

**МОЛОДОЙ**

ISSN 2072-0297

**СПЕЦВЫПУСК**



Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК») г. Санкт-Петербург

# УЧЁНЫЙ

ежемесячный научный журнал



**14.1**  
2014

ISSN 2072-0297

# Молодой учёный

Ежемесячный научный журнал

№ 14.1 (73.1) / 2014

## Спецвыпуск

Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК») (г. Санкт-Петербург)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

**Главный редактор:** Ахметова Галия Дуфаровна, доктор филологических наук

**Члены редакционной коллегии:**

Ахметова Мария Николаевна, доктор педагогических наук

Иванова Юлия Валентиновна, доктор философских наук

Лактионов Константин Станиславович, доктор биологических наук

Сараева Надежда Михайловна, доктор психологических наук

Авдеюк Оксана Алексеевна, кандидат технических наук

Алиева Тарана Ибрагим кызы, кандидат химических наук

Ахметова Валерия Валерьевна, кандидат медицинских наук

Брезгин Вячеслав Сергеевич, кандидат экономических наук

Данилов Олег Евгеньевич, кандидат педагогических наук

Дёмин Александр Викторович, кандидат биологических наук

Дядюн Кристина Владимировна, кандидат юридических наук

Желнова Кристина Владимировна, кандидат экономических наук

Жуйкова Тамара Павловна, кандидат педагогических наук

Игнатова Мария Александровна, кандидат искусствоведения

Каленский Александр Васильевич, доктор физико-математических наук

Коварда Владимир Васильевич, кандидат физико-математических наук

Комогорцев Максим Геннадьевич, кандидат технических наук

Котляров Алексей Васильевич, кандидат геолого-минералогических наук

Кузьмина Виолетта Михайловна, кандидат исторических наук, кандидат психологических наук

Кучерявенко Светлана Алексеевна, кандидат экономических наук

Лескова Екатерина Викторовна, кандидат физико-математических наук

Макеева Ирина Александровна, кандидат педагогических наук

Мусаева Ума Алиевна, кандидат технических наук

Насимов Мурат Орленбаевич, кандидат политических наук

Прончев Геннадий Борисович, кандидат физико-математических наук

Семахин Андрей Михайлович, кандидат технических наук

Сенюшкин Николай Сергеевич, кандидат технических наук

Ткаченко Ирина Георгиевна, кандидат филологических наук

Яхина Асия Сергеевна, кандидат технических наук

*На обложке изображен Сеймур Роджер Крэй (1925–1996) — американский инженер в области вычислительной техники, отец легендарных суперкомпьютеров и основатель компании Cray Computer Corporation.*

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются. За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна. Материалы публикуются в авторской редакции.

АДРЕС РЕДАКЦИИ:

420126, г. Казань, ул. Амирхана, 10а, а/я 231. E-mail: [info@moluch.ru](mailto:info@moluch.ru); <http://www.moluch.ru/>.

**Учредитель и издатель:** ООО «Издательство Молодой ученый»

Тираж 1000 экз.

Отпечатано в типографии издательства «Молодой ученый», г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 4

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

**Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-38059 от 11 ноября 2009 г.**

Журнал входит в систему РИНЦ (Российский индекс научного цитирования) на платформе elibrary.ru.

Журнал включен в международный каталог периодических изданий «Ulrich's Periodicals Directory».

**Ответственные редакторы:**

Кайнова Галина Анатольевна

Осянина Екатерина Игоревна

**Международный редакционный совет:**

Айрян Заруи Геворковна, кандидат филологических наук, доцент (Армения)

Арошидзе Паата Леонидович, доктор экономических наук, ассоциированный профессор (Грузия)

Атаев Загир Вагитович, кандидат географических наук, профессор (Россия)

Борисов Вячеслав Викторович, доктор педагогических наук, профессор (Украина)

Велковска Гена Цветкова, доктор экономических наук, доцент (Болгария)

Гайич Тамара, доктор экономических наук (Сербия)

Данатаров Агахан, кандидат технических наук (Туркменистан)

Данилов Александр Максимович, доктор технических наук, профессор (Россия)

Досманбетова Зейнегуль Рамазановна, доктор философии (PhD) по филологическим наукам (Казахстан)

Ешиев Абдыракман Молдоалиевич, доктор медицинских наук, доцент, зав. отделением (Кыргызстан)

Игисинов Нурбек Сагинбекович, доктор медицинских наук, профессор (Казахстан)

Кадыров Кутлуг-Бек Бекмуратович, кандидат педагогических наук, заместитель директора (Узбекистан)

Кайгородов Иван Борисович, кандидат физико-математических наук (Бразилия)

Каленский Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор (Россия)

Козырева Ольга Анатольевна, кандидат педагогических наук, доцент (Россия)

Лю Цзюань, доктор филологических наук, профессор (Китай)

Малес Людмила Владимировна, доктор социологических наук, доцент (Украина)

Нагервадзе Марина Алиевна, доктор биологических наук, профессор (Грузия)

Нурмамедли Фазиль Алигусейн оглы, кандидат геолого-минералогических наук (Азербайджан)

Прокопьев Николай Яковлевич, доктор медицинских наук, профессор (Россия)

Прокофьева Марина Анатольевна, кандидат педагогических наук, доцент (Казахстан)

Ребезов Максим Борисович, доктор сельскохозяйственных наук, профессор (Россия)

Сорока Юлия Георгиевна, доктор социологических наук, доцент (Украина)

Узаков Гулом Норбоевич, кандидат технических наук, доцент (Узбекистан)

Хоналиев Назарали Хоналиевич, доктор экономических наук, старший научный сотрудник (Таджикистан)

Хоссейни Амир, доктор филологических наук (Иран)

Шарипов Аскар Калиевич, доктор экономических наук, доцент (Казахстан)

**Художник:** Евгений Шишков

**Верстка:** Павел Бурьянов

## СОДЕРЖАНИЕ

<p><b>Матвеева Л. Ю.</b> Из истории создания синтетического каучука .... 1</p> <p><b>Дзема Д. В., Найден С. В., Емельянов Г. А., Карцова Л. А.</b> Синтез и газохроматографическая оценка аналитических возможностей сульфамидных фторсодержащих полимеров ..... 3</p> <p><b>Дидиченко А. П., Елфимов П. В., Аветисян А. Р., Попов С. В., Юленец Ю. П., Елфимов В. В.</b> Гамма излучение, инициируемое при работе теплогенератора на основе роторно-дискового аппарата с клино-ременным приводом.....7</p> <p><b>Зарева А. В., Матвеева Л. Ю.</b> Получение и свойства теплоизоляционных материалов с пониженной горючестью на основе эластомеров для защиты электрической техники..... 11</p> <p><b>Зозуля Е. А., Есин А. Н., Суздальцева Е. С., Журавлев М. В., Губанов В. А.</b> Синтез наноразмерных водных дисперсий политетрафторэтилена и изучение возможности их применения в качестве наполнителя для перфторкаучуков .....15</p> <p><b>Крайник И. И., Родионова Е. Ю., Дмитриева И. Б.</b> Исследование электроповерхностных свойств водных дисперсий гемоглобина ..... 20</p> <p><b>Найден С. В., Власов С. В., Дзема Д. В., Меньшиков И. Н., Емельянов Г. А.</b> Применение метода лазерной абляции для определения содержания хлора в хлоркаучуках методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС).....24</p>	<p><b>Новикова Е. С., Бодрова В. С., Васильев В. А.</b> Кинетические закономерности полимеризации изопрена под влиянием каталитической системы на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима..... 27</p> <p><b>Попов С. В., Дальгрэн И. В., Елфимова И. А., Елфимов П. В., Дидиченко А. П., Елфимов В. В., Аветисян А. Р.</b> Превосходство некоторой отечественной продукции из полиуретана перед зарубежными аналогами .....34</p> <p><b>Родин В. М., Емельянов Г. А., Ловчиков В. А.</b> Стохастическое представление радикального роста цепи с учетом ее инициирования и обрыва.....36</p> <p><b>Румянцева А. В., Клочков В. И., Курлянд С. К., Хвостик Г. М.</b> Структура и свойства резин на основе органических окисей .....39</p> <p><b>Фортунов Д. С., Цыпкина И. М., Блохина Е. Г., Зарева А. В., Ткаченко Г. Т.</b> Практический опыт использования вискозиметра Муни MV-2000 фирмы «Альфа Технолоджис» для оценки свойств эластомеров. Анализ и перспективы .....45</p> <p><b>Чернявский Г. Г., Баранец И. В., Пурцеладзе В. И., Емельянов Г. А.</b> Смесевые композиции на основе низкомолекулярных фтор(со)полимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом и определение физико-механических свойств их вулканизатов.....48</p> <p><b>Шумилов Ф. А., Ибатуллина А. Х.</b> Исследование модификаций объемной структуры и поверхности наноалмазов .....52</p>
---	---

## Из истории создания синтетического каучука

Матвеева Лариса Юрьевна, ученый секретарь ФГУП «НИИСК», доктор технических наук, профессор  
«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева»  
(ФГУП «НИИСК») (г. Санкт-Петербург)

Сначала каучук был только природным — высокомолекулярный углеводород ( $C_5H_8$ )<sub>n</sub>, цис-полимер изопрена, который содержится в млечном соке (латексе) растений гевеи, кок-сагыза (многолетнего травянистого растения рода одуванчиков) и других каучуконосных растений. Впервые образцы каучука, а также изделия из него, взятые у туземцев, доставил из Южной Америки (Эквадора) во Францию почетный член Петербургской Академии наук Шарль Мари де ла Кондамин в 1735 г. Сразу после этого события одновременно в нескольких странах ученые и исследователи начали работать с этим природным материалом. Постепенно ученые сами научились выделять каучук, растворять и перерабатывать его.

В 1823 г. английский фабрикант из Глазго Карл Макинтош организовал производство непромокаемых тканей для изготовления плащей, накидок и т.д., пропитывая обычные ткани раствором каучука.

В 1832 г. Людвиг Гудер и Гудир независимо друг от друга получили не липкую, прочную и упругую резину путём нагревания смеси каучука с серой. Это химическое открытие вызвало переворот в технике и послужило мощным толчком к развитию массового производства резиновых изделий.

С этого времени натуральный каучук находил все более широкое применение. Однако его стоимость была довольно высока. Цена одной шины для легкового автомобиля составляла около 50 долларов, а большого автомобиля — более 100. К тому же качество натурального каучука было нестандартным.

В промышленных масштабах натуральный каучук до сих пор производится в Индонезии, Малайзии, Вьетнаме и Таиланде. Более 60 % добываемого в настоящее время натурального каучука используется для изготовления автомобильных шин.

Учеными разных стран были предприняты попытки заменить натуральный каучук синтетическим продуктом. В 1826 г. английский ученый Майкл Фарадей указал на углеводородную природу каучука.

В 1860 г. Вильямс выделил из каучука низкомолекулярный продукт  $C_5H_8$ , который назвал изопреном, и установил его способность к полимеризации с образованием эластичного твердого вещества.

В 1884 г. Тильден получил изопрен из скипидара и обнаружил, что для получения синтетического каучука может быть использована склонность изопрена к наращиванию цепи.

Целым рядом ученых: Бушарду во Франции, Тильдену в Англии, Валлаху в Германии — удалось путем нагревания изопрена получить каучукоподобные продукты. Ряд научных работ и открытий, имеющих прямое отношение к проблеме получения синтетического каучука, принадлежит выдающимся русским химикам А. М. Бутлерову, А. М. Зайцеву, В. В. Марковникову.

Предпосылками создания синтетического каучука в 1885—1888 гг. можно считать работы русского химика И. Л. Кондакова, который получил изопрен путем отщепления хлористого водорода от непредельного монохлорида и описал его строение, а также осуществил самопроизвольную полимеризацию 2,3-диметилбутадиена. Но до Кондакова И.Л. в 1863 г дивинил из сивушного масла был получен французским химиком Е. Кавенту.

Новую страницу в области синтеза дивинила открыл также русский химик — В. Н. Ипатьев в 1903 году, он осуществил синтез дивинила из этилового спирта. Честь первого промышленного способа синтеза синтетического каучука по праву принадлежит российским учёным — А. М. Бутлерову, А. Е. Фаворскому и их ученикам, и, в первую очередь, С.В. Лебедеву.

Лебедев Сергей Васильевич родился 13 (25) июля 1874г. в Люблине (Польша) в семье священника. Гимназическое образование получил в Варшаве, где увлёкся химией. В 1895 году он поступил на естественное отделение физико-математического факультета Петербургского университета. В 1897—1899 годах под руководством профессора, будущего академика А. Е. Фаворского Лебедев С.В. выполнил дипломную работу на тему «Исследование трихлорметил-о-метоксифенилкарбинола», а в 1899 году за участие в студенческих волнениях Лебедев был арестован и почти на год выслан из столицы. Тем не менее, в 1900 году Лебедев С.В. с отличием окончил Петербургский университет.

Не имея возможности остаться в университете для продолжения научной работы, Лебедев был вынужден работать лаборантом на мыловаренном заводе А. М. Жукова. Затем он перешёл на работу в Комиссию по исследованию рельсовой стали при Институте инженеров путей сообщения, разработки которой были в 1907 году удостоены золотой медали на Международной железнодорожной выставке в Милане. В 1902 году Лебедев, продолжая работать в Комиссии по исследованию рельсовой стали, получил должность лаборанта отделения технической и аналитической химии Петербургского университета. Его научная работа была прервана в 1904 году моби-

лизацией на военную службу, но после окончания службы он продолжил заниматься химической наукой под руководством А. Е. Фаворского.

В 1909 г. на заседании отделения химии Русского физико-химического общества с докладом выступил молодой ученый — Сергей Васильевич Лебедев. Никому в то время не известный ученик А.Е. Фаворского впервые представил научной общественности каучукоподобный полимер дивинила — бутадиев, аналог изопрена. Дивинил оказался более доступным продуктом, чем изопрен. Именно на базе этого полимера и возникла впоследствии крупная промышленность синтетического каучука.

В декабре 1911 г. на одном из заседаний II Менделеевского съезда И. И. Остромысленский выступил с докладом о новом способе получения дивинила из спирта. В 1913 — 1915 гг. к этим работам были привлечены Б. В. Бызов, ученик А. Е. Фаворского, и Ю. С. Залькинд.

Попытки осуществить промышленный способ получения синтетического каучука были предприняты накануне первой мировой войны. Бурно развивающиеся в тот период времени автомобильная, авиационная и военная промышленности требовали доступный и относительно недорогой материал для массового изготовления шин, покрышек, прорезиненных тканей, резиновых изделий и т.д. В годы первой мировой войны в России на фабрике «Треугольник» была организована лаборатория синтетического каучука.

Следует упомянуть, что во время первой мировой войны в Германии выпускался в промышленных масштабах каучукоподобный полимер — 2,3 диметил-бутадиев-1,3. Но этот метилкаучук был настолько низкого качества, что сразу после окончания войны его производство было прекращено и больше не возобновлялось. В то же время, предложенный Лебедевым С.В. полибутадиевый каучук и в настоящее время является во всем мире одним из важнейших промышленных каучуков.

В 1926 году Высший совет народного хозяйства СССР объявляет Международный конкурс на разработку промышленного получения синтетического каучука. Кроме описания способа, требовалось представить два килограмма синтетического каучука и разработанную схему его заводского получения. Сырьё для технологического процесса должно было быть доступным и дешёвым. Полученный каучук должен был не уступать натуральному каучуку по качеству и не быть более дорогим. По итогам конкурса лучшим был признан разработанный в 1926—1927 годах С.В. Лебедевым с группой сотрудников метод получения натрий-бутадиевского каучука из этилового спирта. А уже осенью 1928 года Лебедев С.В. представил в Главхимпром план работ, необходимых для составления проекта опытного завода.

В 1928—1931 гг. Лебедев С.В. исследовал свойства натрий-бутадиевского каучука, нашёл для него активные наполнители и предложил рецептуру резиновых изделий из синтетического каучука.

В 1930 г. в Ленинграде был построен Опытный завод, на котором в 1931 году был получен первый блок синтети-

ческого каучука весом 260 килограммов. Таким образом, 15 февраля 1931 г. на опытном заводе в Ленинграде была получена первая крупная партия синтетического каучука по методу С. В. Лебедева. Этот день по праву считается днем рождения промышленности синтетического каучука не только в России, но и во всем мире.

Также, 30 апреля 1931 г. на опытном заводе «Резино-объединение» была получена первая партия искусственного каучука из нефти весом 500 кг по способу Б. В. Бызова. Таким образом, в начале 1931 г. советские ученые, инженеры и рабочие осуществили в заводском масштабе синтез каучука, как из спирта, так и из нефти. Синтетическим каучуком, имевшим большое промышленное значение, стал полибутадиевый (дивиниловый) каучук, производившийся синтезом по методу Сергея Васильевича Лебедева.

Каучук был получен из этилового спирта, бутадиев с последующей анионной полимеризацией жидкого бутадиев в присутствии натрия. Позднее, в 1932 году в Ярославле был пущен завод «СК-1» работающий на основе этого метода, который и стал самым первым в мире заводом по производству синтетического каучука в промышленных масштабах.

В 1931 году С.В. Лебедев «за особо выдающиеся заслуги по разрешению проблемы получения синтетического каучука» был награждён орденом Ленина. Он один из немногих исследователей, внесших столь значительный вклад в развитие промышленности, в том числе оборонного значения. Научная деятельность учёного получила признание Академии наук СССР.

В 1932 году были введены в эксплуатацию два завода по производству синтетического каучука в г. Ярославле и в г. Воронеже. В 1933 г. был пущен завод в г. Ефремове, а в 1936 г. — в Казани. Сырьём для получения дивинила служил этиловый спирт. Заслуга С.В. Лебедева заключалась и в том, что ему и его сотрудникам удалось разработать промышленный катализатор одностадийного получения дивинила из спирта с хорошим выходом.

После выхода первых советских заводов синтетического каучука на промышленный режим работы Лебедев С.В. скоропостижно скончался: он умер 2 мая 1934 г. от сыпного тифа.

Наряду с крупнотоннажными каучуками на основе полидиенов в настоящее время имеется широкий ассортимент каучуков разнообразного химического строения с широким спектром свойств. По производству стереорегулярного изопренового каучука, наиболее приближающегося по свойствам к натуральному каучуку, Россия занимает первое место в мире.

В 1945 году имя С.В. Лебедева было присвоено Всесоюзному НИИ синтетического каучука, в котором он работал. В настоящее время это ФГУП «НИИСК» имени академика С.В. Лебедева.

За прошедшие годы в ФГУП «НИИСК» учениками школы С.В. Лебедева разработан большой ассортимент специальных каучуков: хлоропреновых, силиконовых,

фторкаучуков. Одновременно с созданием промышленности синтетических каучуков были налажены работы по изучению структуры, свойств и технологий применения синтетических каучуков.

Российская академия наук с 1995 года присуждает премию имени с. В. Лебедева «За выдающиеся работы в области химии и технологии синтетического каучука и других синтетических полимеров».

Литература:

1. Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Выдающиеся химики мира. — М.: ВШ, 1991. — 656 с.
2. Синтетический каучук/ Под ред. И.В. Гармонова. — Л.: Химия. — 1976. — 752 с.
3. Евстратов В.Ф. Освоение синтетических каучуков в шинной промышленности. /Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. — 1981. — Том XXIV. — №3. — с. 247–252.
4. Кормер В.А., Высоцкий З.З. К 60-летию промышленности СК в СССР и Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука имени академика С.В.Лебедева. / Каучук и резина. — 1991. — № 1. — с. 3–7.

## Синтез и газохроматографическая оценка аналитических возможностей сульфамидных фторсодержащих полимеров

Дзема Дарья Валерьевна, магистрант;

Найден Святослав Владимирович, научный сотрудник;

Емельянов Геннадий Анатольевич, доктор химических наук

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК») (г. Санкт-Петербург),

Карцова Людмила Алексеевна, доктор химических наук

Санкт-Петербургский государственный университет

### Введение

В последние годы отмечается повышенный интерес к использованию полимеров в качестве модификаторов хроматографических и электрофоретических систем, так как это позволяет существенно расширить аналитические возможности этих методов [1–3].

В [4] установлены возможности использования сверхразветвленных полимеров (СРП) на основе полиэтиленimina с терминальными олигосахаридными группами как модификаторов хроматографических (ВЭТСХ) и электрофоретических (КЭ) систем. Показана перспективность применения их при концентрировании аминокислот и витаминов в процессе пробоподготовки и анализа и создании динамического покрытия стенок кварцевого капилляра при электрофоретическом анализе основных аналитов (белки: альбумин, миоглобин, инсулин).

Актуальность использования фторированных полимеров в методах разделения обусловлена их высокой инертностью и термостойкостью. Однако, высокая гидро- и олеофобность таких соединений значительно ограничивает их перспективы в данном направлении. Модификация фторполимеров путем введения различных ионогенных функциональных групп могла бы решить эту проблему. В [5] проведен синтез двух сополимеров: этилена и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (ФС-141), этилена и перфтор(3,6-диокса-4-метил-8-нонен)сульфонилфторида (АЭФС-101) (рис. 1).

Полученные сополимеры не растворялись в водно-органических фазах и для преодоления этой проблемы действием тетраэтоксисилана и триэтиламина проведены полимераналогичные превращения фторсульфонильных групп в сульфонатные (рис. 2).

Проверены были также аналитические возможности полученных полимеров методами ГЖХ и ВЭТСХ при ана-



Рис. 1. Структурные формулы перфторированных мономеров:  
а) ФС-141 (перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторид);  
б) АЭФС-101 (перфтор(3,6-диокса-4-метил-8-нонен)сульфонилфтор)

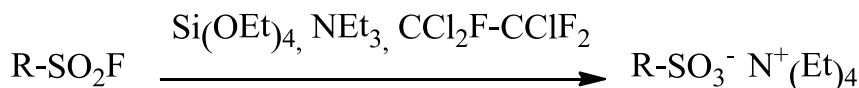


Рис. 2. Схема проведения полимераналогичных превращений терминальных сульфонилфторидных групп в сульфонатные

лизе витаминов, аминокислот и фторосодержащих органических соединений.

Целью данной работы является получение низкомолекулярных фторполимеров с сульфамидными терминальными группами и сравнение их аналитических характеристик с аналогичными полимерами, но с сульфонатными группами и с СРП на основе полиэтиленimina.

### Экспериментальная часть

Оборудование: газовый хроматограф Clarus 500 (Perkin-Elmer); ЯМР-спектрометр «BrukerSpectrospin» АМ-500.

#### Синтез сополимера АЭФС-101 СФ

В стальной термостатируемый реактор объемом 500 мл, снабженный манометром и механической мешалкой, помещали 30 г (0,08 моль) мономера, который предварительно подвергали дегазации пропуская аргона в течение 1ч. Затем реактор охлаждали до 30°C и вносили 0,015 м раствор инициатора (бис(2-трифторметил-3-оксаперфторгексаноил) пероксида) в хладоне-113 (280 мл). Через 24 ч непрореагировавший мономер и растворитель отгоняли при температуре 60°C и давлении 10 мм. рт. ст. (178°C при нормальном давлении).

Получено 6,39 г сополимера АЭФС-101 ФС, который был охарактеризован спектрами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ , на основании которых была также оценена среднечисленная молекулярная масса (ММ) сополимера ~1500 кДа. По результатам данных гель-хроматографии выделялись три основные фракции с ММ ~ 3000, 1500, 750 Да, что позволило сделать вывод о получении продукта с ММ 1500 Да, сдвоенного с ММ 3000 Да и наличии низкомолекулярных фракций 750 кДа. Методом термогравиметрического ана-

лиза (ТГА) была определена начальная температура разложения продукта (230°C).

Далее была проведена отгонка низкомолекулярных фракций (750, 1500 Да) при  $t = 200^\circ\text{C}$  на бане Вуда при давлении 5 мм.рт.ст. По результатам гель-хроматографии заметно исчезновение пика, соответствующего продукту с ММ порядка 713 и 1500 кДа (рис. 3).

#### Полимераналогичные превращения

1,24 г полимера помещали в открытую стеклянную ампулу объемом 2 мл, которую затем помещали в реактор и подавали избыток предварительно высушенного над твердым гидроксидом калия газообразного аммиака (0,7МПа). Реакция проходила при комнатной температуре. Через 24 ч реактор вскрывали. Продукт реакции держали под вакуумом для удаления остатков аммиака. Получено 1,12 г сополимера АЭФС-101 СА. Данное вещество охарактеризовано спектрами ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ . По исчезновению сигнала фторсульфонильной группы (+48 м.д.), смещению сигнала F из  $\text{CF}_2$  группы, находящейся рядом с сульфамидной (с -111 на -116 м.д.) и появлению сигналов амидных протонов в спектре ПМР (+4,2 м.д.) сделано заключение, что конверсия концевых групп полимера прошла полностью.

#### Газохроматографическое определение органических соединений

Приготовление насадочной колоноки на основе фторсодержащего полимера проводили следующим образом: к 3,29 г хроматона N (0,125-0,150 мм) добавляли 0,464 г полимера (14% масс.), растворенного в ацетоне, и при интенсивном перемешивании выпаривали растворитель на электрической плитке. Затем высушивание продол-

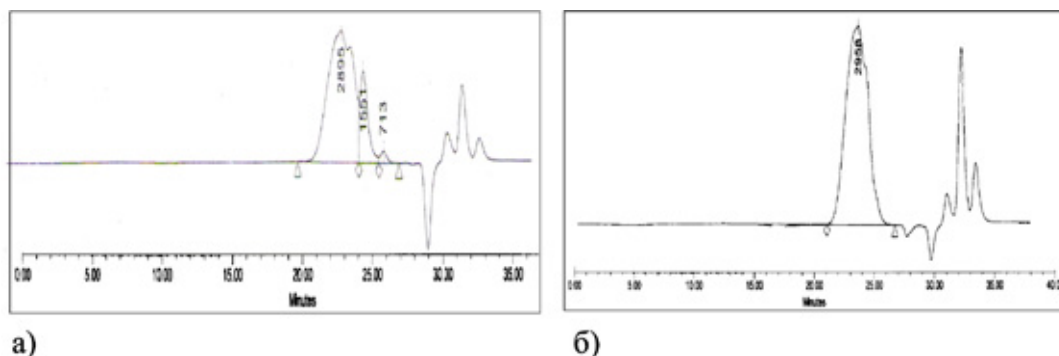


Рис. 3. Хроматограммы образцов: а) до очистки продукта от низкомолекулярных фракций; б) после очистки



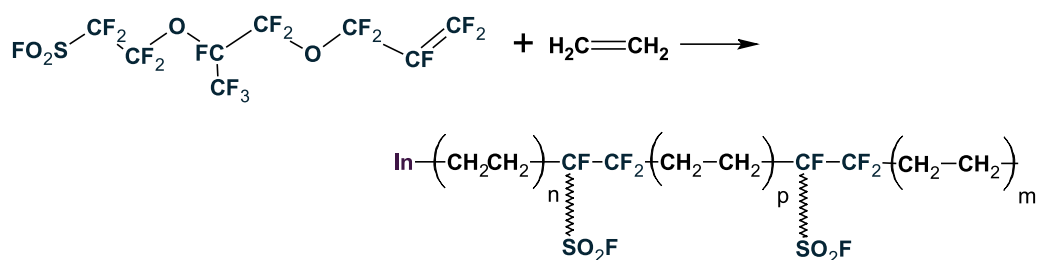


Рис. 4. Схема реакции получения сополимера этилена и АЭФС-101

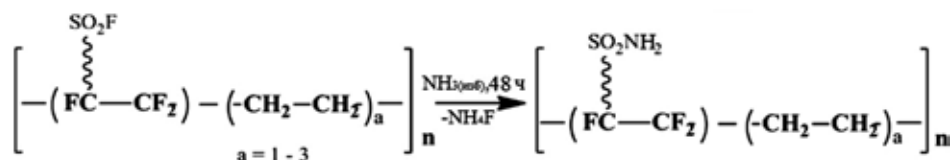


Рис. 5. Схема перевода терминальных сульфамидных групп в сульфамидные

жали еще 2 ч при 80 °С и давлении 10 мм рт. ст. Подготовленным сорбентом заполняли стальную колонку (1,82 м х 0,25 мм). Перед использованием колонку выдерживали в термостате хроматографа 16 ч при температуре 150 °С.

Константы Мак-Рейнольдса и индексы удерживания Ковача для органических соединений различных классов определяли при температуре термостата колонки 120 °С, испарителя 150 °С, расходе газа-носителя гелия 20 мл/мин; детектор — катарометр (150 °С) [6].

### Обсуждение результатов

Использование полимерных модификаторов в методах разделения позволяет улучшить эффективность и селективность разделения смесей анализов в составе сложных матриц. Полученные в [5] результаты с использованием СРП и сополимеров этилена и АЭФС-101 СК и ФС-141

СК в условиях капиллярного электрофореза (КЭ) и высокоэффективной тонкослойной хроматографии позволяют предположить, что полученные полимеры с сульфамидными терминальными группами будут аналогично СРП модифицировать стенки кварцевого капилляра, влияя на электроосмотический поток и позволяя с высокой эффективностью определять аналиты, сильно сорбирующиеся на стенках капилляра (белки, основные аналиты). Также они могут взаимодействовать с нейтральными гидрофобными аналитами, выступая в качестве псевдостационарных фаз (алогично ПАВ), обеспечивая возможность их разделения с высокой селективностью.

В работе проведен синтез и фракционирование сополимеров этилена и перфторированного аллилового эфира АЭФС-101, а также осуществлен перевод сульфониловых групп в сульфамидные и получен новый фторированный полимер с терминальными сульфамидными группами (рис. 4, 5).

Таблица 1. Значения индексов удерживания Ковача органических соединений на фторсодержащих стационарных фазах и сквалане

Соединение	T кип., °С	Сквалан	АЭ ФС-101СФ (-SO <sub>2</sub> F)	АЭ ФС-101СК (-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> N(Et) <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	АЭФС-101СА (-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )
Бензол	80	650	710	1010	870
Гексафторбензол	81	580	870	990	910
Изопропанол	82	480	750	1080	1110
Бутанол-2	100	560	830	1160	1210
Дипропиловый эфир	90	690	700	710	1040
Этилацетат	77	590	705	1000	1210
Диоксан	101	650	810	1170	1460
Нитрометан	101	460	760	1270	1120
Бутанон	80	510	800	1080	1270

Таблица 2. Значения констант Мак-Рейнольдса на фторсодержащих стационарных фазах

Соединение	АЭ ФС-101СФ (-SO <sub>2</sub> F)	АЭФС-101СА (-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )	АЭ ФС-101СК (-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> N(Et) <sub>4</sub> <sup>+</sup> )
Бензол	60	220	360
Бутанол	270	650	630
Нитрометан	300	670	810
Бутанон-2	282	740	545
Пиридин	-	850	653
Бензол	60	220	360

Низкомолекулярный сополимер АЭ ФС-101СА был синтезирован впервые. Для дальнейшего планируемого выявления возможностей его использования в качестве модификатора элюентов и буферных электролитов в условиях жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза (КЭ) предварительно поставлена серия специальных газохроматографических экспериментов, в которых полимер выступал в роли неподвижных фаз. Такая газохроматографическая оценка позволяет определить относительную полярность стационарной фазы на основе фторполимера и установить основные возможные типы его взаимодействий с органическими соединениями. Выбран ряд тестовых веществ различной природы: простые и сложные эфиры, спирты, нитросоединения, амины, хлорсодержащие соединения. Определены индексы удерживания (ИУ) этих веществ на стационарной фазе с АЭФС-101 СА и рассчитаны константы Мак-Рейнольдса. В табл. 1 представлены значения температур кипения анализов и ИУ в сравнении таковыми на типичной неполярной фазе сквалана, и на сополимерах алилиловых эфиров и этилена с сульфонильфторидными и сульфонатными концевыми группами [5].

Неподвижная фаза АЭ ФС-101СФ (сульфонильфторидные терминальные группы) обладает выраженным сродством к фторсодержащим соединениям: разность индексов удерживания гексафторбензола и бензола со-

ставила 160 единиц, что важно для газохроматографического анализа смесей фторированных органических соединений [5]. Подобное сродство для сульфокислотных и сульфамидных фаз утрачивается, что связано с существенным увеличением их полярности.

При этом в случае фаз с сульфамидными терминальными группами наблюдается повышенное сродство к эфирам, спиртам и кетонам, что обусловлено участием водородных связей с протонами сульфамидной группы.

На основании вычисленных констант Мак-Рейнольдса (табл.2) для реперных соединений было установлено, что полученные фазы с сульфамидными группами являются промежуточными по полярности между аналогичными с сульфонильфторидными и сульфонатными терминальными группами, а также склонны к образованию водородных связей, диполь-дипольных и донорно-акцепторных взаимодействий с молекулами разделяемых анализов.

Таким образом, в данной работе проведены синтез и фракционирование сополимеров этилена и перфторированного алилилового эфира АЭФС-101, также осуществлен перевод сульфонильфторидных групп в сульфамидные. Методом газожидкостной хроматографии отмечена высокая полярность полученного полимера и высокое сродство его к гидроксилсодержащим соединениям и простым эфирам.

#### Литература:

- Berzelius, J.J. Annual Report of Advances in Physics and Chemistry. 1847. — P. 26.
- Chong-Qi Shou, Chang-Li Zhou, Chun-Bin Zhao, Zhi-Liang Zhang, Guan-Bin Li, Li-Ren Chen. Preparation and evaluation of non-bonded hyperbranched polymer-coated columns for capillary electrophoresis. *Talanta* 63 (2004) — P.887–891.
- Kuzdzal S.A., Monning C.A., Newkome G.R., Moorefield C.N. Dendrimer Electrokinetic Capillary Chromatography: Unimolecular Micellar Behavior of Carboxylic Acid terminated cascade Macromolecules// *J.Chem.Soc.Chem. Commun.* 1994. — P.2139.
- Карцова Л.А., Дзема Д.В. Сверхразветвленные полимеры — модификаторы хроматографических (ВЭТСХ) и электрофоретических (КЭ) систем. Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. — Т.13, №5. — с. 704–711.
- Найден, с. В., Карцова Л. А., Дзема Д. В., Емельянов Г. А. Выявление возможностей применения высокофторированных полимеров в качестве модификаторов элюента в тонкослойной хроматографии. Бутлеровские сообщения. — 2013. — Т.35, №9. — с. 109–115.
- Столяров, Б.В. Практическая газовая и жидкостная хроматография / Столяров Б.В., Савинов И.В., Витенберг И.Г., Карцова Л.А., Зенкевич И.Г., Калмыновский В.И., Каламбет Ю.А. — СПб.: Издательство С.-Петербургского ун-та. — 2002. — 616 С.

## Гамма излучение, инициируемое при работе теплогенератора на основе роторно-дискового аппарата с клино-ременным приводом

Дидиченко Артём Павлович, научный сотрудник;

Елфимов Павел Владимирович, старший научный сотрудник;

Аветисян Армен Рудикович, инженер;

Попов Сергей Владимирович, аспирант, научный сотрудник;

Елфимов Владимир Владимирович, кандидат химических наук, заведующий лабораторией

Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В.Лебедева» (ФГУП «НИИСК»),

Юленец Юрий Павлович, ведущий научный сотрудник, д-р технических наук, профессор

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет, г. Санкт-Петербург)

*Исследовано влияние высокоэнергетических сдвиговых напряжений, развиваемых в роторно-дисковых аппаратах (РДА), на свойства технологических жидкостей, используемых в процессе синтеза каучуков. Эффективная конструкция аппарата позволяет с высоким КПД производить эффективное смешение, активацию и нагрев технологических жидкостей.*

Как известно, гамма излучение возникает в результате нескольких причин: ядерных превращений, при аннигиляции пары частица—античастица, при прохождении быстрых электронов через вещество, обусловленное торможением последних в кулоновских полях ядер и др.

Исключая такие экзотические процессы для роторно-дискового аппарата (РДА), как ядерные превращения, возможно, стоит допустить наличие таких процессов, как прохождение быстрых электронов через вещество. Ранее нами было показано, что при использовании в качестве рабочего тела воды, в РДА происходит удаление накипи и ржавчины со стенок трубопроводов и другого технологического оборудования. Но откуда берутся быстрые электроны в РДА? Напомним конструкцию теплогенератора на базе РДА, подробно рассмотренную нами в работе, и интегральную рабочую схему (рис. 1.).

В РДА с двумя дисками на валу имеются 3 камеры, 3 зоны. Вода (или другая технологическая жидкость), поступая в зону 1 через отверстие, расположенное как можно ближе к центральной оси аппарата, достигая вращающегося диска ротора, отбрасывается им к периферии и через узкий зазор между диском ротора и статором и поступает во вторую камеру.

Во второй камере вода (жидкость) уже не имеет возможности «упасть» на вал ротора удерживаемая в периферийной зоне аппарата центробежной силой. Находясь между двумя вращающимися дисками ротора, вода образует своеобразный «чулок», прилегающий к цилиндрической поверхности статора.

Если в первой камере фиксируемое давление составляет 0,4 атм., то во второй камере — 0,135 атм.

В третьей камере регистрируемое давление — 4-4,5 атм. Изменение показателей давления зависит от расхода воды в аппарате.

Возникает вопрос: как такое может быть, чтобы вода передвигалась (перемещалась) через камеры из зоны с меньшим давлением в зону с большим давлением? Дело

в том, что «чулок» жидкости с одной стороны — жесткий, как металлическая труба, (т.к. вода, как известно, несжимаема), с другой стороны — гибкий и непрерывный (осуществляется непрерывность потока жидкости). Эти две составляющие и обеспечивают одновременно и вакуум в 1 и 2 камерах, и давление (4,5 атм.) в третьей камере.

Таким образом, имея первоначальное намерение создать РДА, который был предназначен для нагрева воды и технологических жидкостей, у нас по сути получился одновременно электро-генератор Ван де Граафа (рис. 3) и генератор Фарадея (рис. 4).

Генератор Ван де Графа представляет собой генератор высокого напряжения, принцип действия которого основан на электризации движущейся диэлектрической ленты. Первый такой генератор был разработан физиком американским Робертом Ван де Граафом. Таким образом, принцип действия нашего генератора заключается в переносе электрического заряда диэлектриком — ремнем между шкивами РДА и электродвигателя.

В работе нами было установлено, что РДА, будучи включен последовательно с тестером (анализатор тока и напряжения) в электрическую цепь: клемма на корпусе теплогенератора—тестер—нуль-клемма (заземление) — начинает менять свой электрический потенциал. На рис. 5 показана характерная кривая изменения потенциала (напряжения) во времени.

В процессе эксплуатации установки наблюдается следующее: помимо того, что вещество испытывает трибодеструкцию, происходит насыщение воды (или другой рабочей жидкости) потоком свободных электронов ( $\bar{e}$ ), которые, соответственно, вступают в реакцию гидратации. Теплота гидратации электронов составляет — 157 кДж/моль.

Гамма-излучение было нами зарегистрировано с помощью соответствующего прибора: Дозиметра-радиометра МКС-15Д «Снегирь».

Показания приборов, обозначенных на схеме 6, представлены в таблице 1.

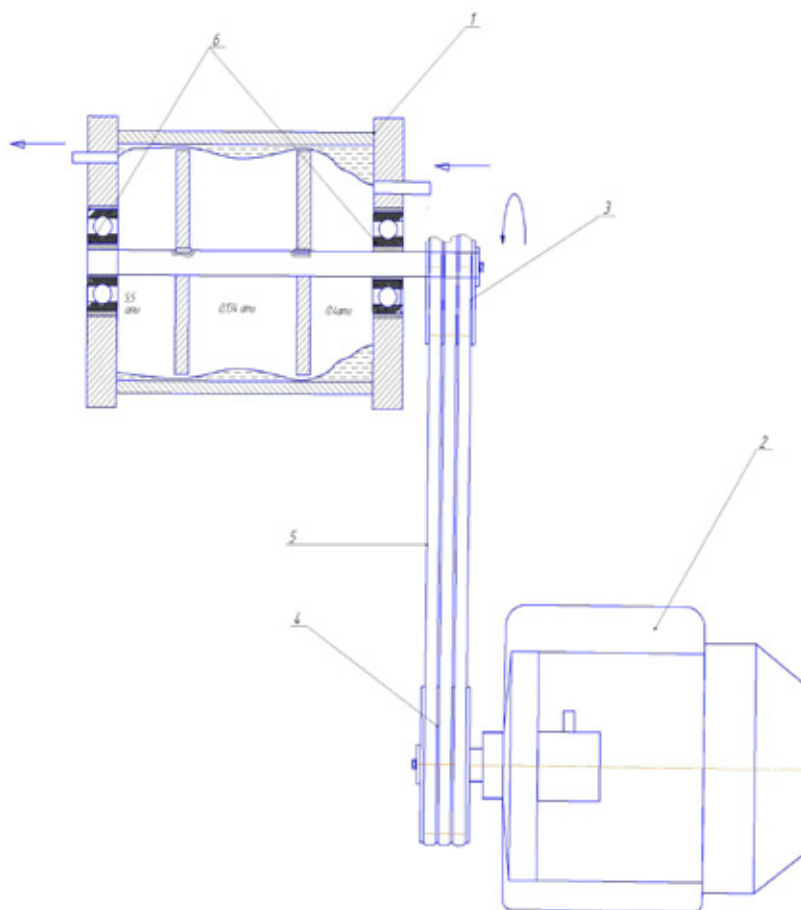


Рис. 1. Схема РДА

1. Корпус РДА
2. Электродвигатель
3. Шкив РДА
4. Шкив электродвигателя
5. Поликлиновой ремень
6. Торцевые уплотнения

*Параметры РДА:*

Диаметр ротора — 100 мм;  
 Частота вращения электродвигателя — 3000 об/мин;  
 Частота вращения ротора РДА — 10200 об/мин;  
 Соотношение шкивов — 3,3:1;  
 Линейная скорость на периферии ротора — 70 м/сек;  
 Поликлиновой ремень длиной 70 см и шириной 3 см.

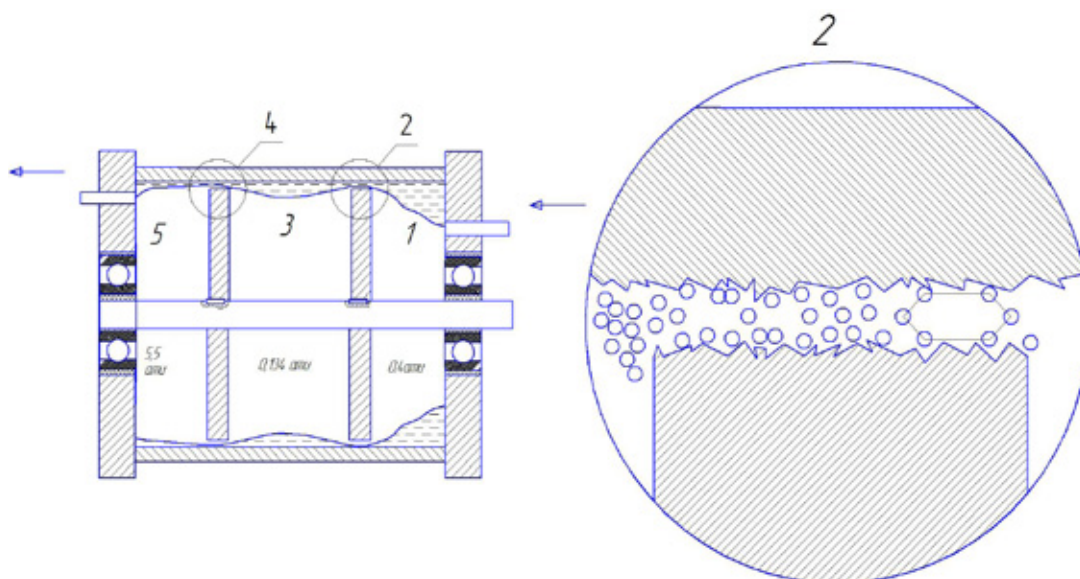


Рис. 2. Схема движения фрагментов вещества в центральной камере РДА

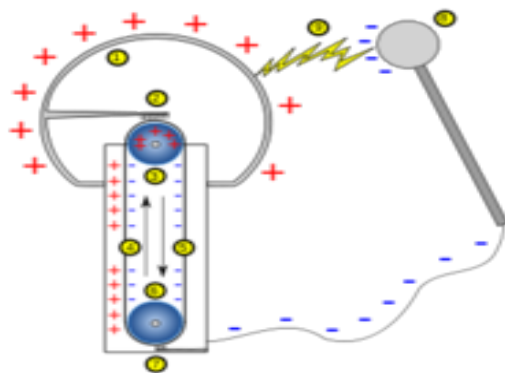


Рис. 3. Генератор Ван де Граафа

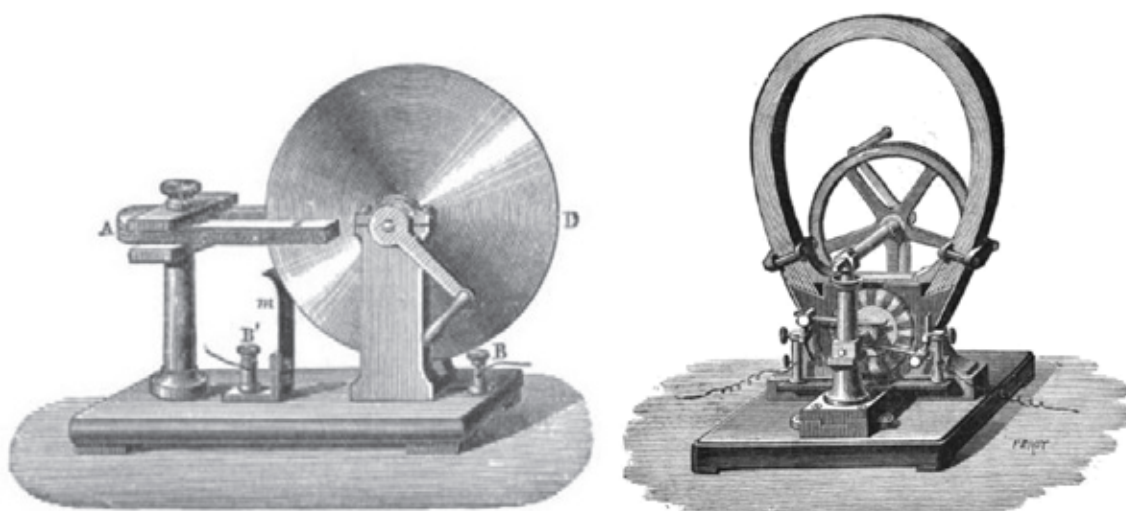


Рис. 4. Генераторы Фарадея

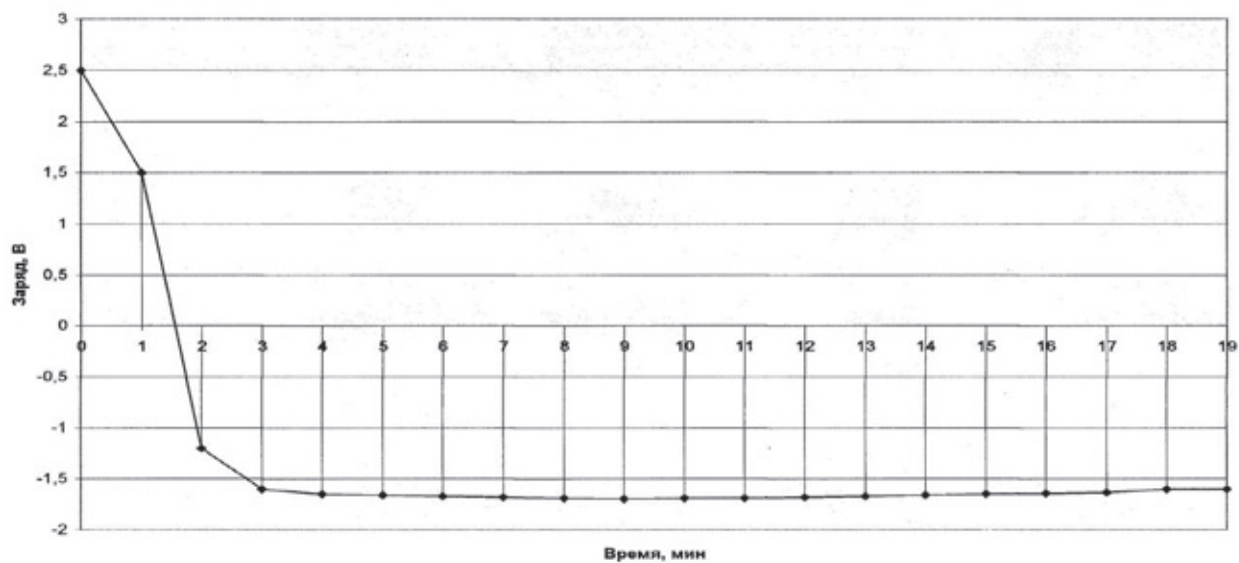


Рис. 5. Зависимость величины заряда от времени

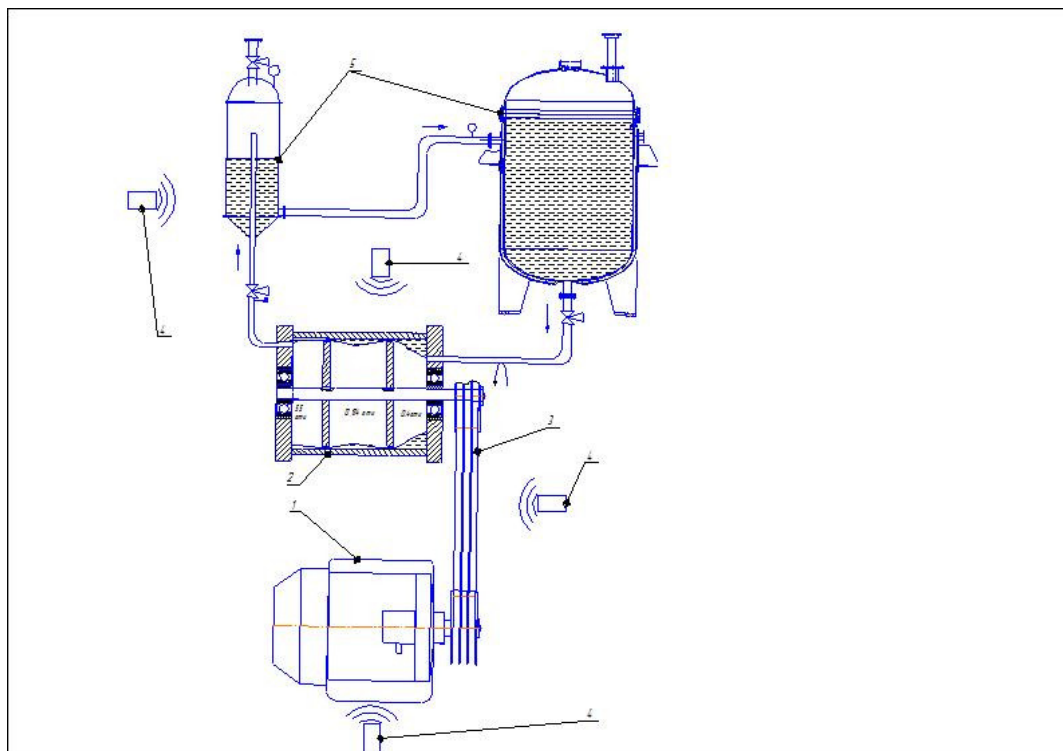


Рис. 6. Схематическое расположение приборов в установке

Таблица 1. Показания дозиметра-радиометра МКС-15Д «Снегирь»

Предмет измерения	Показания прибора, мкЗв/ч
Общий радиационный фон окружающей среды	0,18
Кавитатор, режим «выкл.»	0,16
Кавитатор, режим «вкл.»	0,26
Рабочая жидкость на выходе	0,18

*Примечание:* погрешность измерений прибора дозиметра-радиометра МКС-15Д составляет  $\pm 10\%$ . Допустимый радиационный фон до 0,25 мкЗв /ч.

## Выводы

Гамма излучение, регистрируемое в РДА, вероятно, является следствием эмиссии в систему быстрых элек-

тронов, вырабатываемых интегрированными генераторами Ван-де-Граафа и Фарадея в схему установки.

Радиоактивность рабочей жидкости на выходе находится в пределах допустимого радиационного фона.

## Литература:

1. Гамма-излучение /Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия. — 1984. — с. 108.
2. Теплогенерирующие процессы в роторно-пульсационных аппаратах./Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) №8(34)/2010. — СПб. — с. 97.
3. Электростатический генератор /Физический энциклопедический словарь. — М.: Советская энциклопедия, 1984. — с. 894.
4. Электромагнитная индукция /Физический энциклопедический словарь. — М.: Советская энциклопедия. — 1984. — с. 872.
5. Елфимов В.В., П.В. Елфимов П.В., Аветисян А.Р. Высокоэффективные активаторы технологических жидкостей на базе роторно-дисковых аппаратов. Их применение в технологических процессах синтеза каучуков и других полимерных материалов./ В сб. докл. VIII Международной конференции «Инновационные нефтехимические технологии — 2012», 09–12 октября 2012 г., г. Нижнекамск.

## Получение и свойства теплоизоляционных материалов с пониженной горючестью на основе эластомеров для защиты электрической техники

Зарева Анна Викторовна, аспирант;

Матвеева Лариса Юрьевна, доктор технических наук, профессор

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК») (г. Санкт-Петербург)

### Введение

Более 20-и лет назад в ФГУП «НИИСК» был разработан способ получения самослипающейся теплозащитной ленты для изоляции электрических проводов жгутов и элементов электрооборудования трубчатого сечения от разрушения при пожаре. Способ основан на использовании композиции, состоящей из антипиренов и силиконовых каучуков, с применением метода радиационной вулканизации и выполненной в виде эластичной ленты.

Стадия радиационной вулканизации при производстве такой ленты осуществима в очень ограниченном пространственном объеме радиационных установок, что исключает возможность крупномасштабного производства материала на предприятиях. Более того, применение метода радиационной вулканизации связано с необходимостью периодической замены источника гамма-излучения, вызванной естественной убылью активности источника вследствие радиоактивного распада. Работы по эксплуатации и замене радиационных источников требуют больших финансовых затрат. К тому же, использование в технологии радиации является негативным фактором с точки зрения охраны труда и безопасности, а также экологической обстановки в черте города.

Данная работа посвящена исследованиям, направленным на поиск новой эластичной полимерной основы матрицы, позволяющей получать самослипающуюся тепло-, огнезащитную ленту с заданными прочностными и деформационными свойствами без использования стадии радиационной вулканизации. Создание нового способа производства изоляционной огне- и теплозащитной ленты, исключающего радиационную опасность, даст возможность упростить технологию, улучшить экологическую ситуацию при ее производстве, обеспечить относительно безопасные условия труда, снизить ее себестоимость и расширить рынок сбыта.

### Выбор интумесцентной смеси

Интумесцентная технология возникла в полимерной науке сравнительно недавно в качестве метода, обеспечивающего защиту органических полимеров от воздействия пламени. Интумесцентные системы останавливают горение полимера на ранней стадии, то есть, на стадии его термического распада, сопровождающегося выделением

горючих газообразных продуктов и углекислого газа, который, собственно и создает огнезащитный барьер [1–3].

В работе нами использована известная интумесцентная смесь антипиренов: аммонийная соль фосфорной кислоты — моноаммоний фосфат, пентаэритрит и меламин, интумесцентная смесь выбрана по литературным данным [4, 5].

Сырьевые материалы:

1. Моноаммонийфосфат (МАФ) с содержанием основного вещества 99,8 %. По технологическим условиям получения МАФ обладает повышенной влажностью, что может иметь негативное влияние на огнезащитную эффективность композиции. Поэтому МАФ предварительно подвергали сушке в вакуумном сушильном шкафу при температуре 135°С. Контроль степени сушки проводили путем взвешивания образцов на аналитических весах. Сушку продолжали до достижения постоянного веса отобранных проб.

2. Пентаэритрит (ПЭР) — 2,2-бис(гидроксиметил)пропан-1,3-диол, представляет собой четырёхатомный спирт формулы  $C(CH_2OH)_4$ , белый кристаллический порошок,  $T_{пл} = 263,5^\circ C$ , мало растворим в воде, содержание основного вещества 98,6 %.

3. Меламин — (1,3,5-триазино-2,4,6-триамин), мало растворимые в воде бесцветные кристаллы,  $T_{пл} = 364^\circ C$ , содержание основного вещества 99,8 %.

Все компоненты смеси антипиренов представляют собой порошкообразные вещества. Из них, МАФ и ПЭР обладают крупнозернистой структурой. Эти компоненты подвергали дополнительному ультразвуковому измельчению до степени дисперсности 1–5 мкм. Перед смешиванием компонентов смеси все ингредиенты предварительно подвергали помолу и высушивали до постоянной массы.

### Выбор состава антипиреновой группы

Оптимальный состав антипиреновой группы (АПГ) выбирали на основании данных по вспучиванию смесей. Смесей готовили путем диспергирования компонентов АПГ в бутилкаучуке в шаровой мельнице. Смесей состояли из 50% масс. сухого каучука и 50% АПГ. Затем из дисперсии на железной подложке отливали образцы пленок толщиной 1,0–1,5 мм. При постепенном нагревании образцов от комнатной температуры до 500°С в термощкафу осуществляли процесс вспучивания и образования пенококса.

Таблица 1. Влияние состава АПГ на коэффициент вспучивания интумесцентных смесей

№ состава % масс.	1	2	3	4	5	6	7	8
МАФ	20	20	40	50	50	60	50	-
ПАФ	-	-	-	-	-	-	-	50
ПЭР	40	30	30	25	20	20	20	20
Меламин	40	30	30	25	20	20	25	25
TiO <sub>2</sub>	-	20	-	-	10	-	5	5
К	2	3	6	12	16	10	17	15

Коэффициент вспучивания **К** определяли как отношение толщины исходного образца к высоте «шапки» пенококса. Полученные данные приведены в таблице 1, из которой следует, что наилучшие показатели по величине вспучивания имеют составы АПГ-5, АПГ-7, АПГ-8, которые и были использованы в качестве интумесцентных наполнителей в дальнейших опытах.

#### Приготовление экспериментальных образцов полимерной композиции

В качестве полимерных основ связующих матриц были испытаны бутилкаучук и хлорированный полиэтилен. Составы рецептур огнезащитных лент представлены в таблицах 2 и 3.

Компоненты смеси вводили в процессе перемешивания последовательно, согласно рецептуре (таблица 2

и 3). Для облегчения процесса смешения нами были использованы пластификаторы — хлорпарафин и лецитин.

Высокая вязкость каучуковых связующих требует повышенной температуры для осуществления эффективного смешения. Однако, в данном случае повышать температуру смешения выше 120°C не следует, так как возможно термическое разложение компонентов антипиреновой группы.

Для обеспечения качественного перемешивания компонентов использовали резиносмеситель Брабендер PLV-151 с Z-образными лопастями и эффективной камерой смешения объемом 75 см<sup>3</sup>. Температура смешения — 80°C. Время смешения, необходимое для равномерного распределения компонентов в смеси, зависит от конкретного состава смеси, выбрано экспериментально. В нашем случае среднее время смешения составляло ~ 30 минут. Режим смешения контролировали с помощью записи

Таблица 2. Рецептuru смеси на основе бутилкаучука

№ п/п	Компоненты	%, масс.
1	БК 1675 (бутилкаучук)	25
2	ИКС (инден-кумароновая смола)	6
3	ХП <sub>ж</sub> (хлорпарафин жидкий)	7
4	ХП <sub>тв.</sub> (хлорпарафин твердый)	4
5	Лецитин	2
6	ЭС-32 (этилсиликат)	1
7	Аэросил	5
8	АПГ*	50

\* Антипиреновая группа: МАФ. ПЭР, меламин

Таблица 3. Рецептuru смеси на основе хлорированного полиэтилена

№ п/п	Компоненты	%, масс.
1	СРЕ 135А (хлорированный полиэтилен)	19,1
2	ХП <sub>ж</sub> (хлорпарафин жидкий)	12,6
3	Лецитин	1,1
4	СКТВ-1	1,9
5	ПИБ (полиизобутилен)	25
6	Аэросил	2,3
7	АПГ*	38

\* Антипиреновая группа: МАФ. ПЭР, меламин



Таблица 4. Физико-механические характеристики, аутогезия и огнестойкость образцов самослипающейся огнезащитной ленты

Полимерная основа композиции	Прочность при растяжении, МПа	Относит. удлинение при разрыве, %	Остаточное удлинение при разрыве, %	Аутогезия	Огнестойкость, мин.
Бутилкаучук	0,4	1600	300	Слабое расслаивание	7,0
Хлорированный полиэтилен	2,9	223	13	Слабое расслаивание	7,5
Известный аналог	0,5	100	-	Отсутствие расслаиванию	5,0

температуры и величины крутящего момента, начиная от времени начала смешения. На пластограмме в момент полной диспергации ингредиентов смеси наблюдается скачок изменения величины крутящего момента, что служило контрольной точкой для определения окончания совмещения компонентов: полимерного связующего и интумесцентной смеси.

Для формирования пленок композицию пропускали через лабораторные вальцы. Физико-механические характеристики материала определяли с использованием разрывной машины марки RMI-5; толщина образцов —  $1,0 \pm 0,2$  мм; для получения образцов в форме «лопаточек» использовали вырубной нож типа А; скорость машины 500 мм/мин; температура испытания — 23 °С.

Аутогезию композиции оценивали визуально по качеству слипания слоев при намотке (слои не должны расслаиваться).

Огнестойкость ленты оценивали по времени достижения температуры образца 195 °С прямым воздействием пламени. Результаты испытаний композиций на огнестойкость и физико-механические характеристики образцов представлены в таблице 4.

По результатам экспериментов (табл. 4) можно сделать вывод, что композиция на основе хлорированного полиэтилена обладает более высокими физико-механическими свойствами, чем композиция на основе бутилкаучука, при этом огнестойкость сохраняется на уровне предъявляемых требований.

Таким образом, для проведения дальнейших работ по совершенствованию состава композиции для огнестойкой самослипающейся ленты предпочтение в качестве полимерной основы было отдано хлорированному полиэтилену, по сравнению с бутилкаучуком.

Недостатком обеих композиций является относительно слабая аутогезия (слипаемость). Поэтому поиск более совершенной эластичной самослипающейся матрицы нами будет продолжен.

На следующем этапе работы нами были изучены 2 типа полимерного связующего: безсиликоновое и на основе силикона.

Опыты по совмещению полимерной основы и антипиренов проводили в резиносмесителе при температуре 70–80 °С. Компоненты вводили последовательно. Отвер-

дитель АГМ-9 предварительно растворяли в жидком хлорпарафине [6]. Провели 2 серии опытов, в которых взяли разное количество отвердителя АГМ-9 — 0,5% и 1% масс. Из полученных композиций на лабораторных вальцах изготавливали пленки, затем определяли физико-механические показатели и аутогезию материала. Результаты представлены в таблице 5.

Как следует из данных таблиц 5 и 6 состав связующего №2 отвечает требуемым характеристикам и позволяет получить огнезащитную ленту с очень высокими физико-механическими характеристиками и хорошей аутогезией. Полученные смеси №2, а также 1С и 2С также являются весьма интересными для дальнейшего исследования и возможности их модификации.

Смесь на основе силиконового связующего изготавливали в резиносмесителе при температуре 90–100 °С. В процессе перемешивания в стиросил порционно добавляли раствор полибутилметакрилата БМК-5Б. Во время этого процесса происходит отгонка растворителя и осуществляется прививка стиросила к бутилметакрилату с образованием силикон-акрилового сополимера [7].

В полученное таким образом полимерное связующее в процессе перемешивания добавляли антипирены. Составы композиций представлены в таблице 7. Результаты испытаний физико-механических характеристик представлены в таблице 8.

Как видно из таблицы 8, пленка, изготовленная на основе силиконового связующего обладает более эластичными свойствами и удовлетворительными физико-механическими характеристиками.

Было визуально замечено также, что эта система обладает очень хорошими аутогезионными свойствами. Для улучшения прочностных свойств составов 1С и 2С в дальнейшем можно будет использовать модифицирующие добавки, увеличивающие прочностные показатели.

Таким образом, из полученных нами на данном этапе работы результатов можно сделать следующие выводы.

### Выводы

1. Разработаны базовые составы полимерной основы самослипающейся тепло-, огнезащитной ленты на основе бутилкаучука и хлорированного полиэтилена с повышен-

Таблица 5. Составы смесей безсиликоновых связующих основы защитной ленты

Компоненты смеси	%, масс.	
	состав № 1	состав № 2
Хлорированный полиэтилен	35	35
Хлорпарафин жидкий	7	7
Эпоксидно-диановая смола (ЭД-20)	8	8
Антипирены (АПГ*)	50	50
АГМ-9 (отвердитель)	0,5	1

Таблица 6. Физико-механические характеристики и аутогезия защитной ленты

Наименование образцов	Модуль при 100% растяжении, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относит. удлинение, %	Остаточ. удлинение, %	Аутогезия
<i>Состав №1</i>					
Исходный	2,4	2,4	335	80	Отсутств. рас- слаивания
После термического старения: 1 сутки, 150 °С	2,1	2,1	370	68	
<i>Состав №2</i>					
Исходный	2,1	2,2	255	38	Отсутств. рас- слаивания
После термического старения: 1 сутки, 150 °С	4,1	4,9	270	28	

Таблица 7. Рецептуры состава смеси на основе силиконового связующего

№ состава	Компоненты	%, масс.
Исходный	Стиросил	30
	БМК-5Б (полибутилметакрилат)	30
	Антипирены (АПГ*)	40
1С	ИКС (инденкумароновая смола)	15
	Винилоксим (катализатор отверждения)	5
2С	АФФС (алкилфенолформальдегидная смола)	15
	Винилоксим	5

Таблица 8. Физико-механические характеристики самослипающейся защитной ленты

№ состава	Модуль при 100% растяжении, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
Исходный	0,7	1,1	220	10
1С	0,8	0,9	365	50
2С	0,7	0,9	400	45

ными физико-механическими и огнезащитными свойствами и достаточной аутогезией.

2. Определены физико-механические, огнезащитные и когезионные свойства, удовлетворяющие основным требованиям, предъявляемым к изоляционным лентам этого типа.

3. Разработаны составы и исследованы характеристики ленты с двумя типами связующего: с использованием силиконового связующего стиросила и без стиросила.

4. Составы, содержащие стиросил, обладают удовлетворительными физико-механическими характеристиками и являются перспективными для дальнейшего исследования.

## Литература:

1. Антонов А.В., Решетников И.С., Халтуринский Н.А. Горение коксообразующих полимерных систем // Успехи химии. — 1999, №7 — с. 633–667.
2. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов. — М.: Знание, 1981. — 61 с.
3. Берлин Ал. Ал. Горение полимеров и полимеры пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — №9. — с. 57–63.
4. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. — М.: Химия, 1980. — 274 с.
5. Олейников К.В., Троценко П.А., Мацицкая А.В., Зыбина О.А., Мнацаканов С.С. Основные компоненты огнезащитных вспучивающихся материалов и их роль в образовании защитных пенококсовых слоев // Химическая промышленность. — 2008. — Т. 85, №1 — с. 49–52.
6. Блох, Г. А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. — Л.: Химия, 1978. — 240 с.
7. Догадкин, Б. А., Донцов А. А., Шершнева В.А. Химия эластомеров, 2 изд., М.: Химия, 1981. — 376 с.

## Синтез наноразмерных водных дисперсий политетрафторэтилена и изучение возможности их применения в качестве наполнителя для перфторкаучуков

Зозуля Евгений Алексеевич, аспирант;

Есин Алексей Николаевич, аспирант;

Суздальцева Елена Сергеевна, аспирант;

Журавлев Михаил Васильевич, кандидат химических наук;

Губанов Виктор Андреевич, доктор химических наук

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

### Введение

Ужесточающиеся требования к надежности и безопасности использования материалов, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях ставят перед полимерным материаловедением задачу создания термоагрессивостойких композиций со значительно улучшенным комплексом физико-химических свойств. В этой связи полимерной основой таких композиций могут служить фторкаучуки, обладающие непревзойденной устойчивостью к одновременному и длительному воздействию высоких температур и агрессивных сред.

Особо жесткие требования к эластичным материалам проявляет микроэлектронная промышленность, в частности, производство полупроводников, где обработка изделий проводится травлением чрезвычайно агрессивной плазмой с высокой кинетической энергией при температуре до 330 °С. Только фторкаучуки и, в частности, перфторкаучуки (фторированные каучуки) могут быть использованы для разработки уплотнительных материалов, удовлетворяющим этим требованиям.

При разработке резиновых композиций для таких изделий и обеспечения необходимых физико-механических свойств, не могут быть использованы традиционные подходы. Также не могут быть применены сажевые и минеральные усиливающие наполнители, так как непре-

менным условием является высокая степень чистоты по содержанию металлов ( $10^{-6}$ – $10^{-9}$  мг/кг) в каучуке и композиции. Плюс ко всему, если говорить о полупроводниковой промышленности, то в ней в основном используется фторная плазма, в которой и сажа и аэросилы реагируют с выделением газообразных продуктов, таких как  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CF}_4$  и др.

В последнее время разрабатываются композиции на основе перфторкаучуков с использованием в качестве наполнителей ультрадисперсных фторопластов. Несмотря на определенные технологические трудности перспективность этих разработок очевидна.

ФГУП «НИИСК» до последнего времени не имел собственных разработок в этом направлении, поэтому попытки синтеза водных дисперсий политетрафторэтилена (ПТФЭ) и изучение возможности их применения в качестве ультрадисперсных наполнителей для фторкаучуков нам представлялись интересными.

### Цели и задачи исследований

Целью работы служило получение водной дисперсии тетрафторэтилена (ТФЭ) с минимальным размером латексных частиц.

Основной задачей было проведение полимеризации по традиционной эмульсионной схеме с использованием па-

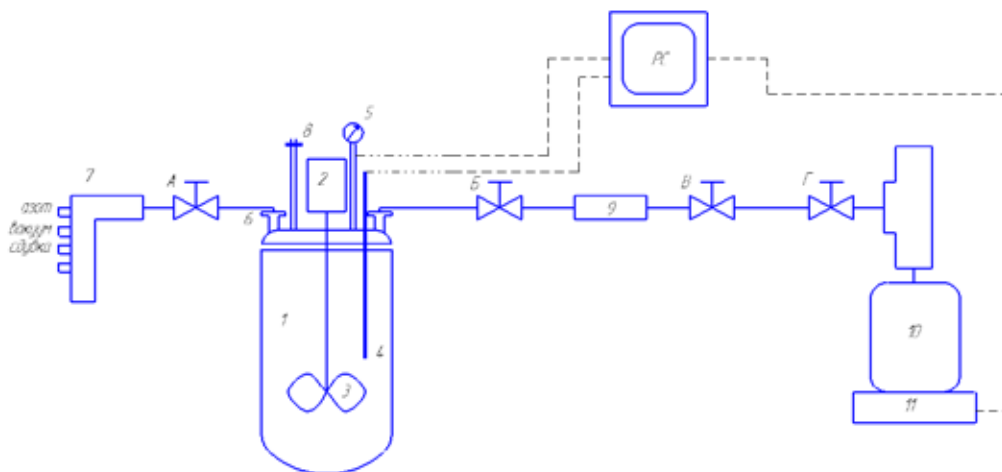


Рис. 1. Схема установки для получения перфторкаучуков.

1. — реактор из нержавеющей стали, снабженный рубашкой для нагрева и охлаждения реакционной среды; 2. — перемешивающее устройство с регулируемой скоростью вращения с магнитной муфтой; 3. — мешалка турбинного типа, изготовленная из ПТФЭ; 4. — термомпара; 5. — мановакууметр, снабженный электрическим датчиком давления; 6. — штуцер для загрузки водной фазы; 7. — гребенка для подачи инертного газа, вакуума, сдвух мономера из аппарата; 8 — штуцер для аварийного сброса мономеров, снабженный разрывной мембраной, рассчитанной на 20 атмосфер; 9. — адсорбер объемом 200 мл, заполненный активированным углем; 10. — баллон с мономером М4 объемом 1,3 литра; 11. — электронные весы.

рафина в качестве стабилизатора. Необходимо было выяснить влияние основных технологических параметров, а именно: влияние концентрации эмульгатора, влияние количества персульфата аммония, влияние количества парафина, а также температуры и давление процесса на размер частиц дисперсии.

Второй задачей была попытка получения дисперсии политетрафторэтилена в условиях микроэмульсионной полимеризации.

Третьей задачей была попытка провести совместную коагуляцию полученных дисперсий с латексом перфторэластомера «Неофтон-Н-100» и исследовать физико-механические свойства композиций, в которых ПТФЭ выступает в качестве усиливающего наполнителя.

#### Схема аппарата для получения дисперсий ПТФЭ

Для получения дисперсии ПТФЭ был использован аппарат фирмы «Berghof HR-2000», применяемый ФГУП «НИИСК» для синтеза перфторкаучуков типа «НЕОФТОН-Н-100» дополненный блоком поглощения аминного стабилизатора М4, установленный непосредственно перед вводом в аппарат, названный адсорбером. Схема аппарата представлена на рисунке 1.

Термомпара, весы и мановакууметр соединены с компьютером. Аппарат размещается в бронированной кабине и на время проведения синтеза доступ в кабину закрыт. Управление процессом (подача мономера), контроль процесса (давление, температура, расход мономера) производится извне кабины.

#### Синтез латекса перфторэластомера «Неофтон-Н-100»

В соответствии с разработанной в ФГУП «НИИСК» технологией [1] в аппарате, аналогичном представленному на рисунке 1, объемом 3 литра был синтезирован латекс перфторэластомера типа «Неофтон-Н-100», полученный эмульсионной полимеризацией и представляющий собой сополимер ТФЭ/ПФМВЭ и перфторалкилвинилового эфира, содержащего функциональную нитрильную группу.

Латекс представлял собой прозрачную, подвижную жидкость с сухим остатком 33% и размером латексных частиц 56 нм. Размер частиц определяли с помощью анализатора размеров субмикронных частиц CoulterN4 (фирмы «Coultronics», Франция), работающего по принципу корелометра.

#### Синтезы дисперсии ПТФЭ по эмульсионной технологии

Получена промышленная дисперсия ПТФЭ (ОАО «ГАЛОГЕН»). Были определены сухой остаток дисперсии и размер латексных частиц (235 нм). Эта дисперсия (Ф-4Д) была использована в качестве образца сравнения для синтеза дисперсий с меньшим размером частиц. В лабораторных условиях с использованием в качестве эмульгатора аммонийной соли перфторэнантовой кислоты при температуре 75°C, инициатор персульфат аммония, удалось получить дисперсию, которая имела размер частиц

96 нм. При этом процесс оказался достаточно управляемым, проходил с высокой скоростью (80 г/л·ч), обеспечил получение дисперсии ПТФЭ Ф-4Д с сухим остатком 15,1% и выходом 86% на использованный ТФЭ. Выделенный полимер имел температуру плавления 330 °С, что достаточно близко соответствовало температуре промышленной партии ПТФЭ (334 °С).

Было проведено 17 опытов для нахождения оптимальных условий синтеза, при которых размер частиц будет минимальным. Результаты и параметры опытов объединены в таблице 1 (опыты №№ 1–17).

### Синтез дисперсии ПТФЭ методом микроэмульсионной полимеризации

Ранее работы в области микроэмульсионной полимеризации фторполимеров в ФГУП «НИИСК» не проводились. В опыте 18 были опробованы подходы к такому типу полимеризации, изложенных в патентах [2], заключающиеся в использовании количества эмульгатора, превышающего ККМ (критическая концентрация мицеллообразования), в присутствии перфторированных жидкостей. В качестве такой жидкости нами был опробован ГФБ (гексафторбензол), концентрация соли перфторпеларгоновой кислоты составила 3% масс. от водной фазы. Несмотря на снижение скорости полимеризации по срав-

нению с традиционными эмульсионными процессами была получена практически прозрачная, слегка опалесцирующая жидкость с размером частиц 53 нм. В опытах 19 и 20 условия проведения были такие же, как и в опыте 18. Опыты были проведены для проверки воспроизводимости и наработки необходимого количества материала. Результаты и параметры опытов объединены в таблице 1 (опыты №№ 18–20).

### Совместная коагуляция фторэластомера и ПТФЭ

Одним из методов введения ПТФЭ во фторэластомеры является совместная коагуляция латекса фторэластомера и дисперсии ПТФЭ. Нами была проведена совместная коагуляция специально синтезированного перфторэластомера типа «Неофтон-100-Н» с тремя дисперсиями:

1. — промышленная дисперсия (ОАО «Галоген» размер частиц 230 нм);
2. — дисперсия, полученная по лабораторной эмульсионной технологии (80 нм);
3. — дисперсия, полученная с помощью микроэмульсионной полимеризации (50 нм).

При этом дисперсии 1 и 2 вводились с расчетом 5 % масс. ПТФЭ на общее содержание фторполимеров, а дисперсия 3 в количестве 10 % масс.

Таблица 1. Рецептуры загрузки компонентов, условия синтеза и свойства продуктов

№ опыта	Загрузка компонентов			Условия проведения синтеза			Свойства	
	НН4-соль ПФП, % от в.ф.	Парафин, % от в.ф.	Инициатор, % от в.ф.	Р, атм.	Т, °С	Время полимеризации, ч	Концентрация дисперсии, %	Размер частиц, нм
1	0,071	4,11	0,0014	10-11	74	3:50	15,1	96
2	0,143	4,11	0,0014	10-11	74	3:40	16,8	85
3	0,285	4,11	0,0014	10-11	74	3:30	15,5	80
4	0,285	4,11	0,0021	10-11	74	3:20	15,5	75
5	0,285	4,11	0,0028	10-11	74	3:10	15,5	70
6	0,285	4,11	0,0028	6,5-7,5	74	5:45	14	85
7	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	2:30	14,5	80
8	0,285	8,22	0,0028	10-11	85	2:35	15,4	83
9	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	1:30	5,2	70
10	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	4:50	24,9	102
11	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	2:30	14,2	110
12	0,285	0	0,0028	10-11	85	2:40	13,2	120
13	0,429	0	0,0028	10-11	85	2:20	12,2	105
14	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	2:35	13,5	75
15	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	2:40	13,5	74
16	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	2:35	13,48	78
17	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	2:40	13,8	78
18	3,085	ГФБ	0,0257	10-11	85	5:40	14,78	53,2
19	3,085	2,42	0,0257	10-11	85	5:30	13,28	61,2
20	3,085		0,0257	10-11	85	5:25	11,49	48,6

Таблица 2. Влияние размеров частиц ПТФЭ и его количества на свойства композитов

Композиция	Неофтон-100-Н	Дисперсия пром. 5%	FD; 5% (80 нм)	FD; 5% (50 нм)	FD; 10% (50 нм)
MDR -2000	60'x177°C				
ts2, мин	3,9	3,5	3,0	3,4	3,3
t50, мин	12,0	11,0	11,4	12,4	12,6
t90, мин	30,0	30,1	29,5	31,0	31,4
ML, дН*м	0,3	1,8	1,6	0,6	1,1
MН, дН*м	17,9	22,5	23,1	20,6	22,7
Модуль 100%, МПа	6,5	8,0	8,3	8,4	9,4
Прочность, МПа	15,7	13,2	14,2	14,2	14,5
Удлинение, %	160	130	135	140	145
Твердость по Шор А	80,5	84	86	86	88,0
Остаточная деформация сжатия, 20%					
70ч@300°C	22	30	26	28	30
24ч@330°C	49	47	45	43	42

Использованная технология коагуляции позволила получить однородную крошку фторэластомера с фторопластом.

#### Физико-механические свойства композитов

С целью выявления влияния размера частиц ПТФЭ и его количества были приготовлены стандартные резиновые смеси, содержащие фторэластомер и вулканизирующий агент, приготовлены образцы для испытания и проведена двухстадийная вулканизация. Результаты испытаний, приведенные в таблице 2.

В качестве образца сравнения использован вулканизат Неофтон-Н-100.

Фотография поверхности лопаток, использованных для физико-механических испытаний, приведены на рисунке 2. Необходимо отметить, что при введении 5% ПТФЭ с размером частиц 230 нм (промышленный) поверхность пластин в достаточной степени шероховатая, что не позволяет применять такие композиции в реальных изделиях. На поверхности пластин с ПТФЭ с размером 80 нм, шероховатость практически отсутствует. Поверхность пластин с ПТФЭ с размером частиц 50 нм даже с содержанием 10% масс. идеально гладкие и не отличаются от поверхности чистого эластомера.

Приведенные в таблице 2 и на рисунке 3 реометрические данные вулканизации свидетельствуют, что вулканизация в присутствии всех типов дисперсий не ухудшается



Рис. 2. Внешний вид образцов — лопаток вулканизатов

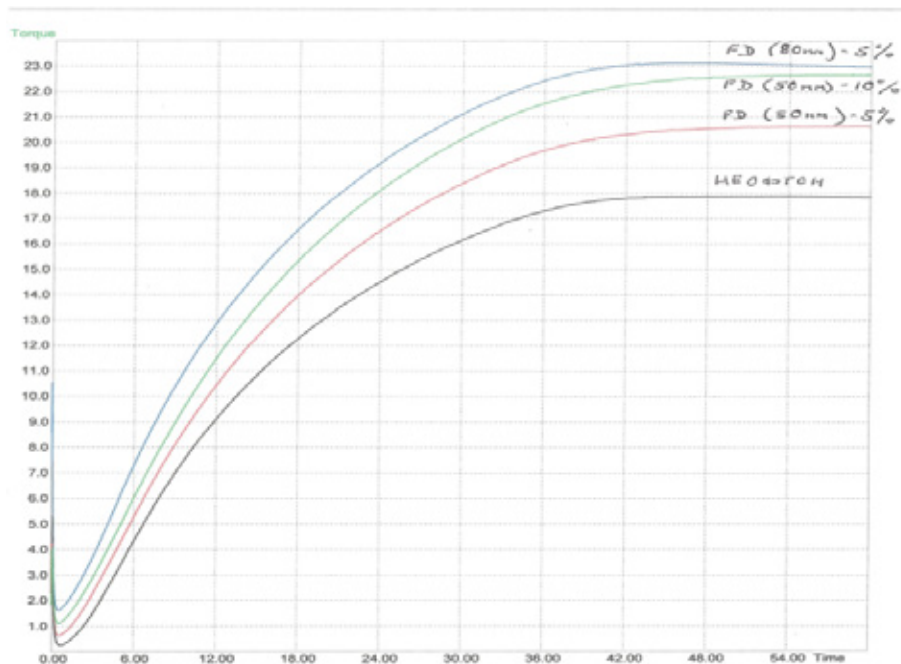


Рис. 3. Реометрические кривые композиций

( $t_{90}$ ) по сравнению с вулканизацией чистого полимера, однако степень полимеризации (МН) значительно возрастает, т.е. фторопласт ведет себя как типичный усиливающий наполнитель.

Как и ожидалось введение фторопласта привело к значительному увеличению твердости (с 80 до 88 ед.), а модуль при 100% удлинении возрастает (с 6.5 до 9,4 МПа). Относительное удлинение незначительно снижается. Остаточная деформация сжатия, характеризующая возможности применения материала для уплотнения, при 300 °С незначительно ухудшается, а при 330 °С даже улучшается.

Таким образом, предварительные данные по введению наноразмерного ПТФЭ в перфторэластомеры методом смешения латексов и дисперсий показывают перспективность этого направления в создании резиновых композиций и изделий на их основе. Композиции работоспособны в жестких агрессивных средах, и, в том числе, могут быть использованы в промышленности полупроводников.

### Выводы

Изучено влияние основных технологических параметров эмульсионной полимеризации тетрафторэтилена в присутствии стабилизатора — парафина на размеры ча-

стиц политетрафторэтилена. Выбраны оптимальные условия получения дисперсии, размер частиц в которой составляет 70–80 нм, что в 3 раза меньше чем размер частиц промышленной дисперсии.

Показана перспективность микроэмульсионной полимеризации для получения дисперсии с размером частиц 50 нм. Установлено, что совместная коагуляция полученных дисперсий с латексом перфорированного каучука «Неофтон» приводит к образованию композиций, в которых ПТФЭ распределяется равномерно в матрице фторкаучука, а не выделяется в отдельную фазу. Вулканизаты на основе таких композиций являются оптически прозрачными, вплоть до содержания ПТФЭ 10% масс.

Показано, что на качество поверхности вулканизатов и их физико-механические свойства, оказывает влияние размер частиц дисперсии ПТФЭ.

Наилучшие результаты по физико-механическим показателям вулканизатов (твердость резины, модуль при 100% удлинении) получены с использованием дисперсии с размером частиц 50 нм.

В результате проведенной работы показана перспективность использования ПТФЭ в качестве наполнителя в перфторэластомерных композициях и необходимость продолжения работы в этом направлении с целью дальнейшего снижения размера частиц.

### Литература:

1. Сополимеры тетрафторэтилена и перфторалкилвиниловых эфиров для термоагрессивостойких изделий /Волкова М.А., Губанов В.А. — Патент RU №2137781; Оpubл. 20.09.1999.
2. Microemulsion polymerization systems for the production of small melt processible fluoropolymer particles / Wu. — US 6.046.271. Publ. 04.04.2000.

3. Галил-Оглы, Ф. А. Фторкаучуки и резины на их основе / Ф. А. Галил-Оглы, А. с. Новиков, З. Н. Нудельман. — М.: Химия, 1966. — 235 с.
4. Новицкая, с. П. Фторэластомеры / с. П. Новицкая, З. Н. Нудельман, А. А. Донцов. — М.: Химия, 1988. — 240 с.
5. Нудельман, З.Н., Фторкаучуки. Основы. Переработка. Применение / З.Н. Нудельман. — М.: РИАС, 2007. — 384 с.
6. Курлянд, С.К. Некоторые особенности структуры и физичесике свйства нового фторкаучука «Неофтон» / С.К. Курлянд, В.А. Губанов, М.А. Волкова, М.А Волкова, И. А. Меткина, Е.А. Сидорович, Е.Г. Эренбург, Г.П. Петрова, И.В. Баранец, А.С. Ромин, Н.Н. Новикова // Первая всероссийская конференция по каучуку и резине. — 26–28 февраля 2002 — Москва. — 1234 с.
7. Паншин, Ю.А. Фторопласты / Ю.А. Паклин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. — Л: Химия, 1978.
8. ОАО «ГалоПолимер». Техническая информация. Web: <http://www.halopolymer.ru/service/tradfp/>.
9. Apostolo, M. Properties of fluoroelastomer / semicrystalline perfluoropolymer nano-blends / M. Apostolo, F. Triulzi // Journal of fluorine chemistry. — 2004. — Vol. 125. P. 303–31.

## Исследование электроповерхностных свойств водных дисперсий гемоглобина

Крайник Илья Иванович, научный сотрудник

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»),

Родионова Екатерина Юрьевна, аспирант;

Дмитриева Ирина Борисовна, доктор химических наук

Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия

### Введение

Истории порфиринов чуть более века [1]. Большой интерес к исследованию порфиринсодержащих объектов обусловлен их обширным распространением в природе и тем, что порфиринсодержащие вещества играют огромную роль в биохимических процессах. Исследования в области порфиринов и аналогичных молекул за последнее десятилетие развиваются стремительно.

Ежегодно синтезируются сотни и тысячи все более сложных производных порфина, появляются многочисленные публикации с результатами исследований геометрической и электронной структуры, колебательной, электронной и резонансной спектроскопии, применения новых физических методов к изучению особенностей структуры молекул порфиринов, их физической и координационной химии и так далее.

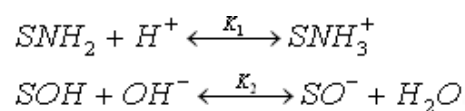
Гемоглобин — один из представителей природных порфиринов, красный железосодержащий пигмент крови. В организме выполняет функцию переноса кислорода из органов дыхания к тканям; играет также важную роль в переносе углекислого газа от тканей к органам дыхания. Гемоглобин обладает уникальным набором физико-химических свойств, к важнейшим из которых следует отнести хромофорную активность, структурно-конформационное превращение, способность к комплексообразованию. Эти особенности определяют его биохимические функции и практически полезные характеристики. Гемоглобин является одним из хромопротеинов, у млекопитающих представляет собой белковый комплекс, состоящий из четырех субъединиц (рис. 1).

Каждая субъединица состоит из белка глобина и связанного с ним окрашенного небелкового компонента (простетической группы) — гема. Гем представляет собой комплекс протопорфирина с двухвалентным железом (рис. 2) [2].

Все формы гемоглобинов содержат одну и ту же протогемовую простетическую группу, а вот состав белковой части молекулы будет различным: аминокислоты и их последовательность в белковой части гемоглобина, определяемые генетическими факторами, у различных видов животных отличны, что приводит к изменению максимумов поглощения света, растворимости, изоэлектрической точки, сродства к кислороду и устойчивости изолированных пигментов к кислотам, щелочам и нагреванию [3, 4].

Даже у человека имеются три основных типа нормального гемоглобина: эмбриональный, фетальный и гемоглобин взрослого человека, не говоря об аномальных видах гемоглобина, которых известно более двухсот, что должно отражаться на коллоидных свойствах водных дисперсий гемоглобина [5].

Гемоглобин относится к полиамфолитам [6]. На поверхности гемоглобина в водных растворах адсорбируются одновременно ионы  $H^+$  и  $OH^-$ . В общем виде можно записать две поверхностные реакции:



где **S** — символ поверхности.



Соответственно в зависимости от того, адсорбция каких ионов преобладает, поверхность приобретает либо положительный, либо отрицательный заряд [7]. Благодаря этому возможно поддержание постоянного значения рН крови (75% буферной емкости крови обеспечивает буферная емкость гемоглобина). У человека значение рН крови — 7.36, отклонение от этого значения на несколько десятых может привести к летальному исходу [8].

Положение изоэлектрической точки определяет условия устойчивости водных дисперсий гемоглобина, характер его взаимодействия с простыми электролитами, аминокислотами и белками. Изоэлектрическая точка влияет на пространственную структуру гемоглобина и его способность переносить кислород, поэтому очень важно изучить влияние состава водного раствора на значение изоэлектрической точки, электрокинетические свойства и устойчивость водных дисперсий гемоглобина.

Коллоидные свойства определяют поведение и свойства дисперсных систем, содержащих гемоглобин. Исследования этих свойств интересны не только своей новизной, но и тем, что позволяют выявить особенности поведения биологически активного вещества, показать границы применимости коллоидных закономерностей, выведенных, прежде всего для неорганических соединений.

Цель данной работы — исследование зависимости электрокинетического потенциала водных дисперсий гемоглобина в растворе аминокислот от времени контакта фаз и рН среды.

### Материалы и методы исследований

В настоящей работе в качестве объектов исследования использовался бычий гемоглобин (hemoglobin from bovine blood), выделенный и очищенный в НИИ «Антибиотиков и ферментов медицинского назначения», г. Санкт-Петербург.

В работе для электрокинетических измерений использовалась 0,1 % дисперсия гемоглобина, приготовленная следующим образом: навеска гемоглобина растиралась в ступке в небольшом количестве исследуемого раствора до образования густой пасты, затем добавлялся весь объем раствора, далее полученную смесь переносили в ячейку для диспергирования и обрабатывали ультразвуком в течение 5 минут (использовался ультразвуковой генератор марки УЗГ15-0,1/22).

Все химические реактивы, используемые в работе, были класса ХЧ. Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода.

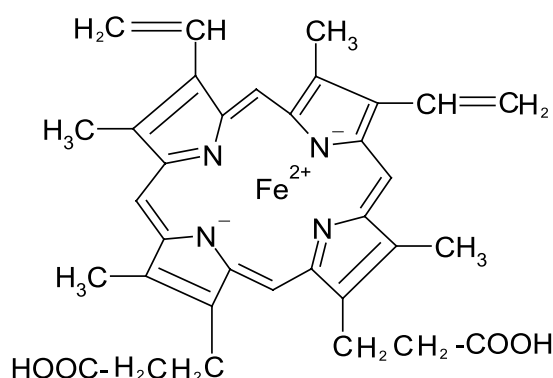


Рис. 1. Гемм



Рис. 2. Структура гемоглобина человека

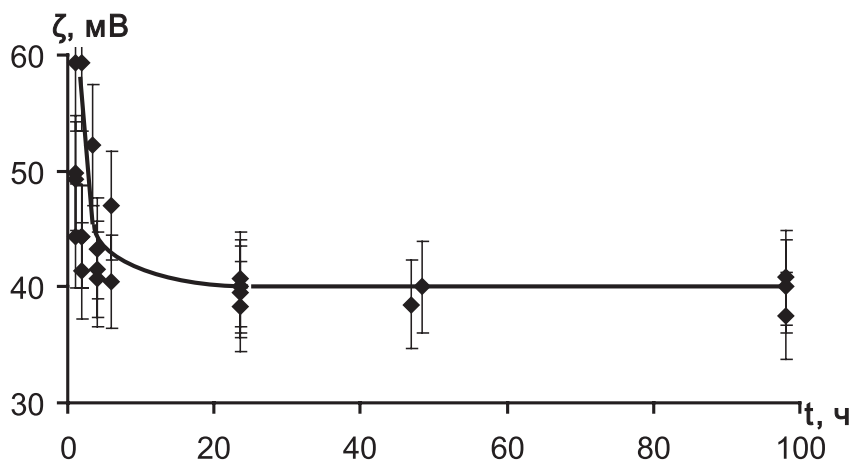


Рис. 3. Зависимость электрокинетического потенциала гемоглобина в растворах HCl при pH = 3,0 от времени контакта фаз

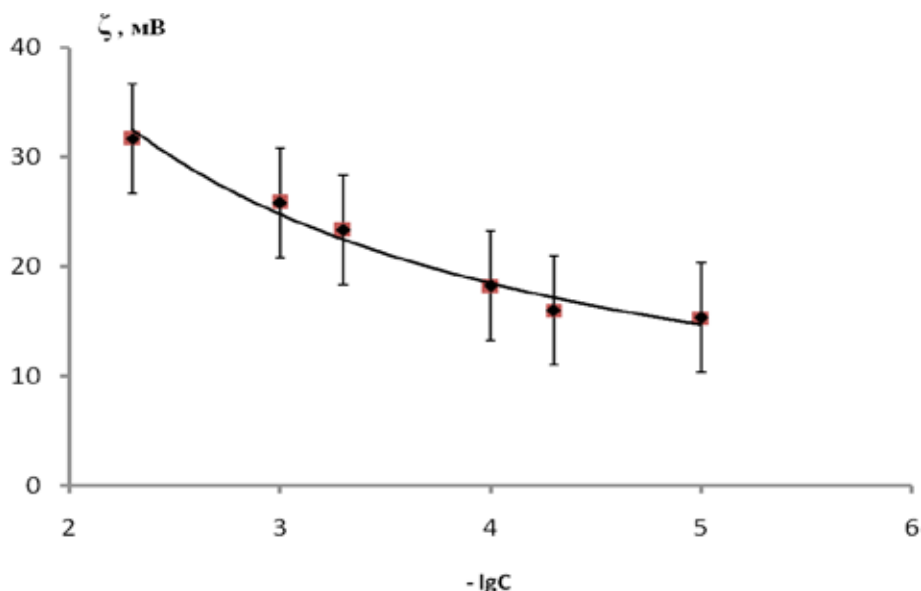


Рис. 4. Зависимость  $\zeta$  — ( $-\lg C$ ) гемоглобина в водных растворах аспарагиновой кислоты ( $t$  — сутки)

В качестве БАВ была выбрана простейшая аминокислота: L-аспарагин, далее просто аспарагин, марки ч.д.а.

Концентрированные растворы готовились по точной навеске, а разбавленные — методом последовательного разбавления.

Концентрации растворов проверяли по электропроводности и аналитически. Регистрация pH осуществляется на pH-метре — 150М с точностью измерения  $\pm 0,05$  ед. pH.

Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал) частиц гемоглобина определялся методом микроэлектрофореза [9] и рассчитывался по уравнению Гельмгольца-Смолуховского. Данное уравнение использовалось без поправок, так как выполнялись условия  $k \cdot a \gg 1$ , где  $k$  — обратная толщина ДЭС,  $a$  — радиус частиц. Из-

мерения проводились с погрешностью не превышающей 10%.

### Результаты и их обсуждение

В работе проведено исследование кинетики установления адсорбционного равновесия в системе дисперсии гемоглобина в водных растворах аспарагина. Проведено измерение электрокинетического потенциала, pH и электропроводности водных дисперсий гемоглобина в зависимости от времени контакта фаз. Данные представлены на рис. 3.

Из рис. 3. видно, что адсорбционное равновесие устанавливается менее чем через 8 часов. Все дальнейшие исследования проводились через сутки для удобства эксперимента.

Таблица 1. Значение pH водных растворов HCl и аспарагина

C, моль/л	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
pH (HCl)	2	3	3,3	4
pH (аспарагина)	5,7	5,8	5,9	5,95

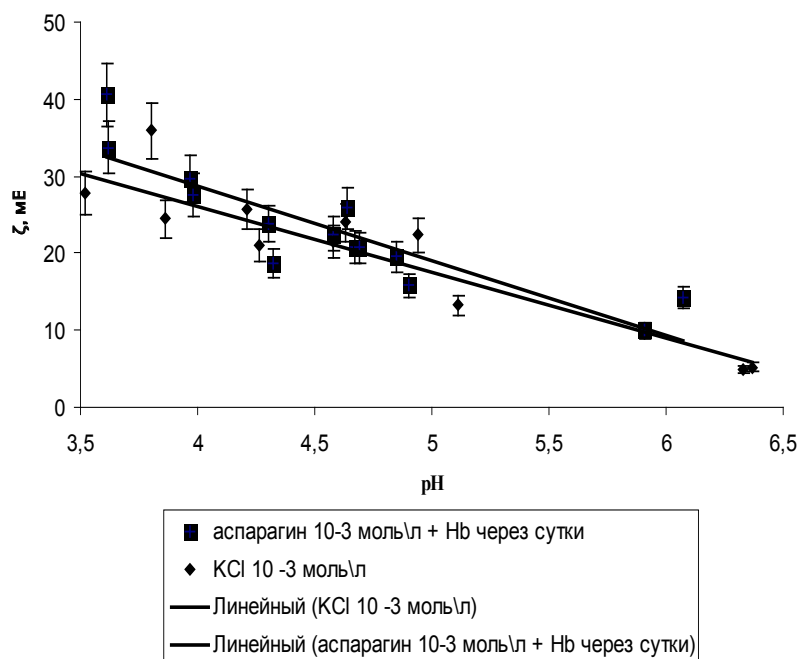


Рис. 5. Зависимость электрокинетического потенциала водной дисперсии гемоглобина в аспарагине и в KCl от pH

Рассмотрим влияние аспарагина на электрокинетические свойства водных дисперсий гемоглобина. На рис. 4. представлена зависимость  $\zeta$  — (-lgC). Из рисунка видно, что значение электрокинетического потенциала гемоглобина в растворах аспарагина возрастает с ростом концентрации аминокислоты. Это обусловлено адсорбцией катионных форм аспарагина.

В таблице 1 приведены значения pH растворов аспарагина при его различных концентрациях.

Из данных таблицы 1 видно, что при всех концентрациях аспарагина значение pH раствора близко к 6. При этом значении pH содержание катионной формы составляет 0,0104 %, а анионной 0,158 %, цвиттер-иона — 99,83 %. Высокое содержание цвиттер-иона на значение электрокинетического потенциала гемоглобина не влияет. Несмотря на низкое содержание катионной формы, ее адсорбция на гемоглобине преобладает над адсорбцией анионной формы, что отражается на знаке заряда гемоглобина. В растворах аспарагина электрокинетический потенциал положительный и возрастает с ростом концентрации аспарагина.

Обсудим влияние аспарагина на положение изоэлектрической точки гемоглобина. Для этого было проведено

измерение электрокинетического потенциала гемоглобина в HCl и в смешанных растворах HCl + аспарагин с постоянной концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. На рис. 5. показана зависимость  $\zeta$  — pH гемоглобина.

Как следует из рисунка значение  $pH_{ИЭТ}$  гемоглобина в присутствии аспарагина смещается в щелочную область по сравнению с соляной кислотой, что подтверждает специфическую сорбцию катионной формы аспарагина. С ростом концентрации  $H^+$  ионов в растворе кривые сближаются вследствие увеличения роли адсорбции потенциал определяющих ионов водорода.

### Выводы

1. Кислотно-основное равновесие для водных дисперсий гемоглобина устанавливается в течение 8 часов.
2. Аспарагин смещает  $pH_{ИЭТ}$  гемоглобина в щелочную область.
3. Адсорбция катионной формы аминокислоты на гемоглобине преобладает над адсорбцией анионной формы.

## Литература:

1. Березин М.Б. Термохимия сольватации хлорофилла и родственных соединений. М.: Красанд. — 2008. — 256 с.
2. Nelson, David L. & Cox Michael M. Lehninger. Principles of Biochemistry. 2005. — P.157–174.
3. Carl Branden, John Tooze Introduction to Protein Structure Second Edition. United States: Garland Science. — 1999. — P.40–44.
4. Бриттон, Г. Биохимия природных пигментов: Пер. с англ. М.: Мир. 1986. 442 с.
5. Филиппович Ю.Б. Основы биохимии: Учеб. для хим. и биол. спец. лед. ун-тов и ин-тов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: изд-во «Агар». — 1999. — 512 с.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. 2-ое изд., испр. и перераб. М.: Химия, Колосс. — 2006. — 624 с.
7. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб: Химия. — 1995. — 394с.
8. Покров В.П., Коротько Г.Ф. Физиология человека. М.: «Медицина». — 2001. — 656 с.
9. Чухно А.С., Дмитриева И.Б., Мартынов Д.В. Влияние солей одно-, двух- и трехзарядных катионов металлов на сорбцию H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> ионов на декстране. /Бутлеровские сообщения. — 2011. — Т.27, № 14. — с. 47–54.

## Применение метода лазерной абляции для определения содержания хлора в хлоркаучуках методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС)

Найден Святослав Владимирович, научный сотрудник;

Власов Сергей Владимирович, руководитель группы масс-спектрометрии;

Дзема Дарья Валерьевна, магистрант;

Меньшиков Иван Никитич, научный сотрудник;

Емельянов Геннадий Анатольевич, доктор химических наук

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК») (г. Санкт-Петербург)

### Введение

Содержание хлора в хлоркаучуках (ХК), получаемых хлорированием полидиеновых полимеров, оказывает существенное влияние на физико-химические свойства материалов на их основе, из чего следует, что определение этого элемента является актуальной задачей аналитической химии. В настоящее время существует ряд методов установления содержания хлора в каучуках, причем, наиболее часто используются следующие: сжигание полимера в избытке кислорода с поглощением образовавшихся газов щелочью и последующим титрованием нитратом ртути или серебра, рентгенофлуоресцентный (РФА) и нейтронно-активационный анализ [1].

Указанные методы имеют свойственные им недостатки: сжигание хлоркаучуков с поглощением образующихся газов — достаточно трудоемкий и многостадийный анализ. Для его проведения требуется не менее 5 час., при этом используются токсичные соли ртути, которые необходимо впоследствии утилизировать. Рентгенофлуоресцентный анализ, хотя и занимает значительно меньше времени, дает высокую погрешность (7–10%), кроме того, результат измерений в значительной степени зависит от состава и структуры изучаемого материала. Нейтронно-

активационный анализ требует наличия достаточно мощного источника нейтронов, каким является ядерный реактор или источники на радиоактивных изотопах.

Указанных недостатков лишен предложенный в данной работе метод определения хлора в хлоркаучуках с использованием ЛА-ИСП-МС. Применение лазерной абляции позволяет работать с образцами полимеров непосредственно после их синтеза, а пробоподготовка (если она требуется) сводится лишь к формированию пленки или получению тонкого среза из блока исследуемого материала.

Однако, при выполнении количественного анализа возникает другая проблема — отсутствие стандартных образцов (СО) материала, близкого по физическим и химическим свойствам к исследуемому полимеру.

Таким образом, целью данной работы явилась разработка методики определения массового содержания хлора в хлоркаучуках методом ЛА-ИСП-МС, включая поиск подходящих СО.

### Экспериментальная часть

**Оборудование.** Масс-спектрометр NexION 300D (Perkin-Elmer). Система лазерной абляции NWR 266 large beam (ESI). Гидравлический пресс с ячейкой для формирования пластин полимера.

Режим работы масс-спектрометра: мощность радиочастотного источника 1600 Вт, расход аргона через небулайзер 0,8 л/мин.

Условия лазерной абляции: частота импульсов 10 Гц, диаметр лазерного пучка 780 мкм, плотность потока лазерного излучения 5,3 Дж/см<sup>2</sup>, расход газа-носителя (гелий) 800 мл/мин.

*Пробоподготовка.* Хлоркаучуки синтезировали действием хлора на 5%-ный раствор полиизопренового каучука в четыреххлористом углероде [2]. Аналитические образцы готовили двумя способами.

*Способ 1.* Навеску порошка хлоркаучука (500 мг) помещали в ячейку пресса, нагретую до 100°C на 1–2 ч и подвергали воздействию давления 50 атм.

*Способ 2.* Навеску хлоркаучука (4 г) растворяли в толуоле (10 мл) при комнатной температуре. Полученный раствор переносили в отливочные формы из фторопласта и оставляли на ночь в вытяжном шкафу для испарения растворителя. Твердые образцы в виде пластин хлоркаучуков помещали на нагревательный столик и выдерживали 30 мин при 100°C для удаления остатков растворителя.

### Обсуждение результатов

*Пробоподготовка.* Оптимальными стандартами для лазерной абляции являются материалы с матрицей, аналогичной исследуемым образцам. Поэтому в качестве СО использовали синтетические каучуки с известным содержанием хлора (6,4; 19,9 и 33,6%), предварительно определенным методом сжигания в кислороде. Однако при использовании лазерной абляции в сочетании с ИСП-МС точность результатов измерений зависит не только от химического состава матрицы изучаемых веществ, но и от ее структуры (морфологии) [3]. Поэтому для проведения количественного анализа необходимо соблюдение единообразия в пробоподготовке калибровочных стандартов и исследуемых образцов.

При подготовке проб к анализу использовано два различных подхода: прессование порошков хлоркаучуков при повышенных температурах (100°C) и отливка пленок хлоркаучуков из толуольного раствора.

Первоначально прессование представлялось более перспективным способом: этот метод занимает меньше времени и подходит для любых твердых образцов, в том числе тех, которые не растворимы в толуоле. Однако для применения метода лазерной абляции такие пленки оказались непригодными, т.к. прессованные образцы обладали невысокой механической прочностью и даже при пониженной мощности лазера образовавшийся аэрозоль содержит значительную долю частиц микронного размера (видимых в микроскоп), которые сгорают в пламени плазмы не полностью, что заметно снижало воспроизводимость результатов [4].

Второй способ получения пленок не обладает вышеуказанным недостатком, и именно эта методика пробо-

подготовки была использована нами при анализе исследуемых хлорированных полиизопренов. Пример калибровки при применении таких пленок в качестве СО приведен на рис. 1.

Перед анализом всех образцов проводилась предварительная лазерная зачистка их поверхности (преабляция), т.к. ранее [5] было показано, что этот прием значительно повышает линейность калибровки и точность анализа.

Из рис. 1. видно, что калибровка имеет линейный характер и, следовательно, может быть использована для определения содержания хлора в неизвестных образцах хлоркаучуков. Тот факт, что линия калибровки не проходит через ноль, объясняется матричным эффектом: при присоединении небольшого количества хлора в исходных натуральных каучуках лишь снижается количество двойных связей, но при дальнейшем хлорировании изменяется структура самих полимерных цепей и, соответственно, состав аэрозоля, попадающего в плазму масс-спектрометра.

*Оптимизация условий работы системы лазерной абляции.* При выборе оптимальных условий лазерной абляции в первую очередь учитывались такие параметры, как величина отклика детектора и воспроизводимость результатов измерений.

Из литературных данных известно, что оптимальная частота импульсов ЛА составляет 5–10 Гц [6]. При больших значениях этого параметра происходит сильное разбрызгивание пробы, что приводит к уменьшению точности и ухудшению воспроизводимости результатов измерений; при низких — ухудшение стабильности и отношения сигнал/шум. Принимая во внимание высокий потенциал ионизации хлора, нами была выбрана частота 10 Гц.

Для увеличения отклика детектора лазер работал на максимальной мощности. Однако при низких значениях диафрагмы (20–100 мкм) высокая плотность потока лазерного излучения (порядка 20 Дж/см<sup>2</sup>) вызывала обугливание поверхности образца, что негативно сказывалось на воспроизводимости анализов. Увеличение диафрагмы до 780 мкм решило эту проблему, причем плотность потока лазерного излучения снизилась до 5,3 Дж/см<sup>2</sup>.

*Анализ реальных образцов.* Разработанная методика была опробована на образцах хлоркаучуков с известным содержанием хлора. Результаты сопоставлены с данными, полученными другими методами (табл. 1).

Измеренное содержание хлора в образцах хлоркаучуков методом ЛА-ИСП-МС хорошо согласуется с результатами, полученными с помощью РФА и методом сжигания в кислороде. Погрешность масс-спектрометрических измерений не превышает 5%, что заметно меньше, чем при рентгенофлуоресцентном анализе (7–10%).

Таким образом, нами показано, что ЛА-ИСП-МС определение хлора в хлоркаучуках обладает значительными преимуществами по сравнению существующими методами.

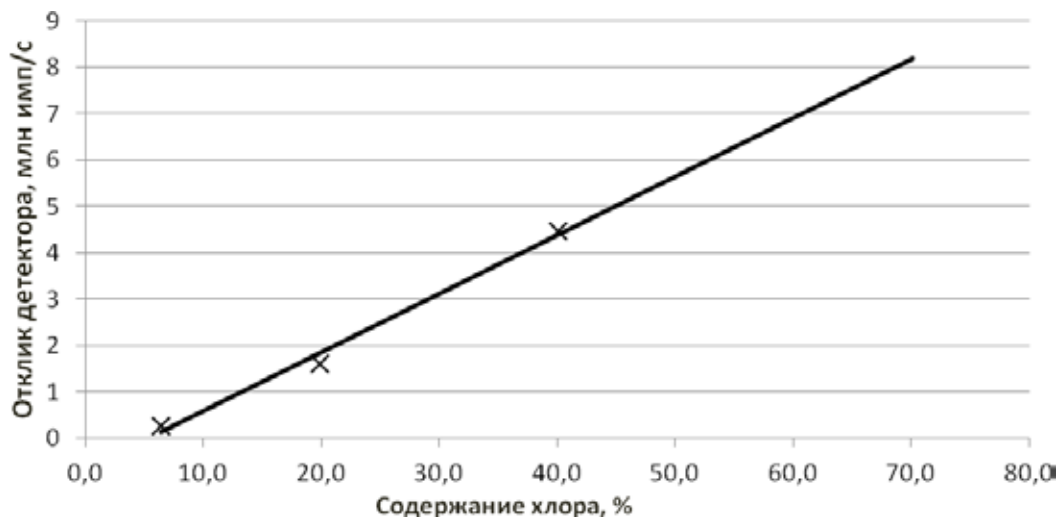


Рис. 1. Калибровка масс-спектрометра по образцам хлоркаучуков с массовым содержанием хлора 6,4; 19,9 и 33,6%

Таблица 1. Сопоставление результатов определения хлора в хлоркаучуках по данным ЛА-ИСП-МС, РФА и метода сжигания в кислороде

Номер образца	Содержание хлора, %		
	ЛА-ИСП-МС	РФА	Сжигание в кислороде
1	63±2	61±5	62±1
2	60±2	63±6	61±1
3	36±2	37±4	36±1

## Выводы

Разработанная методика позволяет проводить быстрое определение хлора в хлоркаучуках с погрешностью измерений не более 5%, при этом в процессе ана-

лиза не образуются токсичные вещества и отходы.

Данная методика может быть рекомендована для использования в лабораторной практике и для контроля производственных процессов, связанных с хлорированием каучуков.

## Литература:

1. Crompton, T. R. Introduction to Polymer Analysis. Publisher: iSmithers Rapra Publishing. 2009. 432 P.
2. Kofman, V.L., Podmasterev V.V., Razumovskii S.D., Krentsel L.B., Litmanovich A.D. Structure of products of the initial stage of chlorination of natural rubber. / Polymer Science U.S.S.R. — V. 29, 1987, 1224–1230 PP.
3. Черноножкин С.М., Сапрыкин А.И. Особенности лазерной абляции стекла и стали и их влияние на результаты ЛА-ИСП-МС анализа. / Аналитика и контроль. — 2011. — Т. 15. — №4. — с. 413–420.
4. Fliegel, D., Günther D. Laser ablation particle beam glow discharge time of flight mass spectrometry for the analysis of halogenated polymers and inorganic solid material. / Spectrochimica Acta. — Part B. 2009. — V. 64. 399–407 PP.
5. Resano, M., Garcia-Ruiz E, Vanhaecke F. Laser ablation—inductively coupled plasma—dynamic reaction cell—mass spectrometry for the multi-element analysis of polymers. / Spectrochimica Acta. — Part B. 2005. — V. 60. 1472–1481 PP.
6. Вотяков С.Л., Адамович Н.Н. О процессах лазерного испарения и использовании водных стандартов при ЛА-ИСП-МС-анализе ряда минералов. Изд-во ЛИТОСФЕРА. — 2011, №4. — с. 56–69.

## Кинетические закономерности полимеризации изопрена под влиянием каталитической системы на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима

Новикова Екатерина Сергеевна, аспирант;

Бодрова Вера Сергеевна, кандидат химических наук;

Васильев Валентин Александрович, доктор химических наук, профессор

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК») (г. Санкт-Петербург)

В последнее время активно продолжают исследования, направленные на расширение круга редкоземельных каталитических систем для полимеризации диенов. Возобновился интерес к катализаторам на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима (ЭГФН) в связи с их реализацией на крупных промышленных производствах стереорегулярных каучуков. Описание кинетики полимеризации изопрена в присутствии этих катализаторов в литературе отсутствует. Вместе с тем кинетические исследования необходимы для детального управления процессом и повышения качества товарного каучука.

В состав изучаемого катализатора кроме соединения неодима входят триизобутилалюминий (ТИБА,  $AlR'_3$ ), хлорсодержащее алюминийорганическое соединение, например, диизобутилалюминийхлорид ( $DIbAlCl_2$ ) и диеновый углеводород (бутадиен, изопрен, пиперилен). В оптимальном варианте катализатор является гомогенным [1].

Полимеризация изопрена с каталитической системой на основе ЭГФН протекает без индукционного периода, что свидетельствует о высокой скорости процесса формирования активных центров (реакции инициирования). Характер кинетических кривых, описывающих процесс образования полиизопрена при различных температурах в интервале от 0 °С до 50 °С, практически не меняется (табл.1).

В этих условиях скорость полимеризации возрастает с повышением температуры, а число активных центров остается неизменным и составляет в среднем 10 %.

При 70 °С наблюдается некоторое снижение скорости полимеризации, что, возможно, является следствием термической нестабильности некоторых типов активных центров при высокой температуре (рис. 1).

На рисунке 2 представлена зависимость скорости полимеризации от температуры в координатах уравнения

Аррениуса в интервале температур от 0 до 70 °С, которая представляет собой прямую линию. Кажущаяся энергия активации  $E_a$ , рассчитанная из наклона прямой, равна  $21 \pm 2$  кДж / моль, что практически не отличается от значения  $E_a$ , установленного ранее в нашей лаборатории для аналогичных процессов с применением катализатора на основе спиртового сольвата хлорида неодима, равного  $20 \pm 2$  кДж/моль. Данные значения энергии активации являются типичными для реакций полимеризации с катализаторами Циглера-Натта.

Из логарифмической зависимости скорости полимеризации от начальной концентрации мономера (рис. 3) был определен первый порядок реакции для фосфатной каталитической системы по мономеру, который совпадает с первым порядком аналогичной зависимости для катализатора на основе спиртового сольвата хлорида неодима.

Известно, что скорость полимеризации изопрена на хлоридном катализаторе пропорциональна концентрации катализатора в первой степени.

Зависимость скорости реакции от концентрации фосфатного катализатора сложнее и определяется температурой процесса (рис. 4, табл. 2).

Для того чтобы убедиться, что дробный порядок реакции по катализатору обусловлен применением именно 2-этилгексилфосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) в его составе, проведена полимеризация ИЗ с катализатором на основе 2-ЭГФ гадолиния при 50 °С. Порядок реакции по катализатору в этом случае равен 1,5 и совпадает с порядком, рассчитанным для полимеризации с использованием катализатора на основе 2-ЭГФ неодима в аналогичных условиях (рис. 5).

Из литературных данных известно, что 2-этилгексилфосфорная кислота, используемая для синтеза неодимовой соли, представляет собой димер. Изучение структуры 2-этилгексилфосфатов неодима в ряде исследований

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации изопрена (ИЗ) в зависимости от температуры полимеризации

$T_{полн}$ , °С	Скорость полимеризации, $V_p \cdot 10^2$ , моль/л·мин	Число активных центров, $n_a$ , %
0	0,6	7
20	1,5	8
50	4,1	9
70	3,4	11

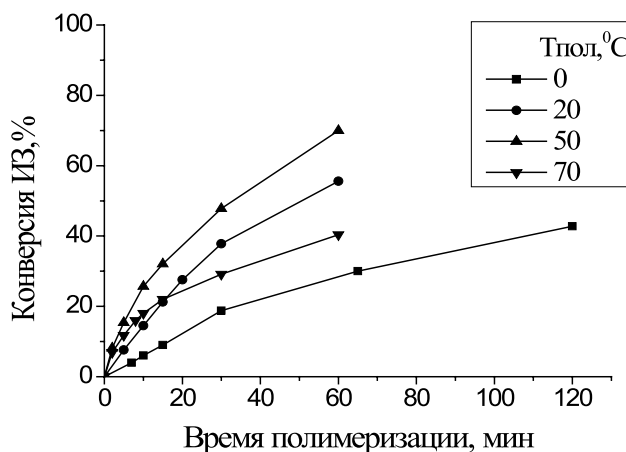


Рис. 1. Кинетика полимеризации изопрена (ИЗ) в зависимости от температуры полимеризации

Условия полимеризации:  $[i-C_5H_8]=1,0$  моль/л,  $[Nd]=1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л, растворитель — гексан.

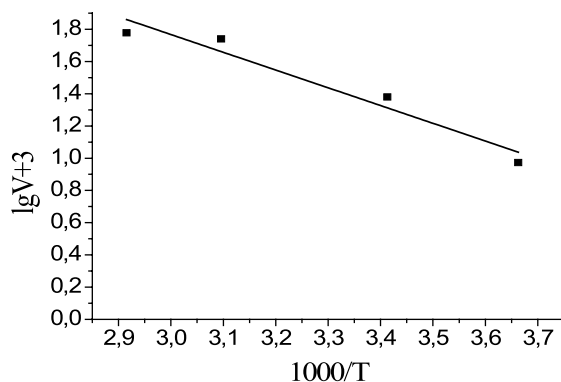


Рис. 2. Зависимость Аррениуса для полимеризации изопрена

Условия полимеризации:  $[i-C_5H_8]=1,0$  моль/л,  $[Nd]=1,33 \cdot 10^{-4}$  моль/л, растворитель — гексан.

позволило установить, что соединение неодима имеет димерную мостичную структуру, которая образована с участием донора электронов — кислорода кислотных остатков [2]. Об олигомерном строении диалкилфосфатов РЗЭ свидетельствуют также данные, опубликованные в работе [3].

Результаты расчета порядка реакции по катализатору находятся в соответствии с имеющимися представлениями о структуре активных центров, которые являются набором мономерных, димерных и, возможно, более крупных комплексов соединений неодима с алюминийорганическим соединением. Если изобразить только неодимовую часть активного центра, не отягощенную многочисленными производными алюминия, можно представить упрощенно два вида активных центров — мономерную форму соединения неодима и димерную (рис. 6).

Полимеризация с участием мономерных и димерных центров, вероятно, характеризуется различной энергией активации. Можно предположить, что при низкой температуре полимеризации в процессе активность проявляют, главным образом, центры на основе мономерной формы.

В результате мы наблюдаем первый порядок реакции по катализатору. При повышении температуры димерные структуры становятся также активными. Это проявляется в увеличении величины порядка реакции по концентрации неодима до 1,5 — 2,0.

Как уже отмечалось, знание кинетических зависимостей позволяет управлять свойствами полимера. Варьирование концентрации мономера в растворе является одним из рычагов регулирования молекулярных масс синтезируемого полиизопрена.

Как видно из таблицы 3 с увеличением концентрации мономера в растворе молекулярные массы исследуемых «фосфатных» полиизопренов возрастают, а ширина молекулярно-массового распределения остается неизменной. Увеличение температуры полимеризации приводит к снижению молекулярных масс.

Следует отметить, что исследуемый «фосфатный» полиизопрен имеет более высокие молекулярные массы, чем «хлоридный». Сравнимые полиизопрены не отличаются по микроструктуре. Содержание 3,4-звеньев увеличивается с ростом температуры, но не превышает 3,2%.



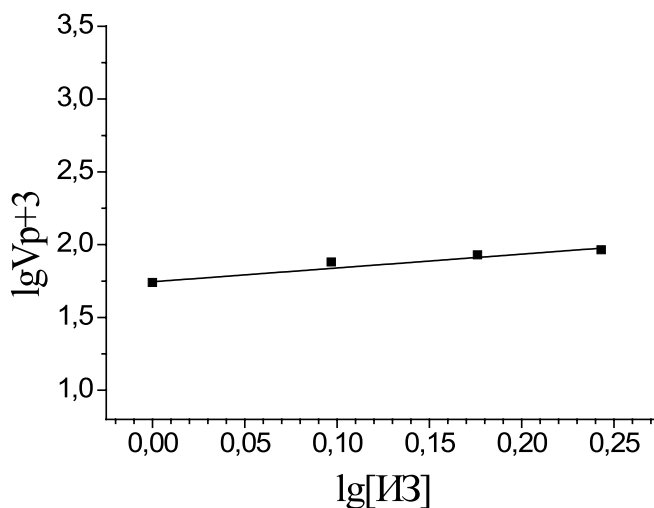


Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации изопрена от концентрации мономера  
Условия полимеризации: [Nd]=1,5·10<sup>-4</sup> моль/л, T<sub>пол</sub>=50 °С, растворитель — гексан.

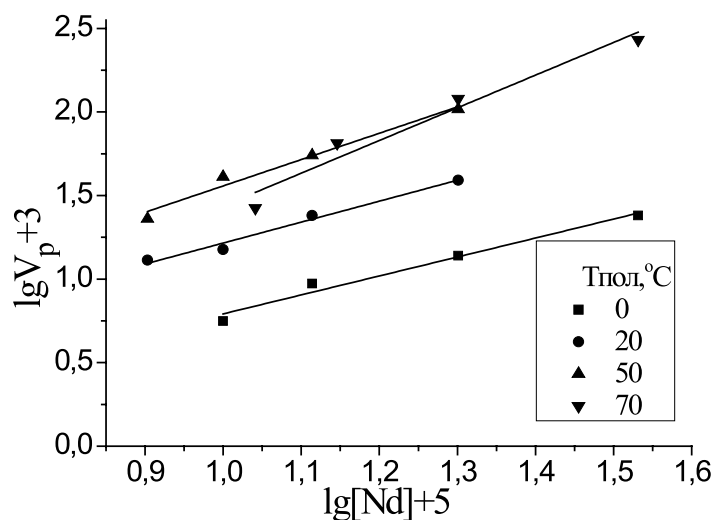
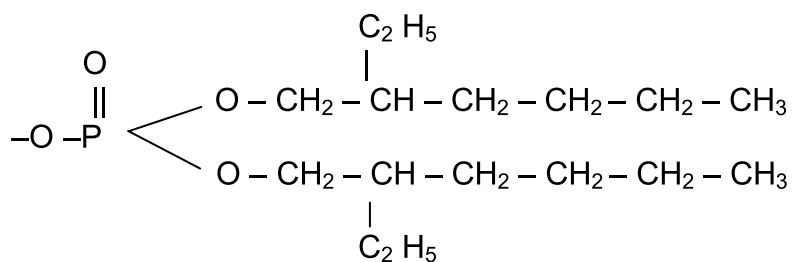


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации изопрена от концентрации катализатора  
Условия полимеризации: [i-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]=1 моль/л, растворитель — гексан.

Таблица 2. Зависимость порядка реакции по катализатору от температуры полимеризации

T <sub>пол</sub> , °C	0	20	50	70
Порядок реакции по катализатору NdA <sub>3</sub> *_ ТИБА — ДИБАХ — пп**	1,1	1,3	1,5	2,0

\*А — кислотный остаток бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, \*\*пп — пиперилен.



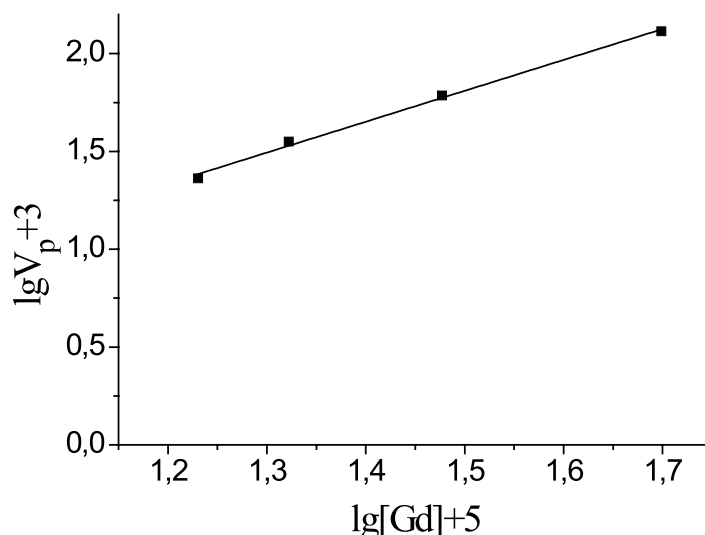


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации изопрена от концентрации катализатора на основе гадолия

Условия полимеризации:  $T_{\text{пол}}=50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ИЗ}]=1,5$  моль/л, гексан.

Состав катализатора:  $\text{GdA}_3$  — ТИБА — ДИБАХ — *np*.

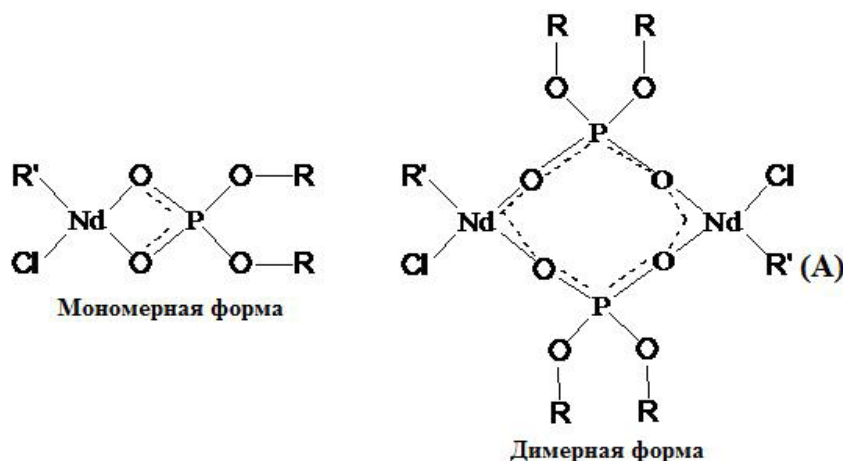


Рис. 6. Структура неодимовой части активного центра катализатора

$R$  — 2-этилгексил,  $R'$  — изобутил.

С уменьшением концентрации катализатора молекулярные массы полиизопрена увеличиваются в интервале температуры полимеризации от  $0^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$ . При  $70^\circ\text{C}$  уменьшение концентрации катализатора практически не влияет на изменение молекулярных масс. Температура полимеризации заметно влияет на уровень среднечисленной и среднemasовой молекулярных масс. Увеличение температуры полимеризации от  $0^\circ\text{C}$  до  $70^\circ\text{C}$  приводит к снижению молекулярных масс исследуемых полимеров (рис. 7, 8). Изменение температуры процесса в исследуемом интервале мало сказывается на величине коэффициента полидисперсности полиизопрена (рис. 9).

Полиизопрен имеет довольно широкое молекулярно-массовое распределение, значение коэффициента поли-

дисперсности находится в пределах 3–4. Это характерно для большинства полидиенов, синтезированных с катализаторами на основе РЗЭ, и определяется наличием в таких каталитических системах нескольких типов активных центров.

Содержание 3,4-звеньев увеличивается с ростом температуры от 1 при  $0^\circ\text{C}$  до 3,3 при  $70^\circ\text{C}$  (рис. 10).

Синтезируемые полимеры имеют более узкое молекулярно-массовое распределение и одинаковую микроструктуру по сравнению с промышленным СКИ-5.

Образцы исследуемого полиизопрена имеют более высокие показатели пластичности и несколько меньшие значения эластического восстановления по сравнению с заводскими образцами, при равных значениях вязкости по Муни. А резиновые смеси на основе полиизопрена, полу-

Таблица 3. Сравнительные характеристики катализаторов на основе спиртового сольвата хлорида неодима и 2-этилгексилфосфата неодима при полимеризации изопрена

Катализатор	T <sub>пол.</sub> , °C	[i-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ], % масс.	Выход полимера, %	Молекулярно-массовые характеристики полиизопрена			Содержание 3,4-звеньев, %
				M <sub>n</sub> · 10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> · 10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> · M <sub>n</sub>	
NdA <sub>3</sub> — ТИБА — ДИБАХ — пп	25	10	93,3	585	1786	3,05	1,9
		20	92,4	654	1984	3,0	2,6
	50	10	95,5	388	1211	3,1	3,2
		20	89,9	413	1310	3,2	2,9
NdCl <sub>3</sub> ·ИПС* — ТИБА — пп	25	10	94,15	418	1483	3,6	2,1
		20	93,86	477	1620	3,4	2,0
	50	10	95,8	335	1263	2,8	3,0
		20	89,6	400	1420	3,6	2,5

\*ИПС — изопропиловый спирт.

Условия полимеризации: [Nd]= 1,5·10<sup>-4</sup> моль/л, время — 60 мин, растворитель — гексан.

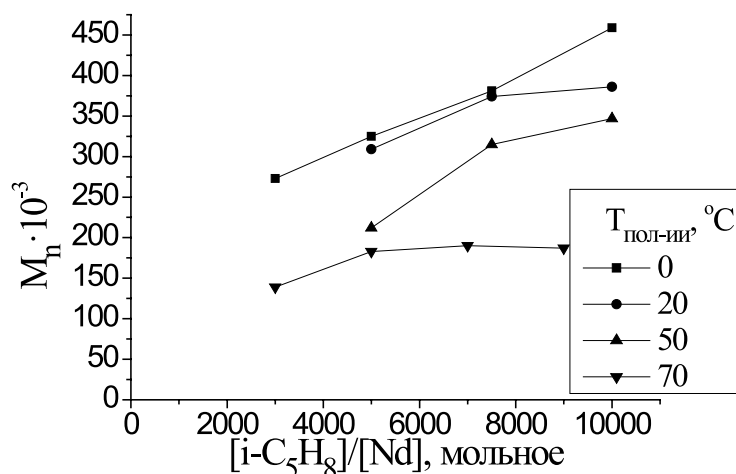


Рис. 7. Влияние температуры на зависимость среднечисленной молекулярной массы от концентрации катализатора

Условия полимеризации: [i-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]=1,0 моль/л, время — 30 минут, растворитель — гексан.

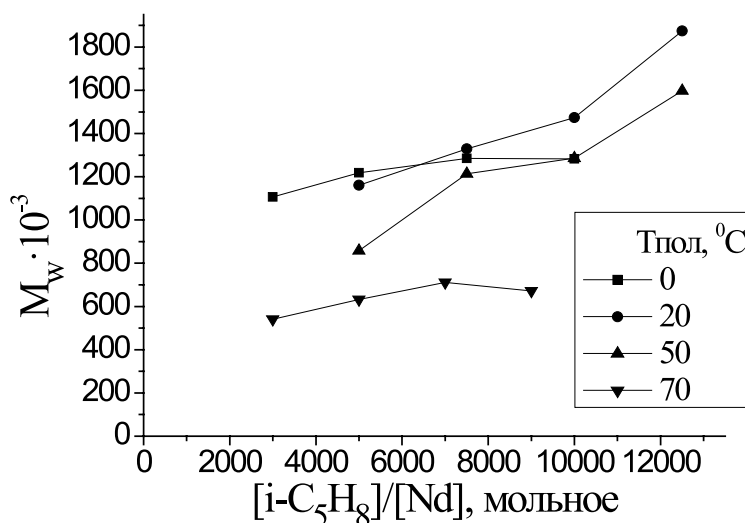


Рис. 8. Влияние температуры на зависимость среднемассовой молекулярной массы от концентрации катализатора

Условия полимеризации: время полимеризации 30 мин. [i-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]=1,0 моль/л, растворитель — гексан.

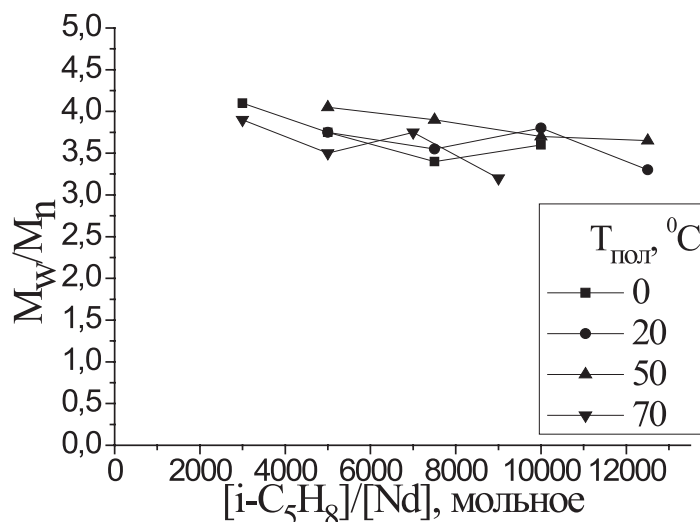


Рис. 9. Влияние температуры на зависимость коэффициента полидисперсности полиизопрена от концентрации катализатора

Условия полимеризации:  $[i-C_5H_8]=1,0$  моль/л, время — 30 минут растворитель — гексан.

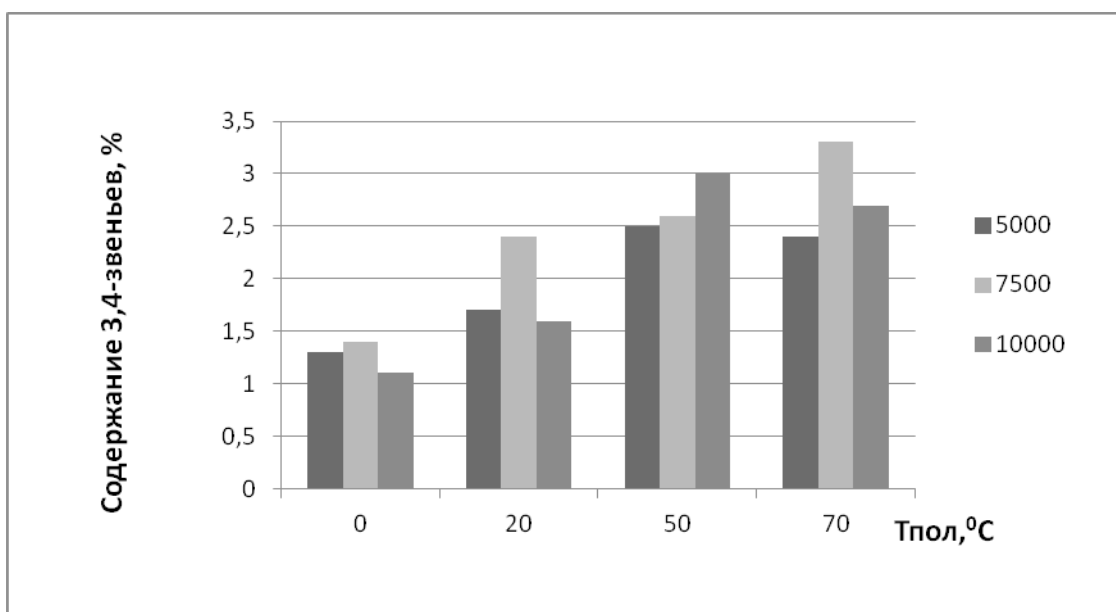


Рис. 10. Зависимость содержания 3,4-звеньев в полиизопрене от температуры полимеризации и концентрации катализатора

Условия полимеризации:  $[i-C_5H_8]=1,0$  моль/л, время — 30 минут, растворитель — гексан.

ченного с использованием бис-2-этилгексилфосфатного катализатора, характеризуются одинаковым содержанием углеродкаучукового геля с несколько более высоким индексом набухания по сравнению с резиновыми смесями на основе СКИ-5. Все это должно приводить к лучшей перерабатываемости каучука и к улучшению его технологических свойств.

Резиновые смеси на основе исследуемого полимера вулканизируются быстрее и характеризуются более высоким значением крутящего момента  $M_H$  по сравнению со смесями на основе СКИ-5 и, следовательно, более высо-

кими прочностными характеристиками на разрыв и раздир (табл. 4).

Таким образом, исследованная система на основе 2-алкилфосфата неодима является эффективным катализатором полимеризации изопрена и позволяет получать полиизопрен с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и с содержанием цис-звеньев не менее 97%. Синтезированный продукт не уступает по физико-механическим свойствам промышленному синтетическому каучуку СКИ-5.

Таблица 4.. Физико-механические свойства исследуемых полиизопренов в сравнении с промышленным каучуком СКИ-5ПМ

№ образца	№ 1	№ 2	СКИ-5ПМ партия 33/1
Свойства каучука			
$M_n \times 10^{-3} / M_w \times 10^{-3} / M_w / M_n$	363 / 1160 / 3,2	338 / 1135 / 3,4	348 / 1300 / 3,7
Содержание 3,4 звеньев, %	2,6	2,3	2,4
Гель в каучуке, % масс.	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
Вязкость по Муни, МБ(1+4)100 °С	82,6	80,6	78,8
Пластичность по Кареру	0,36	0,36	0,30
Эластическое восстановление, мм	1,06	1,09	1,71
Свойства резиновых смесей (по рецептуре ISO 2303)			
Содержание углеродкаучукового геля, %	38,40	37,6	37,08
Индекс набухания	14,40	13,40	11,77
Вулканизационные характеристики (реометр MDR-2000, T=160 °С)			
$t_{90}$ , мин	6,86	7,44	8,17
$M_{Hr}$ , dNm	13,77	13,42	12,46
Свойства вулканизатов. Время вулканизации 30 мин, температура вулканизации 135 °С			
Напряжение при 300% растяжении, МПа	11,9	11,7	11,2
Условная прочность при растяжении, МПа	27,9	27,3	25,9
Относительное удлинение при разрыве, %	510	520	520
Остаточное удлинение после разрыва, %	22	18	24
Твёрдость по Шору	57	57	56
Эластичность по отскоку, %			
23 °С	48	47	46
100 °С	55	55	54
Прочность на раздир, кНм	85	84	76

Условия полимеризации:  $[i-C_5H_8] = 1,6$  моль/л,  $[Nd] = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $T_{пол} = 50^\circ C$ , время — 60 мин, растворитель — гексан.

Литература:

1. Бубнова С.В., Бодрова В.С., Дьячкова Е.С., Дроздов Б.Т., Васильев В.А. Полимеризация изопрена с катализаторами на основе 2-этилгексилфосфата неодима // Каучук и Резина, 2014. — №1. — с. 16–19.
2. M.P. Jenson, R. Chiarizia, V. Urban, Investigation of the aggregation of the neodymium complexes of dialkylphosphoric, -oxothiophosphinic, and -dithiophosphinic acids in toluene // Solvent Extraction and Ion Exchange. — 2001. — № 19(5). — P. 865–884.
3. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З. А., Давиденко Н.К., Крисс Е.Е., Ермоленко В.И. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. — Киев: Наукова думка, 1966.

Авторы благодарят ведущего научного сотрудника И.М. Цыпкину за помощь в проведении физико-механических испытаний резин, а также М.А. Ерёмину за помощь в изучении молекулярно-массовых характеристик полиизопрена.

## Превосходство некоторой отечественной продукции из полиуретана перед зарубежными аналогами

Попов Сергей Владимирович, аспирант;

Дальгрэн Ирина Владимировна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

Елфимова Ирина Анатольевна, научный сотрудник;

Елфимов Павел Владимирович, старший научный сотрудник;

Дидиченко Артём Павлович, научный сотрудник;

Елфимов Владимир Владимирович, кандидат химических наук;

Аветисян Армен Рудикович, инженер

Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В.Лебедева» (ФГУП «НИИСК») (г. Санкт-Петербург)

В 2011 году ФГУП «НИИСК» предложил одному из петербургских портовых терминалов, осуществляющих перевалку сыпучих грузов, использовать в технологической схеме своего предприятия полиуретановые скребки отечественного производства для очистки резиноканевых конвейерных лент. Ранее, с момента ввода данного терминала в эксплуатацию, на предприятии использовались аналогичные скребки европейского производства.

Скребок имеет конструкцию, изображенную на рис. 1.

На металлическом основании расположены два лезвия из полиуретана, полученные методом заливки материала в форму.

Характеристики материала: Стойкость к воздействию жиров и масел; Полимер — AU DIN ISO 1629; Твердость —  $90 \pm 5$  Shore A ISO 868-2003 (DIN 53505); Истирание —  $70 \text{ мм}^3$  DIN ISO 4649–2006; Цвет — Коричневый.

Скребок устанавливается снизу конвейера, в 100–150 мм за цилиндрической поверхностью приводного или ведомого барабана (рис. 2.), для обеспечения оптимальной силы прижима и сбрасывания загрязнений в приемный бункер. При работе полиуретановые лезвия скребков испытывают большие знакопеременные нагрузки (вибрация ленты и неравномерность её хода) и подвержены сильному абразивному износу, т.к. транспортируемые сыпучие материалы (уголь, сера, удобрения и др.) чрезвычайно абразивны.

Каждая замена изношенного скребка сопряжена с остановкой конвейера и его регламентным простоем на время замены. Любой простой оборудования на действующем

производстве — это снижение эффективности производства, и, следовательно, увеличение себестоимости перевалки грузов. Поэтому, с точки зрения предприятия-потребителя, которое эксплуатирует скребки, чрезвычайно важна абразивная стойкость материала лезвий скребков.

В ФГУП «НИИСК» были тщательно изучены свойства полиуретанов, которые применяются зарубежными производителями для изготовления лезвий аналогичных скребков. Как выяснилось в результате всестороннего тестирования — разработанные в ФГУП «НИИСК» отечественные материалы (полиуретаны) значительно превосходят зарубежные аналоги по стойкости к абразивному износу.

На основании этого было принято решение изготовить опытный образец скребка для очистки конвейерных лент шириной 1400 мм и предоставить его на тестовую эксплуатацию в портовый погрузочно-разгрузочный терминал.

Полиуретановая композиция была разработана и изготовлена специалистами нашего института с учетом требований по химостойкости, знакопеременным нагрузкам и, что особенно важно, повышенной стойкости к абразивному износу. В результате был получен материал, который отвечал всем вышеперечисленным требованиям и позволял получать изделия методом свободной заливки с последующим нагревом и отверждением в форме при температуре 50–60 °С.

Для формирования чистящих лезвий из полиуретана была спроектирована специальная форма с электрическим подогревом, в которую заливалась полиуретановая композиция. Форма была изготовлена из полых алюми-

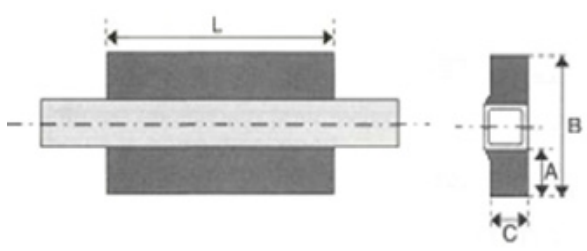


Рис. 1. Конструкция полиуретанового скребка

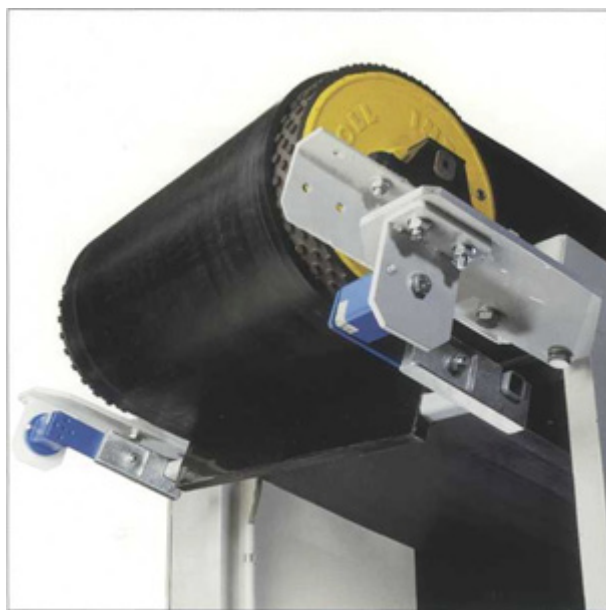


Рис. 2. Вид расположения скребка на ведомом барабане конвейерной ленты

ниевых профилей, скрепленных между собой болтовыми соединениями для удобства извлечения готового скребка после отверждения полиуретановой композиции. Полые профили позволяют разместить электрический нагревательный элемент внутри формы для поддержания постоянной температуры 50–60 °С. Перед заливкой полиуретановая композиция подвергается вакуумированию для исключения образования воздушных пор и повышения однородности готового изделия. Вопрос изготовления формы обсуждался специалистами на техническом совещании. Основным препятствием развития данного проекта по мнению специалистов служила дороговизна изготовления формы. В последствие, сотрудниками нашей лаборатории был найден оригинальный и очень экономичный вариант конструкции и изготовления формы, который и был воплощён в жизнь. Техническое решение создания недорогой и простой технологической оснастки является новым научным подходом в данном направлении и продемонстрировало хороший результат.

Скребок отечественного производства отлично зарекомендовал себя, работая в реальных условиях погрузочно-разгрузочного терминала. По результатам тестирования изделие в три раза превосходит лучший зарубежный аналог по времени непрерывной работы при прочих одинаковых условиях эксплуатации. По результатам испытания изделия — скребка сотрудниками и руководством терминала был дан положительный письменный отзыв о работоспособности изделия.

В настоящий момент в ФГУП «НИИСК» готовится к поставке вторая партия скребков для вышеупомяну-

того предприятия. Продукция, изготовленная в ФГУП «НИИСК» оказалась наиболее привлекательной среди аналогичных изделий других производителей.

Современная модель капиталистической экономики диктует необходимость короткого жизненного цикла товара. В связи с этим, мы чувствуем на личном опыте, что и бытовая техника, и автомобили и многие другие товары широкого спроса в современном мире рассчитаны на работу в течение срока, не превышающего 5–7 лет эксплуатации. Аналогичная ситуация наблюдается и в товарах для промышленного потребления. Всё это направлено на обеспечение производителей продукции стабильной прибылью за счёт конечного потребителя.

Парадокс современной экономики заключается в том, что отличная продукция с точки зрения качества и эффективности работы оказывается непригодной для коммерции. Мы обнаружили подтверждение факта, что иностранные производители специально изготавливают скребки с пониженной износостойкостью, для того, чтобы клиенты чаще меняли скребки и заказывали их у производителя. Но такой подход является неприемлемым для государственной отечественной экономики.

Таким образом, становится очевидным то, что российские предприятия могут эффективно проводить импортозамещение некоторых товаров, причём с улучшением качественных характеристик при снижении цены и высокой степени отработки на нашей территории.

В условиях сегодняшних экономических санкций по отношению к России со стороны некоторых иностранных государств такой подход становится весьма актуальным.

## Стохастическое представление радикального роста цепи с учетом ее инициирования и обрыва

Родин Виктор Михайлович, кандидат химических наук;

Емельянов Геннадий Анатольевич, доктор химических наук;

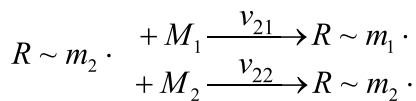
Ловчиков Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор

Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (г. Санкт-Петербург)

*Рассмотрено стохастическое представление процесса цепной сополимеризации с учетом инициирования и обрыва, который подчиняется марковской статистике. Получены зависимости среднечисленного молекулярно-массового распределения от степени полимеризации и переходных вероятностей при росте макроцепи.*

**Ключевые слова:** сополимеризация, стохастическая модель роста макроцепи, молекулярно-массовое распределение.

Реакционная способность активных центров на концах макроцепи, при рассмотрении процесса ее формирования, в большинстве случаев определяется природой последнего звена. С точки зрения классической кинетической модели это представляется следующим образом [1]:



где  $R \sim m_1 \cdot$  и  $R \sim m_2 \cdot$  — активные центры макромолекулы, оканчивающиеся мономерами  $M_1$  и  $M_2$ . Каждый акт присоединения мономера характеризуется скоростью протекания реакции  $v_{ij}$  ( $i, j = 1, 2$ ).

При этом составы сополимера и мономерной смеси связаны известным уравнением Майо-Льюиса [2]:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}$$

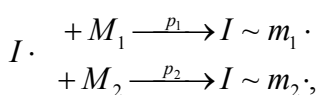
где  $[M_1]$  и  $[M_2]$  — концентрации мономеров  $M_1$  и  $M_2$ ,  $m_1$  и  $m_2$  — концентрации звеньев в сополимере,  $r_1$  и  $r_2$  — относительные активности мономеров.

Модель построения цепи может быть представлена в стохастическом виде [3, 4, 5]. В этом случае вместо скоростей элементарных актов роста рассматриваются вероятности перехода активного центра из  $i$ -го состояния в  $j$ -ое —  $p_{ij}$ . При этом мы нивелируем принятые по умолчанию приближения относительно первого порядка протекания реакций роста цепи по активному центру и по мономеру, а также условие стационарности. Также существенным отличием стохастического описания от кинетического является то, что его модельные параметры инвариантны относительно реального времени. То есть время в этом подходе измеряется не секундами или каким-либо другими периодами гармонического колебания, а числом актов присоединения.

В случае стохастического описания последовательности актов присоединения описываются показательной функцией  $(p_{ij})^n$ . Для учета инициирования и обрыва цепи необходимо ввести во множество событий присоединений соизмеримую оценку процессов возникновения радикалов и их гибели.

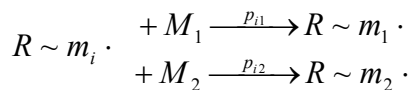
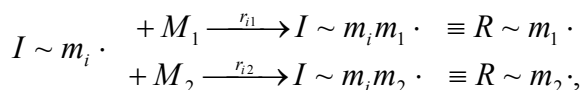
Будем считать, что после присоединения второго мономера к инициатору мы уже не различаем структуры макрорадикала дальше концевое звено. Гибель радикала может происходить на стадиях инициирования, первоначального и последующего роста цепи. Общую схему процесса инициирования, роста и обрыва цепи в концевой модели сополимеризации можно представить в виде набора уравнений следующих переходов:

— инициирование

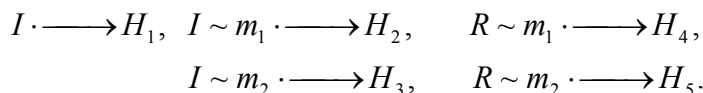




— рост цепи



обрыв цепи



Здесь  $I \cdot$  — иницирующий активный центр,  $p_i$  — вероятности присоединения к  $I \cdot$  мономера  $M_i$ ;  $r_{ij}$  — вероятность присоединения второго мономерного звена,  $p_{ij}$  — вероятность перехода состояния  $R \sim m_i$  в  $R \sim m_j$ , или вероятность присоединения мономера  $M_j$  к  $R \sim m_i$  ( $i, j = 1, 2$ );  $H_1, H_2, H_3, H_4, H_5$  — состояния гибели радикала на различных стадиях роста макроцепи.

То же самое можно изобразить в виде дерева событий, на котором выделен путь образования цепи  $I m_2 m_1 m_2 m_1 m_2 m_2 m_1 H_4$  (рис. 1).

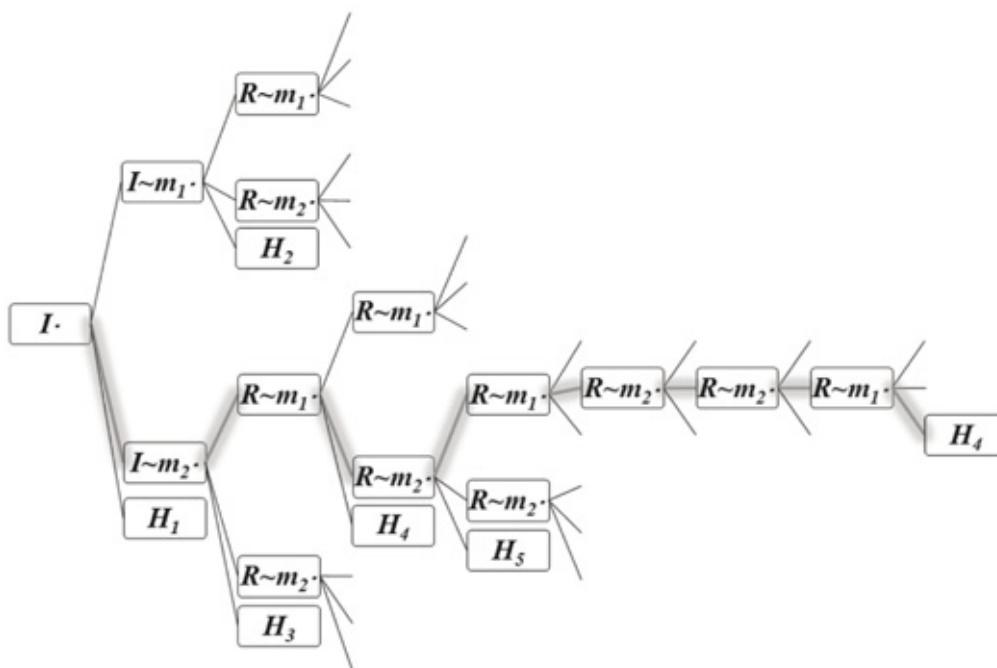


Рис. 1. Дерево событий при росте полимерной цепи

В теории конечных цепей Маркова полный процесс представляется с помощью канонической формы матрицы переходных вероятностей [5, 6]. Каноническая форма матрицы на примере сополимеризации  $m_1$  и  $m_2$  имеет следующий вид (рис. 2).

В данной матрице справа указаны начальные состояния элементарных актов процесса сополимеризации, а внизу — состояния, в которые он в результате попадает.

В этом случае есть возможность представить стохастическое описание среднечисленного молекулярно-массового распределения  $q(n)$  в зависимости от степени полимеризации  $n$ .

$$q(n) = n \cdot p_i \cdot r_{ij} \cdot (p_{ij})^n \cdot (1 - p_{ii} - p_{ij})$$

Если не рассматривать суперпозицию процессов роста по отношению к актам иницирования и различным вариантам гибели макрорадикала, то вид этой зависимости достаточно сложен. Результатом может быть молекулярно-массовое распределение с некоторым количеством экстремумов.



Литература:

1. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. 3 изд. М.: Высшая школа, 1981. — 656 с.
2. Mayo F.R., Lewis F.M. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. №9. P. 1594–1601.
3. Price F.P. Copolymerization Mathematics and the Description of Stereoregular Polymers // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. №1. P. 209–218.
4. Koenig J.L. Chemical Microstructure of Polymer Chains. New York: Wiley, 1982. 414 p.
5. Ловчиков В.А. Автореф. ... канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК, 1982.
6. Кемени Д.Д., Снелл Д.Л. Конечные цепи Маркова. М.: Наука, 1970. — 272 с.
7. Flory P.J. Molecular size distribution in linear condensation polymers // J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. №10. P. 1877–1885.

## Структура и свойства резин на основе органических окисей

Румянцева Анастасия Витальевна, аспирант;

Клочков Валерий Иванович, кандидат технических наук, доцент;

Курлянд Сергей Карлович, доктор технических наук, профессор;

Хвостик Григорий Максимович, доктор химических наук

Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (г. Санкт-Петербург)

Объектами исследования служили эпихлоргидриновые и пропиленоксидные каучуки, выпускаемые зарубежными и отечественными фирмами. Эти каучуки имеют различные структурные и молекулярные параметры, что отражается на их технологических и эксплуатационных свойствах. В данной работе были исследованы структура и физические свойства отечественных и импортных каучуков на основе органических окисей: синтетический каучук пропиленоксидный (СКПО, PECO), синтетический каучук эпихлоргидриновый (СКЭХГ-СТ) производства ОАО «Синтезкаучук» г. Стерлитамак; Т-6000 и Т-3000 — эпихлоргидриновые каучуки фирмы «Zeon» и Hebei Lixing Special Rubber Co (Китай), а также резины на их основе.

Для определения структуры каучуков использовали методы ЯМР и гелепроникающей хроматографии. Для определения температуры стеклования использовали метод ДСК. Вязкость по Муни определяли по ISO289. Кинетику вулканизации определяли на вулканометре MDR2000 по ГОСТ 12535-78. Физико-механические свойства определяли по ГОСТ 269-66, ГОСТ 270-75, ГОСТ 263-53.

С помощью метода ЯМР высокого разрешения был установлен мономерный состав каучуков, в т.ч.: оксид пропилена (ОП), оксид этилена (ОЭ), эпихлоргидрин (ЭХГ), аллилглицидиловый эфир (АГЭ) (табл. 1).

Каучуки СКЭХГ-СТ, Т-3000 и PECO являются сополимерами этилен(пропилен)оксида, эпихлоргидрина и аллилглицидилового эфира. Некоторые их свойства представлены в таблице 2. Каучуки СКЭХГ-СТ, Т-3000 имеют близкий мономерный состав, однако их физические и технологические свойства существенно различаются. Температуры стеклования, определённые с помощью ДСК составляют: СКЭХГ-СТ — -38 °С, каучук Т-3000 — -44 °С, каучук PECO — -50 °С. Температуры стеклования этих каучуков согласуются с содержанием ЭХГ в макромолекуле каучука. Несмотря на большое различие молекулярных масс при близком ММР, эти каучуки имеют вязкости: по Муни 87 и 60 ед.Муни. Вязкости (кПа), определённые на RPA-2000 отличаются ещё меньше и имеют значение (при деформации 7% и 627%, соответственно): Т-3000 — 90 и 9.8, СКЭХГ-СТ 89.5 и 10.4. Каучук PECO

Таблица 1. Содержание мономерных звеньев в каучуках

Каучуки	ОП, %	ОЭ, %	ЭХГ, %	АГЭ, %	t <sub>g</sub> , °С
Т-6000	83,7	-	12,4	3,9	-62
Т-3000	-	48,8	47,7	3,5	-44
СКПО	98,1	-	-	1,9	-68
СКЭХГ-СТ	40,4	-	57,0	2,6	-38
PECO	-	61,7	34	4,3	-50

имеет значительно меньшую молекулярную массу, что согласуется с его относительно низким значением вязкости по Муни. Определение молекулярных характеристик, вязкости и модуля  $G'$  после вальцевания (60 °С, 10 мин., зазор 0,5 мм, вальцы 630x315) показало, что эти каучуки имеют склонность к деструкции при переработке, причём каучуки СКЭХГ-СТ и Т-3000 деструктируют в большей степени, чем каучук РЕСО (таблицы 2, 3).

Низкие значения вязкости каучука СКЭХГ-СТ при большой молекулярной массе можно объяснить большим содержанием геля, возможность образования которого подтверждают в работы по синтезу этих каучуков.

Для большинства каучуков наблюдается снижение вязкости при увеличении скорости деформации. Для всех рассмотренных нами каучуков эта зависимость также подтверждается. В данном случае увеличение деформации при заданной частоте означает увеличение скорости деформации. При больших скоростях деформации, которые наблюдаются в процессе переработки, например, изготовление резиновых смесей, вязкости этих каучуков снижаются до сопоставимых значений (таблица 4).

Для каучуков Т-3000, Т-6000 и РЕСО наблюдается аномальная зависимость вязкости от температуры. Динамическая вязкость практически не зависит от температуры, а комплексная вязкость линейно снижается при увеличении температуры. При этом степень снижения вязкости незначительна: вязкость снижается в 3 раза при увеличении температуры от 50 до 200 °С, что соответствует 0,4% при изменении температуры на каждые 20°.

Близкие по структуре каучуки Т-3000 и РЕСО имеют аналогичные температурные зависимости вязкости, с той лишь разницей, что вязкость каучука РЕСО ниже в 1,5 раза (рис. 1).

Слабая зависимость вязкости от температуры является положительным фактором при изготовлении и последующей переработки резиновых смесей. При вальцевании каучуки СКПО и Т-6000 деструктируют (табл. 5). Вязкость и действительный модуль сдвига у каучука Т-6000 до и после вальцевания уменьшаются незначительно (табл. 6).

Согласно ТУ 38.403635-90 изготовление резиновых смесей проводили при температуре валков 60 °С, при этой температуре наблюдается минимальная деструкция кау-

Таблица 2. Свойства каучуков (вязкость и модуль  $G'$ ) до и после вальцевания при 60 °С

Марка каучука	Параметры определения: температура 100 °С, частота 1 СРМ					
	Комплексная вязкость $n^*$ , $\text{апк} \cdot 10^{-5}$ , Pa-s			Действительный модуль $G'$ , кПа		
	До вальцевания	5 мин. вальцевания	10 мин. вальцевания	До вальцевания	5 мин. вальцевания	10 мин. вальцевания
Т-3000	$4,6 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^5$	$3,8 \cdot 10^5$	43	36,5	34,1
СКЭХГ-СТ	$15,6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	153	16,3	11,3
РЕСО	$2,3 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$	19	18,7	15

Таблица 3. Молекулярные характеристики каучуков до и после вальцевания

Марка каучука	Вязкость по Муни, 100 °С	$M_w$		$M_w/M_n$	
		До вальцевания	После вальцевания	До вальцевания	После вальцевания
Т-3000	87	$3,6 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	3,32	3,26
СКЭХГ-СТ	60	$1,5 \cdot 10^5$	$7,0 \cdot 10^5$	3,01	3,13
РЕСО	53	$1,4 \cdot 10^5$	-	4,93	-

Таблица 4. Зависимость вязкости и модуля  $G'$  от величины деформации при частоте 1 Гц

Марка каучука	Действительный модуль, $G'$ , кПа		Динамическая вязкость, $\eta'$ , Pa-s		$\text{tg } \delta$	
	Деформация		Деформация, $10^{-3}$		Деформация	
	7	627	7	627	7	627
Т-6000	134,0	7,1	15,0	7,0	0,351	2,997
Т-3000	90,0	9,8	12,6	6,4	0,438	2,052
СКПО	216,0	9,6	3,2	8,7	0,462	2,837
СКЭХГ-СТ	89,0	10,4	12,8	4,7	0,451	1,437

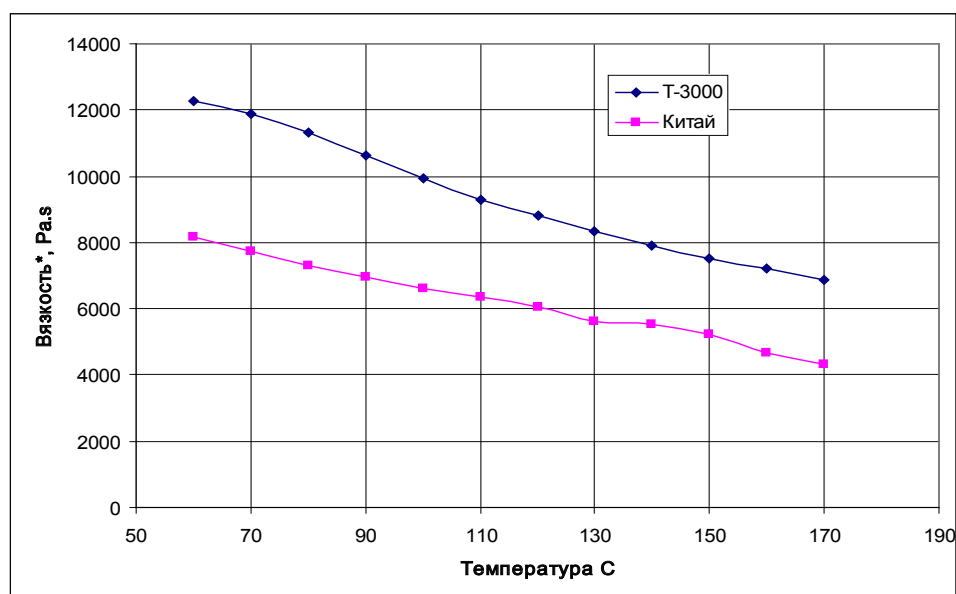


Рис. 1. Зависимость вязкости от температуры для каучуков Т-3000 и РЕСО

чуков. Каучуки и резиновые смеси на основе эпихлоргидриновых и пропиленоксидных каучуков имеют большое эластическое восстановление, которое затрудняет их переработку, однако, оно снижается при введении специальных ингредиентов резиновой смеси.

Структурирование каучуков на основе органических окисей имеет ряд особенностей. Структурирование их перекисями сопровождается деструкцией, особенно при больших временах вулканизации (рис. 2) и протекает более интенсивно при увеличении содержания перекиси. Поэтому перекисная вулканизация не эффективна в каучуках на основе органических окисей.

В качестве ускорителей серной вулканизации использовали каптакс, тиурам, альтакс, сульфенамид,ДФГ. По-

скольку в ускорителях вулканизации содержатся активные функциональные группы, которые могут взаимодействовать с активным хлором СКЭХГ в макромолекуле, то нами было проведено исследование влияния различных ускорителей в отсутствие серы. Было установлено, что структурирования не наблюдаются в присутствии альтакса, каптакса, сульфенамида и ДФГ (за исключением Т-3000). Все эти каучуки вулканизируются тиурамом в отсутствие серы. Серная вулканизация в присутствии каптакса, альтакса и сульфенамида протекает с невысокой скоростью и не достигает постоянного значения модуля (рис. 3 и 4). Более эффективно протекает вулканизация в присутствии комбинаций ускорителей каптакс-тиурам, сульфенамид-тиурам (рис. 5).

Таблица 5. Молекулярные характеристики каучуков Т-6000 и СКПО до и после вальцевания

Марка каучука	M <sub>w</sub>		M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	
	До вальцевания	После вальцевания	До вальцевания	После вальцевания
Т-6000	9,1·10 <sup>5</sup>	7,0·10 <sup>5</sup>	2,25	1,66
СКПО	13,7·10 <sup>5</sup>	10,6·10 <sup>5</sup>	2,95	2,78

Таблица 6. Значения вязкости и действительного модуля сдвига каучуков Т-6000 и СКПО до и после вальцевания

Марка каучука	Параметры определения: температура 100°С, частота 1 СРМ					
	Комплексная вязкость n*, апк·10 <sup>-5</sup> , Pa·s			Действительный модуль G', кРа		
	До вальцевания	5 мин. вальцевания	10 мин. вальцевания	До вальцевания	5 мин. вальцевания	10 мин. вальцевания
Т-6000	5,4	3,6	4,6	47,0	26,8	34,6
СКПО	9,7	4,6	3,3	90,0	33,7	21,4

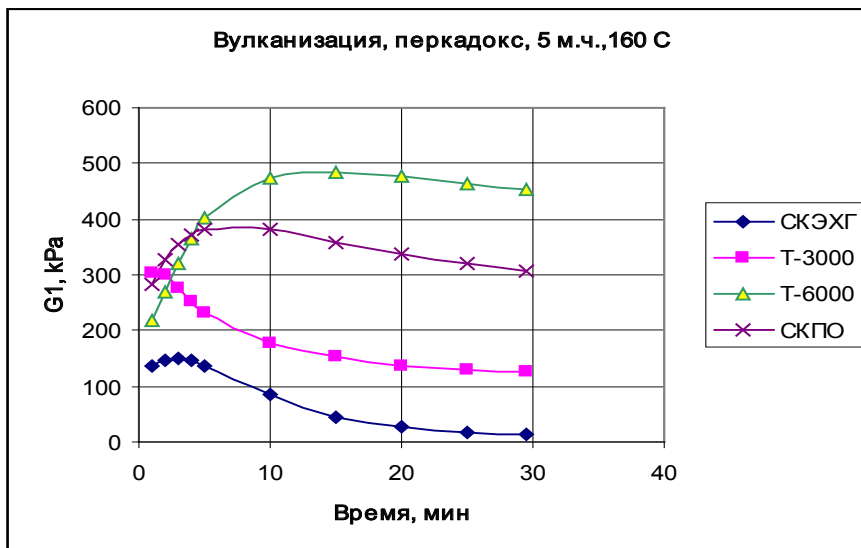


Рис. 2. Перекисная вулканизация оксидных каучуков

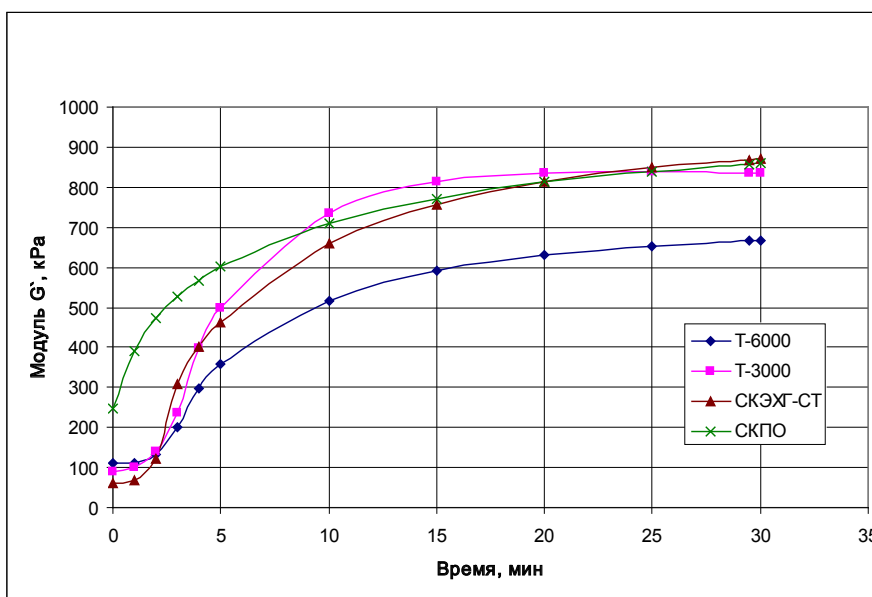


Рис. 3. Кинетика вулканизации резиновых смесей в присутствии тиурама при 160°С

Незаполненные резины на основе СКПО имеют высокие физико-механические свойства (табл. 7). Следует отметить, что прочность и относительное удлинение резин на основе СКПО увеличиваются при введении небольшого количества (1 масс.ч.) сажи, т.е. технического углерода (ТУ), что, очевидно, связано с кристаллизацией при растяжении данного каучука.

Физико-механические свойства резин зависят от активности сажи. Резины на основе каучука Т-3000 имеют высокие прочности в присутствии активных саж П-324, П-234, П-514. Малоактивная сажа П-803 не обеспечивает высокого уровня свойств.

Резины на основе каучука Т-6000 имеют несколько

меньшую прочность и эластичность, близкую к резинам на основе каучука Т-3000 (табл. 8).

Из анализа зависимости физико-механических характеристик резин можно сделать выводы, что требуемый уровень свойств может быть достигнут варьированием количества и типа наполнителя, а технологические свойства можно регулировать путем изменения типа и дозировки ускорителя.

На основе исследуемых нами каучуков были изготовлены стандартные резиновые смеси по ТУ 38.403635-90 с использованием ТУ П-324 и серной вулканизирующей группой каптакс-тиурам. Результаты испытаний приведены в табл. 9.

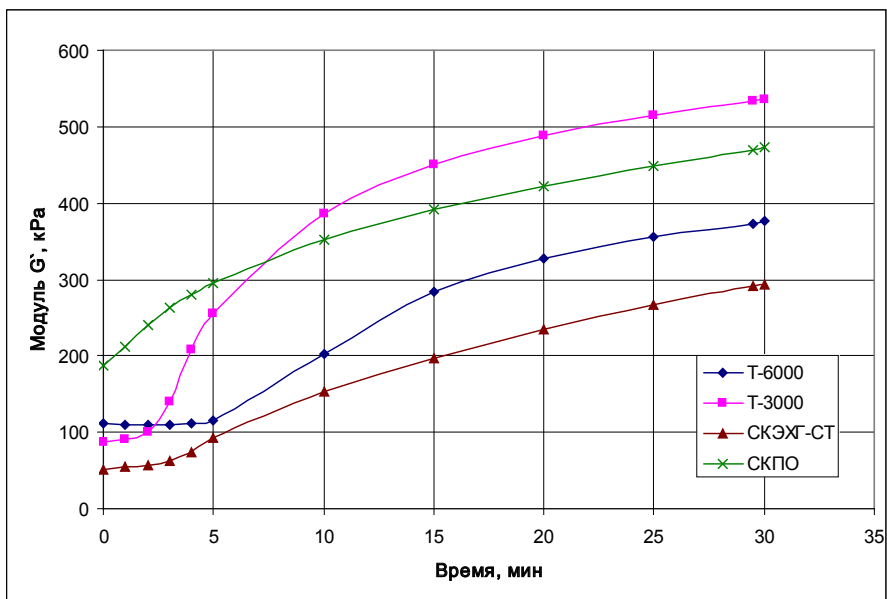


Рис. 4. Кинетика вулканизации резиновых в присутствии сульфенамида при 160°C

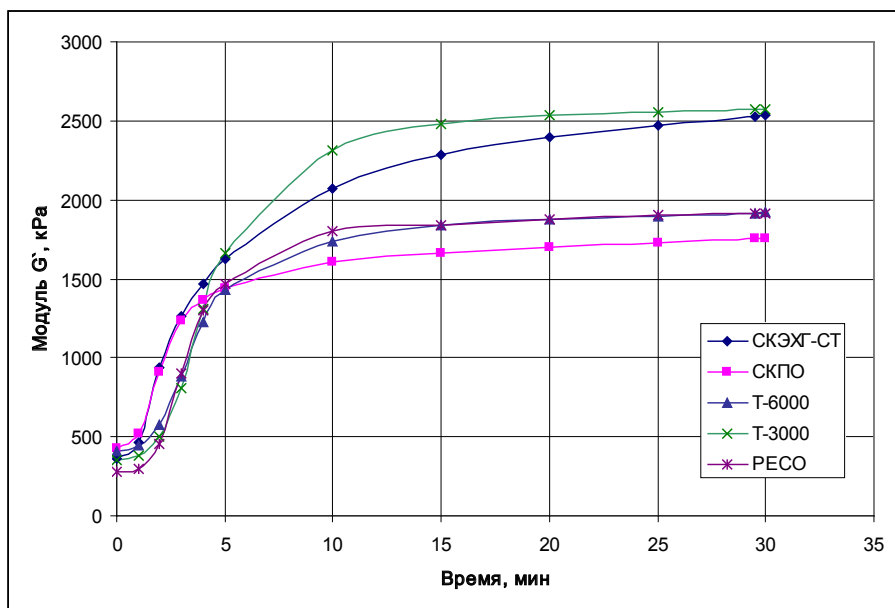


Рис. 5. Кинетика вулканизации резиновых смесей в присутствии каптакс-тиурама при 160°C

Таблица 7. Физико-механические показатели резин на основе каучука СКПО с различным содержанием ТУ П-324

Содержание ТУ П324, масс. ч.	Модуль при 100% удлинения $\sigma_{100}$ , МПа	Прочность при разрыве $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве, $\epsilon_{pr}$ , %	Остаточное удлинение при разрыве $\epsilon_{остr}$ , %	Твердость ТМ-2, у.е.
0	0,7	20,4	740	18	49
1	0,7	26,3	830	20	48
10	1,3	24,5	780	32	54
20	1,8	21,6	660	25	60
30	2,2	17,8	550	21	66
40	2,8	17,1	480	18	72
50	4,1	15,3	370	15	78

Таблица 8. Состав и свойства резин на основе каучуков Т-3000, Т-6000 с различным содержанием ТУ

Т-3000	100	100	50	100				
Т-6000	-				100	100	50	100
Стеариновая к-та	2	2	1	2	1	1	0,5	1
ZnO	3	3	1,5	3	5	5	2,5	5
MgO	2	2	1	2	-	-	-	-
Каптакс	0,8	0,8	0,4	0,8	0,5	0,5	0,25	0,5
Тиурам	1,5	1,5	0,75	1,5	1	1	0,5	1
S	1	1	0,5	1	1	1	0,5	1
П-324	40	-	-	-	40	-	-	-
П-234	-	30	-	-	-	30	-	-
П-514	-	-	30	-	-	-	30	-
П-803	-	-	-	100	-	-	-	100
Вулканизация 140 °С 60 мин								
Модуль при 100% удлинении, МПа	7,7	5,7	12,5	-	5,2	3,6	8,5	-
Прочность при разрыве, МПа	19,6	19,7	15,0	11,2	14,8	12,9	12,4	9,4
Относительное удлинение при разрыве, %	325	390	150	65	320	380	200	100
Остаточное удлинение при разрыве, %	5	11	3	0	6	9	2	0

Таблица 9. Свойства стандартных резин на основе оксидных каучуков

Показатель \ Марка каучука	СКЭХГ-СТ	СКПО	Т-6000	Т-3000	РЕСО
Модуль при 100% удлинении, МПа	5,85	4,5	5,3	7,1	6,6
Прочность при разрыве, МПа	15,7	15,8	15,6	20,4	17,4
Относительное удлинение при разрыве, %	325	345	330	290	300
Остаточное удлинение при разрыве, %	25	9	8	8	16
Твердость ТМ-2, у.е.	85	77	75	79	73-77
Коэффициент морозостойкости при температуре:					
— 20°С	0,42	0,87	0,85	0,84	0,47
— 30°С	0,16	0,83	0,77	0,59	0,46
— 40°С	0,05	0,72	0,66	0,10	0,31
— 50°С	—	0,62	0,32	—	0,05
— 60°С	—	0,31	0,06	—	—

Таким образом, в результате проведенных исследований нами установлено, что все выше указанные резины имеют достаточно высокую прочность при разрыве, относительное удлинение около 300–350%, достаточно низкие остаточные удлинения.

Следует отметить, что резины на основе каучуков СКПО, Т-6000 и РЕСО имеют хорошие низкотемпературные свойства, что согласуется с установленными значениями температур стеклования, определенными методом ДСК для чистых (ненаполненных) каучуков.



## Практический опыт использования вискозиметра Муни MV-2000 фирмы «Альфа Технолджис» для оценки свойств эластомеров. Анализ и перспективы

Фортунов Дмитрий Сергеевич, научный сотрудник;

Цыпкина Ирина Михайловна, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;

Блохина Елена Геннадьевна, научный сотрудник;

Зарева Анна Викторовна, аспирант, научный сотрудник;

Ткаченко Георгий Трофимович, кандидат технических наук, заведующий лабораторией

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК») (г. Санкт-Петербург)

Научно-исследовательские проекты, связанные с интенсивными разработками конкурентоспособных технологий и материалов требуют применения современных методов исследования и оборудования как для изучения новых эластомеров и композиций на их основе, так и улучшения качества выпускаемой продукции. На сегодняшний день прогрессирующий парк испытательного оборудования ФГУП «НИИСК» позволяет в полной мере решать эти задачи [1, 4].

Технологические свойства каучуков и резиновых смесей — это комплекс показателей, характеризующих их поведение на различных стадиях переработки. Вязкость по Муни является важнейшим из этих показателей. Во всем мире в производстве каучуков и резиновых смесей широко применяется метод определения вязкости по Муни с использованием ротационных вискозиметров дискового типа, работающих в режиме постоянной скорости сдвига. Прибор измеряет крутящий момент на валу ротора в зависимости от времени испытания:  $M_{кр.} = f(t)$ .

От типа полимера, его химического строения, молекулярных параметров и т.д. зависят условия определения вязкости по Муни, они могут быть разными.

В настоящее время в химической промышленности в основном применяются вискозиметры Муни 1500S фирмы «Monsanto», MV-2000 и 2000E фирмы «Альфа Технолджис», MV-2000 и V-MV-3000 фирмы «Mop Tech». С помощью вискозиметров нового поколения можно не только измерить вязкость по Муни каучуков или резиновых смесей, но и определить релаксацию напряжения этих материалов. Измерение релаксации напряжения позволяет получить информацию об изменении таких характеристик полимера как содержание геля, молекулярно-массовое распределение, молекулярная масса, а для композиций оценить влияние типа и дозировки наполнителя, условий смешения и т.д. Важным преимуществом релаксации по Муни является очень короткое время, необходимое для испытания.

Вискозиметр Муни MV-2000 фирмы «Альфа Технолджис» в ФГУП «НИИСК» с 2010 года активно используется для решения задач института и опытного завода. Его преимущества перед вискозиметрами серии 1500S, также применяющимися для контроля качества, очевидны.

В ФГУП «НИИСК» испытания каучуков проводятся в соответствии со следующими стандартами:

ГОСТ 10722-76. Каучуки и резиновые смеси. Метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации.

МС ИСО 289-1:2005. Каучук невулканизованный. Определение вязкости при помощи вискозиметра со сдвиговым диском. Ч.1. Определение вязкости по вискозиметру Муни.

МС ИСО 289-2:2005. Каучук невулканизованный. Определение вязкости при помощи вискозиметра со сдвиговым диском. Ч.2. Определение характеристик предварительной вулканизации.

МС ИСО 289-3: 2005. Каучук невулканизованный. Определение вязкости при помощи вискозиметра со сдвиговым диском. Ч.3. Определение показателя по Муни неокрашенного, маслосодержащего полимеризованного в эмульсии бутадиен-стирольного каучука.

МС ИСО 289-4: 2005. Каучук невулканизованный. Определение вязкости при помощи вискозиметра со сдвиговым диском. Ч.4. Определение скорости релаксации напряжений по Муни.

ГОСТ Р 54552–2011. Национальный стандарт Российской Федерации. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни.

Следует обратить внимание, что наряду с ГОСТ 10722-76, международным стандартом ИСО 289, включающим четыре части, с 2012 года на этот метод испытания введен национальный стандарт РФ, по сути представляющий собой аналог американского стандарта ASTM D-1646, включающий определения параметров релаксации.

Программное обеспечение прибора MV-2000 фирмы «Альфа Технолджис» позволяет получить результаты испытания в виде типичной кривой вязкости по Муни с последующей релаксацией напряжения. По окончании определяют площадь, ограниченную кривой А от начала релаксации  $t_0$  до ее окончания  $t_f$  по следующей формуле:

$$A = \frac{k}{(\alpha + 1)} \times (t_f^{\alpha+1} - t_0^{\alpha+1})$$

Исследованию процессов определения релаксации напряжения с использованием вискозиметра Муни посвящено значительное количество публикаций, в частности, работы С.В. Афанасьева по изопреновому каучуку [2, 3, 5, 6]. Однако, на наш взгляд, все они достаточно сложны

и не очень удобны для оперативного контроля качества изучаемых образцов. Нами был выбран показатель  $M_{60}$ , определяющий значение вязкости по Муни через 1 мин после остановки ротора. Этот параметр достаточно чувствителен к микро- и макроструктуре каучука, применению различных модификаторов и наполнителей, в том числе, наноструктур, хорошо коррелирует с результатами испытаний на других приборах.

Только в 2013 году на вискозиметре Муни MV-2000 нами было проведено 718 испытаний, исследовалось качество перфторированных каучуков «Неофтон-Н» для поставки зарубежным заказчикам, и так же проводили следующие исследования.

1. Определяли технологические свойства опытных перфторированных каучуков и резиновых смесей с наполнителями различной природы, фторопластами, POSS-ами;

2. Оценивали способность к подвулканизации резиновых смесей с новыми вулканизирующими агентами, класса имидоламидинов. (ДИПИА-65 в сравнении с традиционным БОАФ).

3. Изучали технологические свойства опытных изопреновых каучуков, полученных с использованием каталитических систем на основе редкоземельных катализаторов в сравнении с промышленными изопреновыми каучуками СКИ-5ПМ, и резиновых смесей на их основе в рецептуре ИСО 2303 (пример на рис. 1).

4. Для синтетических полибутадиенов исследовали влияние модифицирующих добавок на процессы релаксации с целью уменьшения хладотекучести полимеров.

5. Изучали влияние типа и дозировок нанокремниевых наполнителей на технологические свойства протекторных резиновых смесей. Показано уменьшение их вязкости по

Муни, то есть улучшение технологических свойств при переработке.

6. Исследовали вязкость образцов 3,4-полиизопренов, содержащих различное количество винильных звеньев.

Возможности вискозиметра Муни MV-2000 позволяют определять показатели вязкости по Муни ряда силиконовых и фторсиликоновых каучуков, а также резиновых смесей на их основе (пример на рис. 2), определять показатели вязкости по Муни исходных полимеров, резиновых смесей после изготовления, влияние на показатели процессов шприцевания и сроки хранения смесей. По результатам испытаний подготовлен научно-технический отчет. В качестве основного вывода в отчете нами предложено к используемой схеме дополнить промежуточный контроль вязкости по Муни по ходу технологического процесса. Очевидно, что в процессе переработки на разных стадиях можно контролировать качество продукции и, таким образом, улучшить ее стабильность, однородность, снизить до минимума процент брака [7–9].

### Выводы

Современный вискозиметр Муни MV-2000 фирмы «Альфа Технолоджис» позволяет эффективно его использовать для определения целого ряда свойств и особенностей переработки различных полимеров и композиций на их основе.

Нами показаны возможности и эффективность применения вискозиметра Муни MV-2000 для контроля качества продукции, а именно, резиновых смесей, выпускаемых на опытном заводе ФГУП «НИИСК» в целях повышения конкурентоспособности.

## Синтетические цис-1,4 полиизопрены, полученные на редкоземельном катализаторе

Показатели	Россия		Китай
	СКИ-5	СКИ-5ПМ	СКИ-5
Вязкость по Муни $ML(1+4)_{100^{\circ}C}$	68,7	79,8	91,3
$M_{max}$	94,3	101,2	108,8
$M_{60}$	6,9	13,3	16,8
$\alpha$	-0,450	-0,346	-0,334

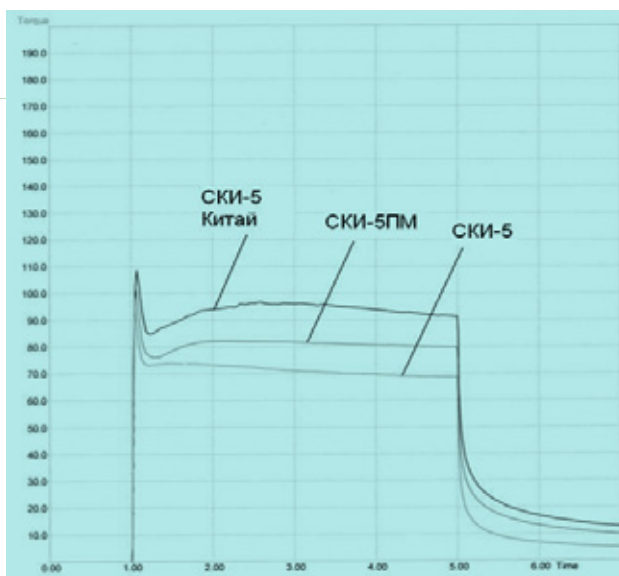


Рис. 1. Вязкость по Муни синтетических полиизопренов, полученных на редкоземельном катализаторе

## Фторсилоксановые полимеры СКТФТ-50, СКТФТ-100

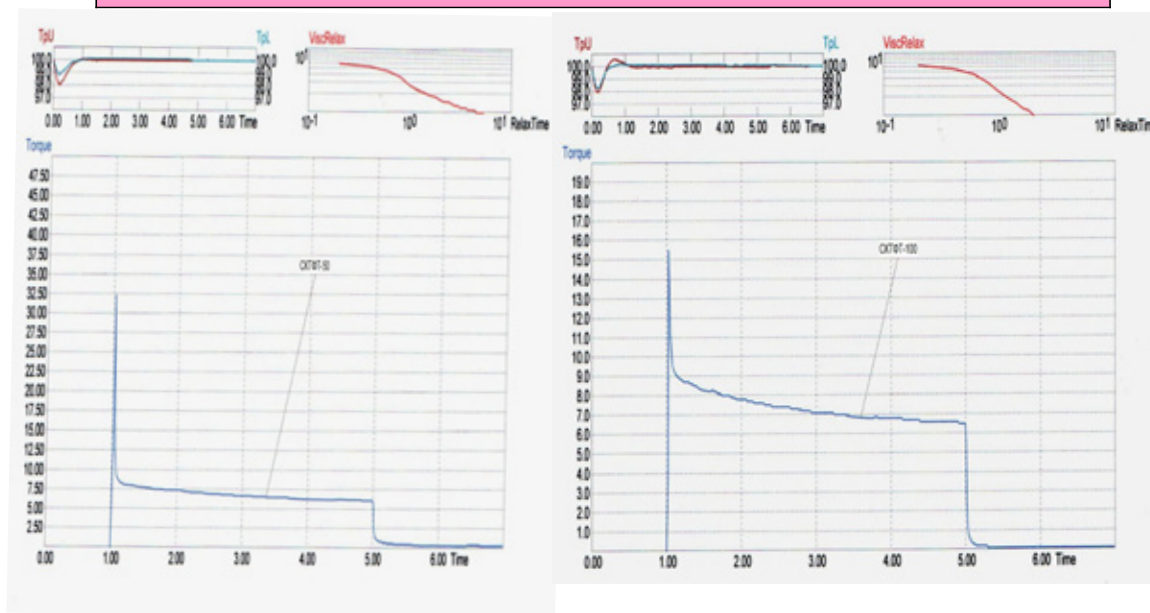


Рис. 2. Кривые вязкости по Муни фторсилоксановых полимеров различных марок

### Литература:

1. Смирнов В.П., Цыпкина И.М., Ковалев Н.Ф., Коган Л.М. Структура, механические свойства и переработка полиизопренов. В сб. Химическая модификация эластомеров и латексов, ЦНИИТЭНефтехим. — М., 1988. — с. 4—9.
2. Афанасьев С.В. Пластоэластические и релаксационные свойства цис-1,4-полиизопренов. Сообщение I. Каучук и резина. — 1989, №4. — с. 16—18.
3. Афанасьев С.В., Сире Е.М. Пластоэластические и релаксационные свойства цис-1,4-полиизопренов. Сообщение II. Каучук и резина. — 1989, №7. — с. 11—13.
4. Ткаченко Г.Т., Иванова Л.С., Шестернёва Э.В., Руран Г.В. Унификация методов оценки пластоэластических свойств СКИ — 3. Каучук и резина. — 1990, №3. — с. 24—26.
5. Афанасьев С.В. Пластоэластические свойства эластомеров. М., ЦНИИТЭНефтехим. — 1990. — 112 с.
6. Афанасьев С.В. Релаксационный метод контроля технологических свойств эластомеров. М.: ЦНИИТЭНефтехим. — 1991. — 80 с.
7. Ткаченко Г.Т., Цыпкина И.М., Волкова М.А., Мануйлова Е.А., Солодкий В.В., Губанов В.А. Методологические особенности оценки вязкостных и релаксационных характеристик каучука «Неофтон». /В сб. тез. доклад. «Первая всероссийская конференция по каучуку и резине», Москва, 26—28 февраля 2002. — с. 77—78.
8. Цыпкина И.М., Ткаченко Г.Т., Александрова Л.В., Баженов Ю.П. Комплексный подход к изучению пластоэластических, вязкостных и реологических свойств изопреновых каучуков различной макроструктуры и резиновых смесей на их основе. / В сб. тез. докл. «Первая всероссийская конференция по каучуку и резине». — Москва, 26-28 февраля 2002. — с. 80—81.
9. Ткаченко Г.Т., Цыпкина И.М., Ковалев Н.Ф., Смирнов В.П. Экспресс-оценка пластоэластических и релаксационных характеристик синтетических и натуральных полимеров./ Сб. докл. «10-я Российская научно-практическая конференция резинщиков. Москва, 19—23 мая 2003. — 234 с.

## Смесеые композиции на основе низкомолекулярных фтор(со)полимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом и определение физико-механических свойств их вулканизатов

Чернявский Григорий Геннадьевич, аспирант;

Баранец Ирина Владимировна, кандидат технических наук;

Пурцеладзе Виталий Ираклиевич, старший научный сотрудник;

Емельянов Геннадий Анатольевич, доктор химических наук

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК») (г. Санкт-Петербург)

*Получены смесеые композиции низкомолекулярных фтор(со)полимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом (СКФ 26 ОНМ и С-26АЭ) и исследованы физико-механические характеристики их вулканизатов. Показано, что использование в смесевой композиции фтор(со)полимеров с различным строением и молекулярной массой по мере насыщения СКФ 26 ОНМ (I) фторполимером С-26АЭ (II) в интервале от 60 до 80 % (масс.) приводит к инверсии фаз. Определены условия, при выполнении которых, получаемые на основе смесей фторполимеров вулканизаты проявляют улучшенные синергетические свойства.*

**Ключевые слова:** смесевая композиция, фтор(со)полимер, перфторалкилаллиловый эфир, инверсия фаз, микрофазовый анализ, вулканизат фтор(со)полимеров, физико-механические свойства.

### Введение

Фторсодержащие полимерные материалы обладают уникальной стойкостью в неблагоприятных условиях: воздействие химических и атмосферных факторов, а также ионизирующего излучения в широком интервале температур. Поэтому материалы такого рода востребованы в самых различных областях техники (ракетно-космической, авиационной, нефтехимической, автомобильной, атомной, приборостроение), и в основном используются как конструкционные, протекторные, трибологические материалы и т.д. [1] Одной из важных областей использования фторполимеров является их применение в лакокрасочных композициях для получения покрытий различного назначения: химстойких, гидрофобных, износостойких с повышенной долговечностью, защитных [2], в том числе, с улучшенной способностью к дезактивации.

Однако существенным недостатком, отличающим фторполимеры от других полимерных материалов, является их относительно высокая стоимость. Применение высокомолекулярных гомо- и сополимеров с повышенным содержанием органических растворителей или использование приемов высокотемпературной вулканизации в промышленном масштабе сопряжено с трудностями как при формовании изделий, так и при нанесении покрытий [3].

На сегодняшний день основным низкомолекулярным промышленно выпускаемым фторкаучуком является СКФ 26 ОНМ [4] производства ОАО «ГалоПолимер», который по вышеуказанным причинам имеет ограничение по использованию в качестве основы для защитных покрытий, несмотря на хорошие физико-механические характеристики.

Проблему возможно нивелировать при использовании фторполимеров с молекулярной массой значительно ниже 100 000 Да. Такие полимеры обладают высокой текучестью при комнатной температуре, что позволяет использовать их в качестве основы покрытий содержащих малое количество растворителя или герметиков холодной вулканизации [5].

По разработанному нами способу сополимеризации были синтезированы низкомолекулярные фтор(со)полимеры на основе винилиденфторида, гексафторпропилена и перфторалкилаллилового эфира с функциональной группой, обозначаемые как С-26АЭ, со среднечисленной молекулярной массой от 3000 до 25000 Да [6]. Указанные низкомолекулярные фтор(со)полимеры по сравнению с промышленными высокомолекулярными сополимерами (СКФ 26, Viton A®, СКФ 26 ОНМ, Элафтор серии 2000) обладают лучшей технологичностью — способны обрабатываться и применяться в отсутствие растворителя или с его незначительным содержанием, а также способны вулканизоваться при комнатной температуре без дополнительного нагрева, что обусловлено введением бифункциональных сомономеров в основную цепь фтор(со)полимера, демонстрируя при этом удовлетворительные физико-механические характеристики.

### Экспериментальная часть

С целью разработки фторполимерной матрицы с улучшенными физико-механическими свойствами для создания высокотехнологичных защитных покрытий и герметиков были получены смесеые композиции на основе товарного СКФ 26 ОНМ (I) и синтезированного С-26АЭ (II), путем насыщения высокомолекулярного фторполимера (I) низкомолекулярным (II).

Таблица 1. Характеристики исходных полимеров

Исходные фторполимеры	$M_n$	$M_w$	$M_w / M_n$	$T_g, ^\circ C$
СКФ 26 ОНМ — I	107000	470000	4.39	-16.03
С-26АЭ — II	20000	62000	3.10	-28.67

$M_n$  — среднечисленная молекулярная масса;

$M_w$  — среднемассовая молекулярная масса;

$M_w/M_n$  — степень полидисперсности;

$T_g$  — температура стеклования.

Характеристики исходных фторполимеров I и II приведены в таблице 1.

Для приготовления смесевых композиций фторполимеров I и II использовали стандартный смеситель емкостью 200 см<sup>3</sup> снабженный среднеоборотной верхнеприводной турбинной мешалкой. В качестве растворителей для гомогенизации среды использовали смесь метилэтилкетона и бутилацетата в соотношении 1:2.

**Методика приготовления композиции.** Сначала в смеситель помещают СКФ 26 ОНМ и добавляют смесь растворителей в количестве 100 масс.ч. фторполимера I на 400 масс.ч. растворителя. Затем осуществляют перемешивание в течение 2 часов до состояния гомогенного раствора, после чего добавляют необходимое количество фторполимера С-26АЭ и продолжают перемешивание еще 60 минут. После этого этапа происходит отбор проб полученной смесевой композиции для анализа изменения микрофазовой однородности методом оптической микроскопии. Далее в смеситель подается вулканизирующий агент в растворе метилэтилкетона в соотношении 100 масс.ч. смеси фторполимеров (I и II) на 7-15 масс.ч. вулкангента, в зависимости от соотношения фторполимеров I:II в композиции. Чем больше содержится в смесевой композиции фторполимера II, тем меньше требуется вулкангента, в качестве которого использовали кремнийорганический моноамин марки АГМ-9. После этого композицию перемешивают еще в течение 20 минут и затем отливают в специальные фторопластовые формы для приготовления пленок.

Жизнеспособность смесевой композиции при температуре  $(23 \pm 3)^\circ C$  не менее 60 минут. Режим отверждения покрытия: 3 суток при температуре  $(23 \pm 2)^\circ C$  или 18 ч при температуре  $(70 \pm 3)^\circ C$ .

Определение предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и остаточного удлинения проводили по ГОСТ 18299 на настольной электро-механической машине Tinius Olsen (Hounsfield) Н10КТ.

Данные по физико-механическим свойствам полученных вулканизатов смесевых композиций приведены в таблице 2.

### Обсуждение результатов

Физико-механические характеристики полученных вулканизатов смесевых композиций фторполимеров I и II представлены в графическом виде (рис. 1, 2).

Смешение фторполимеров I и II различной молекулярной массы и структуры, с шагом насыщения СКФ 26 ОНМ в 20 % (масс.), приводит к получению смесевых композиций в интервале соотношений I:II равном 40:60 – 20:80 % (масс.), вулканизаты которых не только сохраняют высокие физико-механические характеристики свойственные для СКФ 26 ОНМ ( $P = 4,6-4,7$  МПа;  $L = 70-100$  %), но также приобретают способность вулканизоваться при комнатной температуре, при этом требуется минимальное количество растворителя (на 100 масс.ч. смеси фторполимеров I и II приходится до 70 масс.ч. растворителя). Таким образом, оптимальной, как с точки зрения физико-химических свойств, так и физико-механических характеристик представляется смесевая композиция, содержащая от 60 до 80 % (масс.) фторполимера II.

Методом цифровой микроскопии с помощью аналитического комплекса фирмы Leica (оптический микроскоп DM-2500) были исследованы смесевые композиции фторполимеров I и II в режимах светлого поля, темного

Таблица 2. Физико-механические характеристики вулканизатов композиций

Показатели	Соотношение фтор(со)полимеров I:II, % (масс.)					
	I	80:20	60:40	40:60	20:80	II
$P, \text{ МПа}$	5,2	5,3	4,9	4,7	4,6	4,4
$L, \%$	150	120	100	100	70	15
$l, \%$	8	7	7	6	5	4

$P$  — условная прочность при растяжении, МПа;

$L$  — относительное удлинение при разрыве, %;

$l$  — остаточное удлинение при разрыве, %.

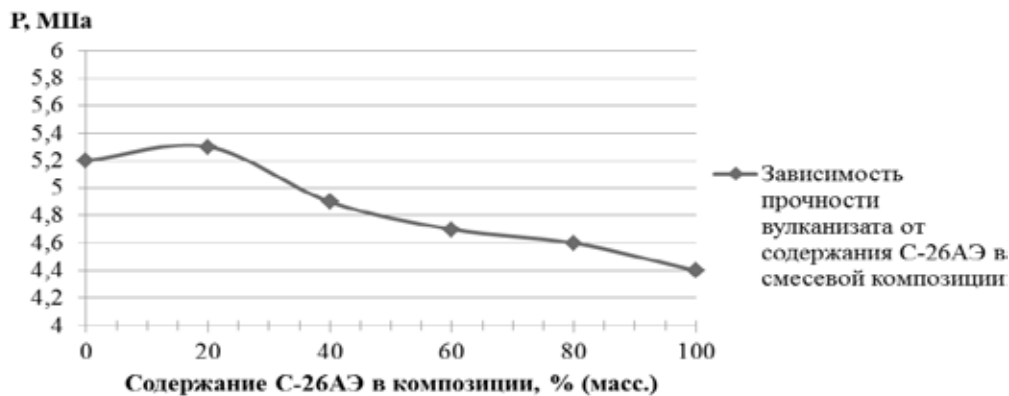


Рис. 1. Изменение прочности вулканизата в зависимости от насыщения смеси компонентом С-26АЭ

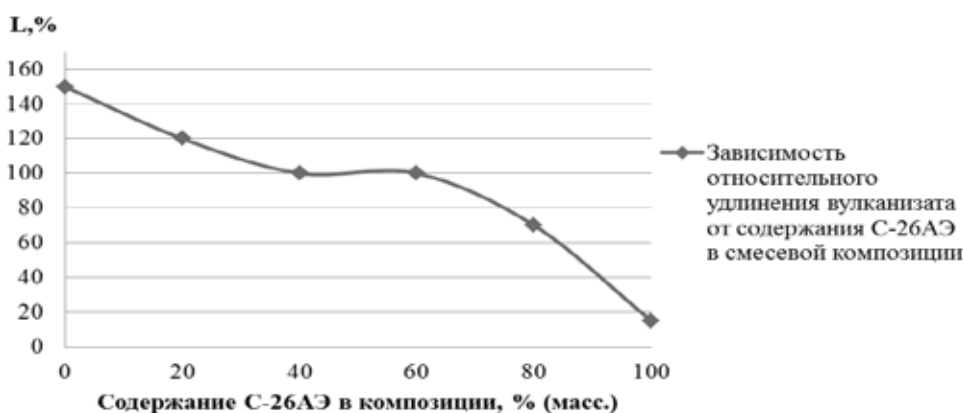


Рис. 2. Изменение относительного удлинения вулканизата в зависимости от насыщения смеси компонентом С-26АЭ

поля, фазового контраста. Образцы исследовались в виде слоев толщиной 100 мкм. Основные результаты анализа микрофазовой однородности оптимальных по своим свойствам смесевых композиций представлены в виде микрофотографий (рис. 3, 4).

Установлено, что исходные фторполимеры I и II характеризуются регулярной по объему структурой, не имеют дисперсной фазы и являются однородными. При создании смесевых композиций, в процессе введения фторполимера II в матрицу фторполимера I происходит микрофазовое разделение, наблюдаемое в режиме светлого поля. При этом, до достижения определенного относительного содержания, введение фторполимера II в фторполимер I, который является матрицей, характеризуется четкой границей микрофазного разделения. При этом после наблюдаемой инверсии фаз четкая граница разделения исчезает.

Так, на микрофотографии (рис. 3) смеси с соотношением фторполимеров II:I — 60:40 % (масс.), мы наблюдаем, что матрицей еще является фторполимер I, а наполнителем является менее оптически плотный (светлая область) фторполимер II. Тогда как на микрофотографии (рис. 4) смеси с соотношением

фторполимеров II:I — 80:20 % (масс.), матрицей уже является фторполимер II, а фторполимер I (темная область) — наполнитель.

Таким образом, в интервале от 60 до 80 % (масс.) насыщения фторполимера I — фторполимером II происходит инверсия фаз. При этом мы наблюдаем резкое падение эластичности смесевых композиций с содержанием фторполимера II более 80 % (масс.); остальные физико-механические характеристики при этом остаются удовлетворительными.

### Выводы

Полученные смесевые композиции на базе СКФ 26 ОНМ и С-26АЭ являются перспективными с точки зрения создания относительно недорогих и доступных фторполимерных матриц с возможностью регулирования свойств в зависимости от решаемых задач.

Разработанная фторполимерная основа, обладая лучшей технологичностью, соответствует современным экологическим требованиям, позволяя разрабатывать защитные покрытия и герметики, а также металл-полимерные композиты на их основе.

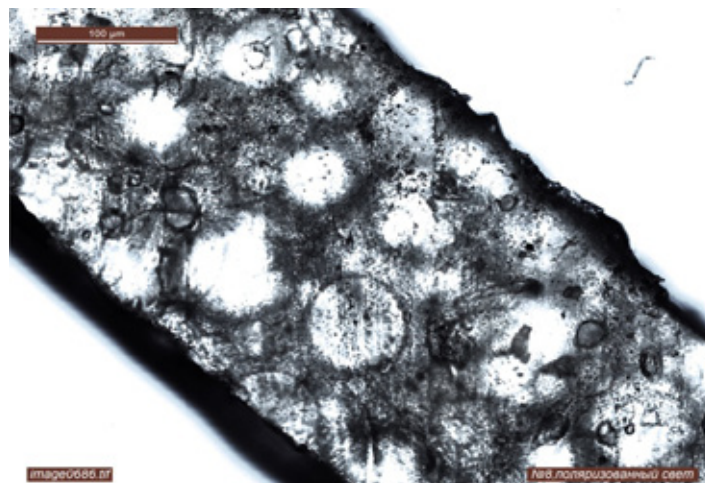


Рис. 3. Микрофотография смеси композиции С-26АЭ — СКФ 26 ОНМ 60:40 % (масс.)

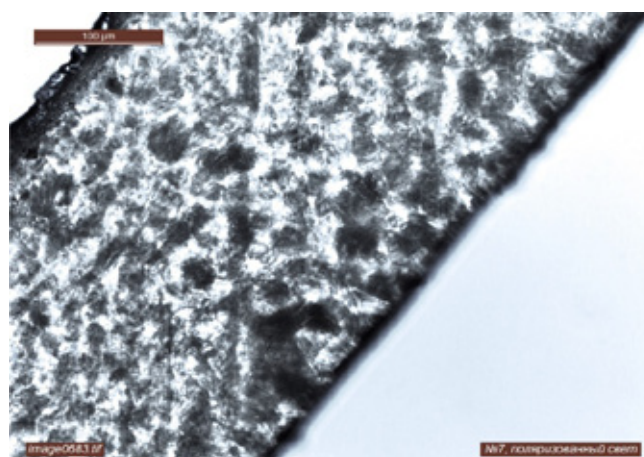


Рис. 4. Микрофотография смеси композиции С-26АЭ — СКФ 26 ОНМ 80:20 % (масс.)

Литература:

1. Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития. — 2008. — Том ЛП. — С 7–2.
2. Квасников М.Ю. Фторсодержащие лакокрасочные композиции и покрытия на их основе // Химическая промышленность сегодня. — 2008, №7. — с. 22–26.
3. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.:РИАС. — 2007. — 384 с.
4. Технические условия 6-05-1652-88. Фторкаучук СКФ-26 НМ.
5. Соколов С.В., Пурцеладзе В.И. Пат. 2074199 РФ С1. МПК С08F214/22. Низкомолекулярные тройные сополимеры винилиденфторида, отверждаемые при низкой температуре, в качестве основы термоагрессивостойких герметиков и защитных покрытий и способ их получения — №94013592/04; Заявл. 18.04.1994; Опубл. 27.02.1997.
6. Емельянов Г.А., Пурцеладзе В.И., Щадилова Е.Е., Родин В.М., Костычева Д.М., Чернявский Г.Г. Пат. 2432366 РФ С1. МПК С08F214/00. Низкомолекулярные тройные сополимеры винилиденфторида и мономера, содержащего фторсульфатную группу — №113820/04; Заявл. 09.04.10; Опубл. 27.10.11.

## Исследование модификаций объемной структуры и поверхности наноалмазов

Шумилов Филипп Александрович, научный сотрудник, студент;

Ибатуллина Алина Хайдаровна, научный сотрудник, аспирант;

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

**Ключевые слова:** детонационный синтез, детонационные наноалмазы, управление синтезом, модификация, модифицирующие элементы

Детонационные наноалмазы (ДНА) являются продуктом утилизации взрывчатых веществ (ВВ). Внедрение ДНА в практику позволит открыть новые и практически полезные перспективы в таких направлениях, как, биология, медицина, полимерные материалы и изделия, микроэлектроника и др. [1–3]. Помимо этого, утилизация ВВ поможет решить ряд не менее важных экологических проблем. Таким образом, поиск способов применения ДНА становится актуальной задачей, которой в последнее время уделяют все больше внимания.

Однако к настоящему времени частицы ДНА недостаточно полно охарактеризованы для их целевого применения. Следствием этого является то, что получаемые практические результаты часто несут случайный характер, что мешает их широкому практическому внедрению. Для ДНА характерны: 1. Самопроизвольная агрегация частиц; 2. Различающиеся коллоидно-химические характеристики, являющиеся следствием различия технологии детонационного синтеза различных производителей; 3. Неопределенность в том, какая, собственно, дисперсность частиц востребована, т.е., нужна ли предельно высокая дисперсность (4–10 нм).

Целью настоящей работы является изучение особенностей процесса детонационного синтеза.

Детонационный синтез может быть представлен как множественный процесс окислительно-восстановительных реакций. Характерной особенностью детонационного синтеза является его проведение при отрицательном кислородном балансе реакционной среды. В этих условиях продукт синтеза представляет собой механически неразделяемую смесь промежуточных продуктов, формирующихся в процессе взаимодействия свободных атомов, радикалов в их быстрых реакциях с исходными реагентами и между собой. Теория множественных процессов предсказывает, что процессы окисления, лежащие в основе детонационного синтеза, могут эффективно регулироваться введением в реакционную среду соответствующих соединений и элементов [4]. Принципиально, этот прием дает возможность повлиять как на состав и структуру продуктов детонационного синтеза, так и на поверхностные свойства частиц ДНА.

### Экспериментальная часть

Синтез ДНА проводился подрывом смеси тротила и гексогена (заряда) в соотношении 50/50 (ТГ 50/50), про-

веденным в специальных условиях (ФГУП СКТБ «Технолог»).

Работа по определению параметров, влияющих на распределение частиц ДНА в суспензиях различных полярностей, и по анализу химической активности поверхности ДНА, а так же дефектность их структуры проводилась с использованием ряда методов.

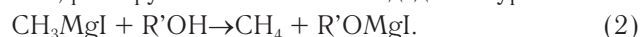
### Определение количества групп с лабильным протоном

Для определения групп лабильным протоном использовали метод Чугаева-Церевитинова, модифицированный для сыпучих веществ. Метод основан на измерении объема выделяющегося метана при реакции алкилмагнийдгалогида (реактив Гриньяра) с группами исследуемого вещества, содержащими лабильный водород.

Реактив Гриньяра получали взаимодействием йодистого метила с магниевыми стружками в среде дибутилового эфира.



Функциональные группы, содержащие лабильный протон, реагируют с алкилмагнийдидом по уравнению:



Поскольку группа, содержащая лабильный протон, выделяет при реакции одну молекулу метана, метод можно считать количественным. Для исключения вклада групп с лабильным протоном, связанных с поверхностью частиц ДНА адсорбционными силами и, соответственно, минимизирования систематической ошибки измерения, все исследованные образцы были подвергнуты криогенной сушке. Применение метода Чугаева-Церевитинова для исследования порошков описано нами ранее [6].

### Определение дисперсности частиц ДНА

Среднечисленное и среднемассовое распределение частиц ДНА проводили методом динамического светорассеяния на приборе, предназначенном для определения размеров субмикронных частиц Coulter Counter (Beckman — Coulter Inc, Франция). Время выдержки суспензии в поле ультразвука было определено из специального эксперимента [7, 8].



### Определение дефектности частиц ДНА

Количество дефектов в структуре ДНА оценивали при помощи конфокальной микроскопии, оценивали величину интенсивности люминесценции частичек ДНА.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Как правило, частицы нанодисперсных систем не одинаковы, что приводит к существенным различиям свойств этих систем. Так же, при описании реальных наносистем необходимо учитывать их полидисперсность, так как монодисперсные приближения могут содержать ошибку, которая в итоге приведет к неверным заключениям.

В нашей работе мы исследовали ДНА, полученные в результате шести различных условий подрыва (табл.1).

Сопоставительный анализ показал, что изменение в условиях бронирования заряда приводит к значительным изменениям в параметрах полидисперсности. Таким образом, можно выделить три размерные области частиц:

- 1) до 100 нм (табл.2);
- 2) от 100 до 200нм (табл.3);
- 3) от 200 до 300 нм (табл.4).

Таким образом, используя данные таблиц 1–4, можно выбирать ДНА необходимого размерного диапазона.

Другая важная характеристика частиц ДНА — это наличие функциональных групп на их поверхности.

В своей работе мы сосредоточились на группах с лабильным протоном, наличие которых считается надежно установленным. За счет этих групп определяется общий гидрофильно-гидрофобный характер частицы ДНА, что,

Таблица 1. Условия детонационного синтеза для различных образцов

№ образца	Состав заряда	Состав окружающей среды (бронирования заряда)
1	ТГ 50/50	Вода
2	ТГ 50/50	Вода с добавкой гексаметилен тетрамина.
3	ТГ 50/50	Вода с добавкой соли бора
4	ТГ 50/50	Вода с добавкой соли фосфора
5	ТГ 50/50+2%мас соли фосфора	Вода
6	ТГ 50/50	Вода с добавкой динатриевой соли этилендиамин-тетрауксусной кислоты (Трилон Б)

ТГ — тротил-гексаген

Таблица 2. Относительная массовая доля (Mw) и соответствующее ей относительное число частиц (Mn) для интервала размеров частиц ДНА D <100 нм

Состав окружающей среды	Распределение долей частиц ДНА <100 нм, %	
	Mw	Mn
1	-	-
2	4,56	21,50
3	-	-
4	-	-
5	16,40	52,60
6	29,91	99,92

Таблица 3. Относительная массовая доля (Mw) и соответствующее ей относительное число частиц (Mn) для интервала размеров частиц ДНА от 100 до 200 нм

Состав окружающей среды	Распределение долей частиц ДНА от 100 до 200 нм, %	
	Mw	Mn
1	1,28	6,85
2	93,80	78,30
3	0,82	4,49
4	-	-
5	83,20	47,30
6	14,40	0,61

Таблица 4. Относительная массовая доля ( $M_w$ ) и соответствующее ей относительное число частиц ( $M_n$ ) для интервала размеров частиц ДНА от 200 до 300 нм

Состав окружающей среды	Распределение долей частиц ДНА от 200 до 300 нм, %	
	$M_w$	$M_n$
1	97,30	93,10
2	1,64	0,24
3	97,10	95,10
4	2,19	31,50
5	0,41	0,04
6	25,80	0,20

в свою очередь, отражается на дисперсности и устойчивости суспензий. Соответственно, очень важна их оценка для практики (рис. 1).

Из данных кинетики протекания реакции (табл.5) можно выделить агрегаты частиц ДНА, которые наиболее (образцы 1, 3, 4) и наименее (образцы 2, 5, 6) устойчивы.

Одной из дополнительных характеристик частиц ДНА является наличие дефектов, которые оказывают влияние на специфические свойства ДНА, такие как, проводимость, величина люминесценции и т.д. Количество дефектов определяли косвенно, по величине люминесценции (рис. 2).

### Вывод

Исходя из результатов проведенных исследований можно заключить, что учет условий подрыва ВВ, является одним из важнейших факторов получения наночастиц ДНА с необходимыми и заранее заданными характеристиками.

Совокупность представленных методов анализа позволяет подобрать наилучшие условия детонационного синтеза, что, в конечном итоге, будет способствовать ускорению внедрения ДНА в практику.

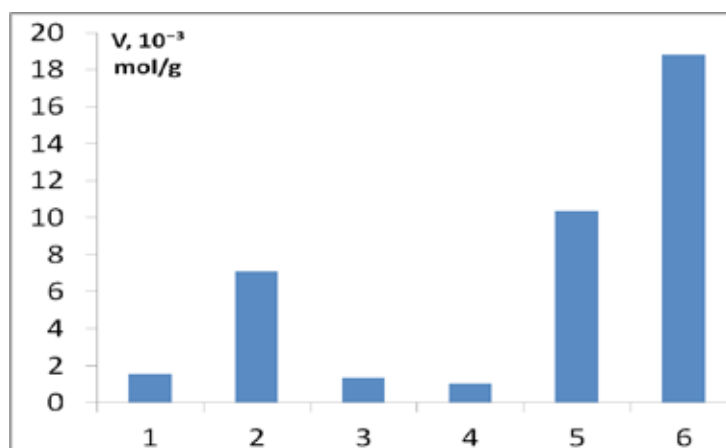


Рис. 1. Количество групп с лабильным протоном на поверхности частиц ДНА (моль/г · 10<sup>-3</sup>), полученных в результате различных условий детонационного синтеза

Таблица 5. Кинетика реакции Метода Чугаева-Церевитинова

Условия подрыва (согласно табл.1)	Время протекания реакции (2), час.
1	8
2	56
3	8
4	8
5	24
6	128

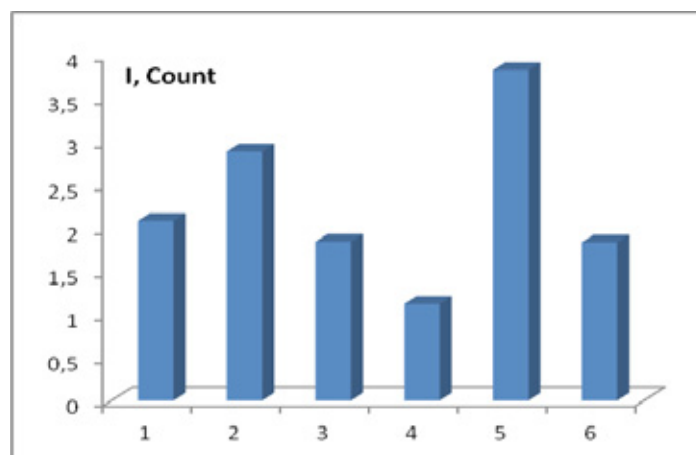


Рис. 2. Величины люминесценции частиц ДНА, полученных в различных условиях детонационного синтеза

Литература:

1. Shugalei I.V., Voznyakovskii A.P., Garabadzhiu A.V., Tselinskii I.V., Sudarikov A.M., Ilyushin M.A./ Journal of General Chemistry, 2013. — V. 83, №5. — P. 851–883.
2. Шугалей, И. В., Судариков А.М., Возняковский А.П., Целинский И.В., Габарджиу А.В., Илюшин М.А. Химия поверхности детонационных наноалмазов как основа создания продукции биомедицинского назначения./ СПб:ЛГУ имени А.С.Пушкина, 2012. — 152 с.
3. Бондарь В.С. Пузырь А.П. /Физика твердого тела. — 2004. — №4. — с. 698–701.
4. Азатян В.В. Успехи химии. — 1999. — Т.68. — №12. — с. 1122–1141.
5. Voznyakovskii A.P., Shumilov F.A., Ibatullina A. Kh., Shugalei I.V. / Russian Journal of General Chemistry, 2012. — V. 82. — N.13. — P. 2253–2255.
6. Возняковский, А. П., Калинин А, В., Агибалова Л. В. Модификация наноалмазов детонационного синтеза углеводородным радикалом как метод получения их высокодисперсных водных суспензий // Сверхтвердые материалы. — 2011. — №4. — с. 39–45.
7. Поздняков А.О., Возняковский А.П., Попов Е.О., Поздняков О.Ф. Тонкая структура термодеструкционной кинетики полиметилметакрилата, наполненного детонационными наноалмазами. // Физика твердого тела. — 2011. — № 11(53).
8. Возняковский А.П., Кудояров М.Ф., Поздняков О.Ф. Процессы самоорганизации и седиментационная устойчивость суспензий детонационных наноалмазов. //Письма в журнал технической физики. — 2007. — Т.33. — Вып.20. — с. 29–36.

# Молодой ученый

Ежемесячный научный журнал

№ 14.1 (73.1) / 2014

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

**Главный редактор:**

Ахметова Г. Д.

**Члены редакционной коллегии:**

Ахметова М. Н.  
Иванова Ю. В.  
Лактионов К. С.  
Сараева Н. М.  
Авдеюк О. А.  
Алиева Т. И.  
Ахметова В. В.  
Брезгин В. С.  
Данилов О. Е.  
Дёмин А. В.  
Дядюн К. В.  
Желнова К. В.  
Жуйкова Т. П.  
Игнатова М. А.  
Каленский А. В.  
Коварда В. В.  
Комогорцев М. Г.  
Котляров А. В.  
Кузьмина В. М.  
Кучерявенко С. А.  
Лескова Е. В.  
Макеева И. А.  
Мусаева У. А.  
Насимов М. О.  
Прончев Г. Б.  
Семахин А. М.  
Сенюшкин Н. С.  
Ткаченко И. Г.  
Яхина А. С.

**Ответственные редакторы:**

Кайнова Г. А., Осянина Е. И.

**Международный редакционный совет:**

Айрян З. Г. (Армения)  
Арошидзе П. Л. (Грузия)  
Атаев З. В. (Россия)  
Борисов В. В. (Украина)  
Велковска Г. Ц. (Болгария)  
Гайич Т. (Сербия)  
Данатаров А. (Туркменистан)  
Данилов А. М. (Россия)  
Досманбетова З. Р. (Казахстан)  
Ешиев А. М. (Кыргызстан)  
Игисинов Н. С. (Казахстан)  
Кадыров К. Б. (Узбекистан)  
Кайгородов И. Б. (Бразилия)  
Каленский А. В. (Россия)  
Козырева О. А. (Россия)  
Лю Цзюань (Китай)  
Малес Л. В. (Украина)  
Нагервадзе М. А. (Грузия)  
Прокопьев Н. Я. (Россия)  
Прокофьева М. А. (Казахстан)  
Ребезов М. Б. (Россия)  
Сорока Ю. Г. (Украина)  
Узаков Г. Н. (Узбекистан)  
Хоналиев Н. Х. (Таджикистан)  
Хоссейни А. (Иран)  
Шарипов А. К. (Казахстан)

**Художник:** Шишков Е. А.

**Верстка:** Бурьянов П. Я.

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются.

За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы.

Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов.

При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

Материалы публикуются в авторской редакции.

**АДРЕС РЕДАКЦИИ:**

420126, г. Казань, ул. Амирхана, 10а, а/я 231.

E-mail: info@moluch.ru

<http://www.moluch.ru/>

**Учредитель и издатель:**

ООО «Издательство Молодой ученый»

ISSN 2072-0297

Тираж 1000 экз.

Отпечатано в типографии издательства «Молодой ученый», г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 4