.Д., Молостова Е.Ю., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННОГО ПОЛИМЕРА ПОЛИ-(N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА) И МЕЗОГЕННОГО КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ (III)	94
Крупин А.С., Шамсутдинова Р.Д., Молостова Е.Ю., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г. ПЛЕНКИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-(N- ВИНИЛКАРБАЗОЛА), ДОПИРОВАННОГО КОМПЛЕКСОМ ЕВРОПИЯ (III)	95
Кузнецова О.А., Ахмерова Л.З., Новикова Е.В., Нигматуллина А.И., Охотина Н.А., Вольфсон С.И. ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГО-ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ 1,2-ЗВЕНЬЕВ	97
Кузовкова М.А., Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г. ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ И АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭТИЛЕНОКСИДА	99

Курбангалеева А.Р., Куркин А.И., Валеев Р.Р., Хайруллина Г.Н., Хакимуллин Ю.Н. ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО ТИОКОЛА	101
Макарова Д.В., Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г. САМООРГАНИЗАЦИЯ ОКСИЭТИЛИРОВАННОГО ОЛИГОМЕРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ В НАНООРГАНИЗОВАННЫХ СРЕДАХ НА ЕГО ОСНОВЕ	103
Маннапова Л.Р., Хусаинов А.Д., Черезова Е.Н., Удоратина Е.В., Щербакова Т.П., Кучин А.В. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОШКОВ НА ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ СКИ-3	105
Медведева К.А., Сулейманова Р.В., Черезова Е.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И НОВЫХ АМИННЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ	106
Михалицын А.А., Хитрин С.В., Фукс С.Л., Рязанцева Е.А. ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРПОЛИМЕРОВ	108
Муртазина Л.И., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА НАПОЛНЕННЫХ МЕЛАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	110
Муртазина Л.И., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н. ВЛИЯНИЕ МЕЛА НА СВОЙСТВА НЕОТВЕРЖДАЕМЫХ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА	112
Нигматуллина А.И., Вольфсон С.И., Охотина Н.А. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ	113
Никифоров А.А., Шайхуллин И.Р., Волков И.В., Кимельблат В.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 11	114
Николаева Н.П., Кузьмин М.В., Кольцов Н.И. ЭПОКСИУРЕТАНОВЫЕ ЛАКОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ	115

Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА	117
Орехова А.О., Нуруллина Е.В., Ахметгареева А.М., Хацринов А.И., Гатина Р.Ф. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА СОДЕРЖАНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В СОПОЛИМЕРАХ 3,3-БИС(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА С ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ И ГЛИЦИДИЛАЗИДОМ	119
Орехова А.О., Нуруллина Е.В., Ахметгареева А.М., Хацринов А.И., Гатина Р.Ф. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ 3,3-БИС(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА С ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ И ГЛИЦИДИЛАЗИДОМ	121
Пасерб М.А., Бакирова И.Н. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОЭФИРДИОЛОВ	123
Петрова Н.П., Ушмарин Н.Ф., Хасанов А.И., Кольцов Н.И. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АНТИПИРЕНОВ И ИХ КОМБИНАЦИЙ МЕТОДОМ ДСК	124
Рогожина Л.Г., Кузьмин М.В., Кольцов Н.И. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦИАНУРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ	126
Романова К.А., Фрейдзон А.Я., Багатурьянц А.А., Стрелков М.В., Галяметдинов Ю.Г. АВ ІNІТІО МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ УСТРОЙСТВ	128
Романова С.М., Фатыхова Л.А., Хаматгалимов А.Р. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ХЛОРАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ	131
Романова С.М., Хаматгалимов А.Р., Мадякина А.М., Фридланд С.В. ВЕРОЯТНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ТИОНИЛХЛОРИДОМ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ	132
Романова С.М., Трескова В.И. УСТАНОВЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНРОИЗВОДНЫХ АМИНОПИРИДИНА С НИТРАТОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КВАНТОВО- ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ	135

Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ГРУПП В СУЛЬФОНАХ	140
Рязанцева Е.А., Фукс С.Л., Хитрин С.В., Гарипова Ю.С. СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРПОЛИМЕРОВ	142
Слободкина К.Н., Макаров Т.В., Вольфсон С.И. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СМЕСИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ТИОКОЛА	144
Тищенко А.С., Мудров А.Н., Кузнецов Р.Е., Агеева Т.А., Койфман О.И. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	147
Тухватуллина Р.З., Фаизова Р.Р., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г. СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ И ИХ ФЛОКУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА	148
Фатхуллин Р.Ф., Зарипова В.М., Закирова Л.Ю., Хакимуллин Ю.Н. СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДНОЙ ДИАНОВОЙ СМОЛОЙ	150
Федорова Е.А., Нуруллина Е.В., Хацринов А.И., Гатина Р.Ф. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИ-3,3- БИС(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ	151
Фукс С.Л., Хитрин С.В., Суханова Е.Н., Филатов В.Ю. ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА	154
Шарабанова И.А., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М. ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИАМИДЭФИРОВ	155
Шевцова С.А., Бударина Л.А., Дебердеев Р.Я. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПАМЯТЬЮ	158
Шевцова С.А., Бударина Л.А., Дебердеев Р.Я.. РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СТАБИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРЕТНЫМИ СВОЙСТВАМИ	159
Шереметьев С.В., Зенитова Л.А., Шкитов А.М. ОБРАБОТКА ПАРАШЮТНЫХ СТРОП ПОЛИУРЕТАНОВЫМ ПРОПИТОЧНЫМ СОСТАВОМ	160

Шихобалова О.А., Селиванова Н.М., Губайдуллин А.Т., Галяметдинов Ю.Г.	
СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННОГО ОЛИГОМЕРА	162
Юсупова Р.И., Потапова М.В., Кулагина Е.М., Курмаева А.И., Барабанов В.П.	
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ	164

Секция 4. Инновационные нефтехимические технологии

Абдикаримов М.Н., Тургумбаева Р.Х.	
ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД КАЗАХСТАНА	167
Адебайо А.А., Церажков П.И., Крупин С.В.	
ПРИМЕНЕНИЕ ЛАТЕКСА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ЛАТЕКСНО- ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ ДЛЯ ПОТОКООТКЛОНЯЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ПОВЫШЕНИИ НЕФТЕОТДАЧИ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	168
Ахмедьянов М.С., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г., Гнездилов О.И.	
СЕЛЕКТИВНАЯ ЭТЕРИФИКАЦИЯ - СПОСОБ ОЧИСТКИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ФРАКЦИИ ОКТЕНА-1 ОТ ВИНИЛИДЕНОВЫХ ИЗОМЕРОВ	171
Богачева Т.М., Голованова К.В., Лиакумович А.Г., Ахмедьянова Р.А.	
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БУТАДИЕНА-1,3	173
Буй Динь Ньи, Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г.	
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИНАРНЫХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДА НАТРИЯ	175
Буркин К.Е., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г., Готлиб Е.М., Милославский Д.Г.	
СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИРОВАННОГО СОЕВОГО МАСЛА	177
Габдрахманова А.Т., Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н.	
РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ	178
Зайнуллина Л.Р., Попова В.С., Сиразутдинов Н.Р., Шайхутдинов Р.З., Петухов А.А.	
ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИКОЛЕЙ ГИДРАТАЦИЕЙ ОКИСЕЙ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА	181

Зинуров Р.Р., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СКЕЛЕТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ	182
Иванова М.А., Муртазина Р.Т., Зенитова Л.А. ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ПОГЛОЩЕННОЙ НЕФТИ СОРБЕНТОМ «ГРИНСОРБ»	184
Кузнецов С.А., Феофанова О.Н., Кольцов Н.И. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	187
Ниязов Н.А., Захарова Л.З., Булякулова М.Р. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИС-ПИПЕРИЛЕНА НА ОСНОВЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛИЗАТОРА	189
Ниязов Н.А., Захарова Л.З., Глазкова Н.С. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ АЛКИЛИРОВАНИЕМ ФЕНОЛА	191
Попова В.С., Зайнуллина Л.Р., Петухова Л.А., Куск Е.В., Петухов А.А. СТАБИЛИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНОВОГО КОМПЛЕКСА ОТ РАЗРУШЕНИЯ	193
Тургумбаев Р.Х., Абдикаримов М.Н. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД КАЗАХСТАНА	195
Хакимова Э.Р., Попова В.С., Зайнуллина Л.Р., Петухова Л.А., Шайхутдинов Р.З., Петухов А.А. ПОЛУЧЕНИЕ ЭПОКСИДОВ ОКИСЛЕНИЕМ ОЛЕФИНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА	196
Харисова А.В., Смолин Р.А. ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПАВ	197
Шарафутдинова Л.М., Филиппова Д.Р., Милославский Д.Г., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г. ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ЛАТЕКСА СКС-30 АРК ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ПЕРОКСОФОСФОВОЛЬФРАМАТНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ	200
Юнусова Л.М., Ликумович А.Г., Ахмедьянова Р.А. ФИЗИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ: ИННОВАЦИОННЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ БАЗОВЫХ МОНОМЕРОВ	202

Секция 5. Инновационные образовательные технологии

Алексеева Л.И. ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В КУРСЕ ХИМИИ СРЕДНЕЙ ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ШКОЛЫ	205
Архипова С.В., Миргалеева Н.В. КОМПЕТЕНТНОСТНЫЙ ПОДХОД В ОБУЧЕНИИ ШКОЛЬНИКОВ ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫМ ДИСЦИПЛИНАМ КАК СРЕДСТВО ИХ ПОДГОТОВКИ К УСПЕШНОМУ ОБУЧЕНИЮ В ВУЗЕ	208
Ахтямова С.С., Ефремова А.А., Маликова Д.Н., Ярошевская Х.М. "ПРАКТИКО-ОРИЕНТИРОВАННАЯ ПОДГОТОВКА СТУДЕНТОВ ПО ПРОГРАММЕ ПРИКЛАДНОГО БАКАЛАВРИАТА С ПРОФИЛЕМ "ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ"	210
Барабанов В.П., Коновалова З.В. ИНЖЕНЕРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ШКОЛА П.А. КИРПИЧНИКОВА	213
Биккинина Ч. ПОЛИМЕРЫ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ	214
Бурылина Г.Г. АКТУАЛЬНОСТЬ ВНЕДРЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ «УПРАВЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯМИ» В УЧЕБНЫЕ ПЛАНЫ СТУДЕНТОВ ПО НАПРАВЛЕНИЮ «ИННОВАТИКА»	216
Валиулина В.А., Садофьев В.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ОБУЧЕНИЕМ «MOODLE» В ОЧНОМ ОБУЧЕНИИ	218
Гайфуллина А. З. ПРОЕКТНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ НА УРОКАХ ХИМИИ	220
Гиззатова Э.Р., Омельчук Р.С., Смирнов П.А. О МЕТОДИКЕ РЕШЕНИЯ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАДАЧИ ДЛЯ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА	223
Гиззатова Э.Р., Султанова А.А., Адигамова Р.Р. АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ПРЯМОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДВУХСТАДИЙНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА	225
Зарипова А.А. ФОРМИРОВАНИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО САМООПРЕДЕЛЕНИЯ УЧАЩИХСЯ ЧЕРЕЗ ПРОЕКТНО-ПРАКТИЧЕСКУЮ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	227

Малинская В.П., Ахметханов Р.М. НЕОТЪЕМЛЕМОЕ УСЛОВИЕ ВЫСОКОПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ МОЛОДЫХ СПЕЦИАЛИСТОВ - ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	230
Мухаметшина Т.Г. ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРЕДМЕТНЫХ И УЧЕБНО-ПОЗНАВАТЕЛЬНЫХ КОМПЕТЕНЦИЙ И ИХ ФОРМИРОВАНИЕ НА УРОКЕ И ВО ВНЕУРОЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ	232
Мухутдинова Т.З. ФОРМИРОВАНИЕ ИННОВАЦИОННОЙ КОМПЕТЕНТНОСТИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ КУЛЬТУРЫ СПЕЦИАЛИСТОВ ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА – НЕОБХОДИМОЕ УСЛОВИЕ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНА	234
Мухутдинова Т.З., Храпаль Л.Р., Низамутдинова Г.М. ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕПЦИИ «ЭПОХА И ГЕРОЙ» В ПОЭЗИИ 1970-80-х ГОДОВ (НА ПРИМЕРЕ ПОЭЗИИ ЗУЛЬФАТА)	237
Мухутдинова Т.З., Храпаль Л.Р., Камалеева А.Р., Низамутдинова Г.М. ИНФОРМАТИЗАЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ - ПУТЬ К РЕШЕНИЮ ГЛОБАЛЬНОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОБЛЕМЫ	239
Назипова Г.А., Лычагина Н.С., Ярошевская В.А. ТЕСНЫЕ КОНТАКТЫ ШКОЛЫ И ВУЗА ЗАЛОГ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ШКОЛЬНИКОВ	242
Назипова Г.А., Лычагина Н.С., Ярошевская В.А. УПРАВЛЕНИЕ СОВРЕМЕННЫМ КАЧЕСТВОМ ЗНАНИЙ НА УРОКАХ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ЦИКЛА ПРИ СОДРУЖЕСТВЕ ВУЗА И ШКОЛЫ	245
Нахматулина А.Р. ФОРМИРОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ ПРЕЕМСТВЕННЫХ КОМПЕТЕНЦИЙ БУДУЩИХ ТЕХНИКОВ-ТЕХНОЛОГОВ	248
Сорокина Е.Н. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	250
Фомин С.В., Веснин Р.Л., Широкова Е.С., Козулин Д.А., Симакова Л.А. ОПЫТ УЧАСТИЯ ВЯТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА В МОДУЛЬНОМ ОБУЧЕНИИ СОТРУДНИКОВ КОМПАНИИ «КОРДИАНТ»	253

Хакимова Е.Г., Садриев А.З. РОЛЬ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ «ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ» ПРИ ПОДГОТОВКЕ СПЕЦИАЛИСТОВ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ	255
Щукина Т.В. ТЕХНОЛОГИЯ СОТРУДНИЧЕСТВА: ОПТИМИЗАЦИЯ УЧЕБНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ПРЕПОДАВАНИИ ХИМИИ	258
Ярцева А.А. ИНДИВИДУАЛИЗАЦИЯ ПРОЕКТНОГО ПОДХОДА С УЧЕТОМ ПРОФОРИЕНТАЦИИ УЧАЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИИ В СТАРШИХ КЛАССАХ ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ШКОЛЫ	260

АЛФАВИТНЫЙ СПИСОК ФАМИЛИЙ

А

Абдикаримов М.Н.	167, 195
Абдуллин И.Ш.	50
Агеева Т.А.	18, 117, 147
Адебайо А.А.	168
Адигамова Р.Р.	225
Азанова А.А.	22
Алексеева Л.И.	205
Аликин В.Н.	63
Альмашев Р.О.	4
Арсланова Г.Г.	6
Архипова С.В.	208
Аулова А.Ю.	65
Ахмадуллин Р.М.	7, 175
Ахмадуллина А.Г.	175
Ахмедьянов М.С.	171
Ахмедьянова Р.А.	171, 173, 177, 182, 200, 202
Ахмерова Л.З.	97
Ахметгареева А.М.	119, 121
Ахметханов Р.М.	13, 230
Ахметшина А.И.	64
Ахтямова С.С.	210

Б

Багатурьянц А.А.	128
Бажина А.С.	54
Базаров Ю.М.	83
Бакирова И.Н.	76, 84, 123
Барабанов В.П.	53, 164, 213
Батыршин Н.Н.	178
Безгин Д.А.	8
Биккинина Ч.	214
Биктимирова М.Ф.	68
Богачева Т.М.	173
Борисова Н.С.	48
Брылева С.В.	4
Бударина Л.А.	158, 159
Буй Динь Ньи	175
Булякулова М.Р.	189

Бурмистров В.А.	28, 30
Буркин К.Е.	177
Бурылина Г.Г.	216
Бутовецкая В.И.	68

В

Валеев Р.Р.	101
Валиуллина В.А.	9, 12, 218
Ванюкова Е.А.	50
Васильева Э.А.	69
Веснин Р.Л.	253
Волков И.В.	114
Вольфсон С.И.	60, 97, 113, 144
Воронин М.А.	52
Воротынцев И.В.	80

Г

Габдрахманов Д.Р.	52
Габдрахманова А.Т.	178
Габитов И.Т.	13
Гайфуллина А.З.	220
Галимзянова Р.Ю.	110, 112
Галяметдинов Ю.Г.	15, 94, 95, 99, 103, 128, 148, 162
Гараева Г.Ф.	27
Гарифуллин Р.	34
Гарипова Ю.С.	142
Гатина Р.Ф.	4, 65, 119, 121, 151
Гатиятуллин Д.Р.	7
Гиззатова Э.Р.	223, 225
Гиниятуллин Р.Х.	53
Глазкова Н.С.	191
Гнездилов Д.О.	27
Гнездилов О.И.	171
Голованова К.В.	173
Голякова Ю.В.	18
Готлиб Е.М.	81, 177
Гребенщикова М.М.	50
Григорьев А.А.	21
Гришанова И.А.	22

Губайдуллин А.Т.	162
Гужова С.В.	70
Гумеров А.М.	73
Гумерова О.Р.	73
Д	
Давлетбаева И.М.	64, 73, 80
Давлетбаев Р.С.	73, 80
Данилов В.А.	74
Даутова А.Н.	76
Дебердеев Р.Я.	158, 159
Долгополова Т.В.	78
Е	
Емашова Ю.С.	89
Емелина О.Ю.	80
Енейкина Т.А.	4, 65
Ефимов В.А.	8
Ефимов В.А.	21
Ефремова А.А.	210
Ж	
Жирнова А.А.	64
З	
Зайнуллина Л.Р.	181, 193, 196
Закирова Л.Ю.	150
Зарипов И.И.	73
Зарипова А.А.	227
Зарипова В.М.	150
Захарова А.А.	25
Захарова Л.З.	189, 191
Захарова Л.Я.	52, 69, 86
Земский Д.Н.	43
Зенитова Л.А.	76, 78, 87, 160, 184
Зиганшина А.Ю.	86
Зимин Ю.С.	48
Зиновьева Е.Г.	8, 21
Зинуров Р.Р.	182
Зинурова О.А.	53
Зув Ю.Ф.	52

И

Ибрагимова А.Р.	69
Иванова А.В.	91
Иванова М.А.	184
Игнатьев В.А.	25
Идрисов Р.А.	24
Ильичева Е.С.	81

К

Казаков Д.А.	83
Калимуллина М.Р.	27
Калинин Т.Ю.	84
Камалеева А.Р.	239
Кашапов Р.Р.	86
Кимельблат В.И.	114
Князев А.А.	94, 95
Ковалевская И.В.	87
Козулин Д.А.	253
Койфман О.И.	18, 28, 117, 147
Колесов С.В.	13
Кольцов Н.И.	25, 35, 44, 74, 115, 124, 126, 187
Колямшин О.А.	74, 89
Коновалов А.И.	52
Коновалова А.В.	54
Коновалова З.В.	213
Косажихин Д.В.	63
Косолапов А.Н.	91
Кочнев А.М.	155
Крикуненко Р.И.	64
Крупин А.С.	94, 95
Крупин С.В.	168
Кувшинов Г.В.	30
Кувшинова С.А.	28, 30
Кузнецов Р.Е.	147
Кузнецов С.А.	187
Кузнецова О.А.	97
Кузнецова О.Н.	68
Кузовкова М.А.	99
Кузьмин М.В.	115, 126
Кулагина Е.М.	164

Куликов С.В.	53
Курбангалеева А.Р.	101
Курмаева А.И.	164
Куркин А.И.	101
Куск Е.В.	193
Кучин А.В.	105
Кучумова А.Р.	13
Л	
Ликумович А.Г.	70, 171, 173, 177, 182, 200, 202
Литов К.М.	30
Лукашенко С.С.	69
Лычагина Н.С.	242, 245
М	
Мадякина А.М.	132
Макаров Т.В.	144
Макарова Д.В.	103
Маликова Д.Н.	210
Малинская В.П.	230
Мальцева Я.С.	74
Маннапова Л.Р.	105
Медведева К.А.	6, 106
Метелева Д.С.	54, 58
Милославский Д.Г.	177, 200
Минь Т.Т.	32
Миргалеева Н.В.	208
Михайлов Ю.М.	4, 65
Михалицын А.А.	108
Молостова Е.Ю.	94, 95
Момзяков А.А.	7
Мудров А.Н.	147
Мукменева Н.А.	7, 37
Муртазина Л.И.	110, 112
Муртазина Р.Т.	184
Мусин И.Н.	60
Мухаметшина Т.Г.	232
Мухутдинова Т.З.	234, 237, 239
Н	
Назипова Г.А.	242, 245

Нахматулина А.Р.	248
Нигматуллина А.И.	97, 113
Низамутдинова Г.М.	237, 239
Никифоров А.А.	114
Николаева Н.П.	115
Николаева О.И.	117
Ниязов Н.А.	189, 191
Новикова Е.В.	97
Нуруллина Г.Н.	34
Нуруллина Е.В.	119, 121, 151
Нуруллина Н.М.	178

О

Омельчук Р.С.	223
Орехова А.О.	119, 121
Орлов Ю.Д.	140
Охотина Н.А.	97, 113

П

Пасерб М.А.	123
Паширова Т.Н.	86
Петрова Н.П.	124
Петухов А.А.	181, 193, 196
Петухова Л.А.	193, 196
Попова В.С.	181, 193, 196
Потапова М.В.	164
Потемкина О.В.	28
Проскурина В.Е.	148

Р

Рахматуллина А.П.	41
Резник В.С.	52
Решетова Е.А.	9
Рогожина Л.Г.	126
Романько Н.А.	4
Романова К.А.	128
Романова С.М.	131, 132, 135
Русакова Н.П.	140
Русанова С.Н.	39
Рязанов А.	34
Рязанцева Е.А.	108, 142

С

Садофьев В.А.	218
Садриев А.З.	255
Саитбатталова З.А.	41
Сайгитбаталова С.Ш.	6
Самуилов Я.Д.	91
Сандалов С.И.	35
Сафиуллина Т.Р.	87
Селиванова Н.М.	99, 103, 162
Семенов В.Э.	52
Серова В.Н.	24, 37
Симакова Л.А.	253
Симонова Н.Н.	70
Сиразутдинов Н.Р.	181
Сироткин А.С.	56
Слободкина К.Н.	144
Смирнов П.А.	223
Смолин Р.А.	197
Сорокина Е.Н.	250
Спиридонова Р.Р.	27, 32, 91, 155
Стрелков М.В.	128
Стоянов О.В.	39
Сулейманова Р.В.	106
Султанова А.А.	225
Суханова Е.Н.	154
Сухорукова Д.М.	81

Т

Темникова Н.Е.	39
Трескова В.И.	135
Тищенко А.С.	147
Третьякова А.Я.	53
Туманова Ю.В.	78
Туровцев В.В.	140
Тургумбаева Р.Х.	167, 195
Тухватуллина Р.З.	148

У

Удоратина Е.В.	105
Усачёва Т.С.	18, 83, 117
Ушмарин Н.Ф.	35, 44, 124

Ф

Фаизова Р.Р.	148
Файзуллин И.З.	60
Фатхуллин Р.Ф.	150
Фатыхова Л. А.	131
Федорова Е.А.	151
Федорчук А.Н.	91
Феофанова О.Н.	187
Филатов В.Ю.	154
Филиппова Д.Р.	200
Фомин С.В.	253
Фрейдзон А.Я.	128
Фридланд С.В.	132
Фукс С.Л.	108, 142, 154

Х

Хайруллина Г.Н.	101
Хакимова Е.Г.	255
Хакимова Э.Р.	196
Хакимуллин Ю.Н.	101, 110, 112, 150
Халилова Г.Р.	6
Хаматгалимов А.Р.	131, 132
Харисова А.В.	197
Харламов С.В.	86
Хасанов А.И.	124
Хацринов А.И.	119, 121, 151
Хикматуллина Г.М.	87
Хитрин К.С.	58
Хитрин С.В.	54, 58, 108, 142, 154
Хохлов В.А.	65
Храпаль Л.Р.	237, 239
Хусаинов А.Д.	105

Ц

Церажков П.И.	168
Цыганова М.Е.	41

Ч

Черезова Е.Н.	6, 37, 105, 106
Черкасова О.А.	37

Ш

Шайхуллин И.Р.	114
Шайхутдинов Р.З.	181, 196
Шакуля Б.А.	63
Шамсутдинова Р.Д.	94, 95
Шарабанова И.А.	155
Шарафутдинова Л.М.	200
Шевцова С.А.	158, 159
Шергина Г.В.	63
Шереметьев С.В.	160
Шилова С.В.	53
Широкова Е.С.	253
Шихобалова О.А.	163
Шкитов А.М.	160
Шмакова О.А.	54

Щ

Щербакова Т.П.	105
Щукина Т.В.	258

Ю

Юнусова Л.М.	202
Юсупова Р.И.	164

Я

Янов В.В.	76
Ярошевская В.А.	242, 245
Ярошевская Х.М.	210
Ярулина Г.Р.	43
Яруткина А.В.	44
Ярцева А.А.	260

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

ЮБИЛЕЙНАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА-
КОНФЕРЕНЦИЯ «КИРПИЧНИКОВСКИЕ
ЧТЕНИЯ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

Ответственный за выпуск М.А. Ибрагимов

Оригинал-макет: М.А. Ибрагимов