

Федеральное
агентство по
образованию

**Вестник
МИТХТ**

4/2007

август

**Научно-технический
журнал**

Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз в два
месяца

Учредитель:
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

Главный редактор:
В.С. Тимофеев
Зам. главного редактора:
А.К. Фролова
В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:

Р.Р. Биглов
Д.В. Дробот
В.Ф. Корнюшко
Н.Т. Кузнецов
А.И. Мирошников
Ю.П. Мирошников
А.Н. Озерин
Л.А. Серафимов
С.М. Сухорукова
В.А. Тверской
А.Ю. Цивадзе
В.И. Швец
В.Д. Юловская

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

ISSN 1819-1487

СОДЕРЖАНИЕ

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

- И.М. Агаянц. Резиновой промышленности России 175 лет... 3
- А.В. Артеменко, В.И. Логинов, В.А. Глаголев, Л.Р. Люсова, Ю.А. Наумова. Разработка эластомерных мембранных материалов, работоспособных в агрессивных средах..... 26
- И.В. Горелкин, И.М. Агаянц. Новые возможности анализа погрешностей при исследовании свойств эластомерных систем..... 32
- С.В. Котова, Л.Р. Люсова, В.А. Глаголев, С.Г. Карпова, Н.М. Ливанова. Об эффекте взаимодействия хлорсодержащих и азотсодержащих полимеров в адгезионных композициях..... 38
- И.Б. Кравченко, А.Е. Корнев, В.Г. Никольский, И.А. Красоткина, Ю.А. Наумова. Влияние фракционного состава эластичного наполнителя, полученного методом ВСИ, на свойства резиновых эластомерных материалов..... 42
- Л.Р. Люсова, В.А. Глаголев. Некоторые особенности создания клеевых эластомерных композиций..... 47
- Н.Я. Овсянников, А.Е. Корнев. Создание электропроводных резин с использованием смесевых композиций технического углерода..... 52
- А.А. Семенов, К.Л. Кандырин, А.К. Дремин. Влияние N-изопропил-N'-фенилфенилендиамина-1,4 на эффективность действия кобальтсодержащих промоторов адгезии резины к металлокорду..... 56
- Й. Штер, Ю.П. Мирошников. Коалесценция частиц дисперсной фазы при экструзии смесей этиленпропиленовый каучук (СКЭПТ) – полипропилен..... 60

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- С.П. Князев, Е.Г. Гордеев, Е.А. Чернышев. Теоретическое исследование селективного расщепления клозо-дикарбадодекаборанов(12) под действием аммиака..... 66
- И.А. Котарева, И.В. Ошанина, Г.М. Кузьмичева, Т.В. Туркова, Е.Р. Хайдарова, С.М. Занавескина, Л.Г. Брук, О.Л. Калия, О.Н. Темкин. Выбор носителя для приготовления катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода..... 72

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

- К.В. Мартынова, Ю.Г. Кириллова, И.Ю. Нагаев, В.П. Шевченко, С.И. Шрам, В.И. Швец. Синтез фотоаффинного арилизидного производного семакса..... 78
- И.Н. Федулова, Н.В.Новиков, О.А. Угольников, Н.А. Брагина, И.П. Ушакова, А.Ф. Миронов. Синтез и свойства амфифильных мезо-арилзамещенных порфиринов..... 83

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Н.С. Рукк. О взаимодействии иодидов некоторых переходных металлов с карбамидом и иодом в водной среде при 0°C..... 90
- Abstract..... 92

Review MITHT

CONTENTS

4/2007

Редакция:

И.М. Агаянц
Ю.А. Наумова
Л.Г. Семерня
Г.Д. Середина

Адрес редакции:

119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86,
к. Л-119
телефон: (495) 936-82-88

Подписано в печать
27.08.2007г. Формат 60х90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 258.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета
в «ГЕЛИОПРИНТ»
119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- I.M. Agayants. 175-th anniversary of Russian rubber industry..... 3
- A.V. Artemenko, V.I. Loginov, V.A. Glagolev, L.R. Lusova, J.A. Naumova. Development elastomer diaphragms with ability to stay against aggressive environments..... 26
- I.V. Gorelkin, I.M. Agayants. New solutions for error analysis in investigation of elastomer system properties..... 32
- S.V. Kotova, L.R. Lusova, V.A. Glagolev, S.G. Karpova, N.M. Livanova. About effect of chloride- and nitro-bearing polymers interaction in adhesion compositions..... 38
- I.B. Kravchenko, A.E. Kornev, V.G. Nikolskii, I.A. Krasotkina, J.A. Naumova. Influence factional composition of elastic filler on properties of rubber mixes and vulcanizates..... 42
- L.R. Lusova, V.A. Glagolev. Some aspects of adhesion elastomeric composition formulation..... 47
- N.J. Ovsiyannikov, A.E. Kornev. Creation of electrical conductivity rubbers by using of carbon black combination..... 52
- K.L. Kandyrin, A.A. Semenov, A.K. Dremin. IPPD influence on the efficiency of cobalt containing brass-to-rubber adhesion promoters..... 56
- I. Ster, Yu.P. Miroshnikov. Effect of interface mobility on coalescence of the dispersed phase domains upon processing of 20/80 EPDM/PP melt blends..... 60

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- S.P. Knyazev, E.G. Gordeyev, E.A. Chernyshev. Theoretical research of selective splitting of *clos*o-dicarbadodecaboranes(12) under action of ammonia..... 66
- I.A. Kotareva, I.V. Oshanina, G.M. Kuz'micheva, T.V. Tyrkova, E.R. Khaidarova, S.M. Zanaevskina, L.G. Bruk, O.L. Kaliya, O.N. Temkin. The choice of support for catalyst of low-temperature carbon monoxide oxidation..... 72

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICAL PRODUCTS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

- K.V. Martynova, Yu.G. Kirillova, I.U. Nagaev, V.P. Shevchenko, S.I. Shram, V.I. Shvets. Synthesis of photoaffine arylazide semax derivative..... 78
- I.N. Fedulova, N.V. Novikov, O.A. Ugolnikova, N.A. Bragin, I.P. Ushakov, A.F. Mironov. Synthesis and properties amphiphilic *meso*-arylsubstituted porphyrins..... 83

SHORT COMMUNICATIONS

- N.S. Rukk. About interaction of some transition metal iodides with carbamide and iodine in aqueous medium at 0°C... 90
- Abstract..... 92

РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ 175 ЛЕТ

И.М. Агаянц

Рассмотрены ключевые моменты развития резиновой промышленности России, начиная с момента ее образования в 1832 и заканчивая анализом современного состояния этой отрасли индустрии.

Первая в России фабрика резиновых изделий («Гумми и Гуттаперчи») была построена в 1832 г. Генрихом Кирштенем в Петербурге. Подробных сведений о первой резиновой фабрике и количестве занятых на ней рабочих не имеется. Пожелтевшая от старости бумага хранит лишь десяток слов, относящихся к фабрике Кирштена: «На этой фабрике, построенной в 1832 г. в г. Питере, вырабатывалась обувь, верхняя часть которой состояла из резины». Необходимо отметить недостаточный уровень развития производства на этой фабрике, плохое качество изделий и отсутствие широкого спроса.

Существовал целый ряд обстоятельств, который определял развитие промышленности России вообще, и развитие резиновой промышленности, как составной ее части, в частности. Чтобы понять суть этих обстоятельств, следует обратиться к сейчас уже далеким временам правления Николая I. Отношение правительства того времени к развитию обрабатывающей промышленности характеризовалось определенной двойственностью. Развитие промышленности было, разумеется, выгодно в интересах укрепления государства, его экономического здоровья. С другой стороны, это развитие вело к разрушению старых основ хозяйственной жизни, нарушало часто интересы господствующего сословия — дворянства; оно создавало кадры рабочих, что представляло собой опасность для прочности существовавшей системы государственного и общественного порядка.

Ярким выразителем взглядов правительства на этот вопрос был тогдашний министр финансов

гр. Е.Ф. Канкрин. По его мнению, «фабричное производство порождает в нижнем классе безнравственность, унижение, тупость, бунты, домогательство высшей платы». Поэтому по соображениям «морального» свойства он не симпатизировал фабрике; не сочувствовал он и развитию капитализма, так как капитализм создает пролетариат.

Понятно, что в вопросах промышленной политики часто брала верх исключительно полицейская точка зрения. Так, в 1948 г. в связи с революцией на Западе возник вопрос о политической опасности скопления фабричных рабочих в Москве, и московский генерал-губернатор Закревский предложил поэтому запретить впредь открытие новых фабрик и заводов, а на существующих фабриках — не допускать расширения производства путем увеличения числа станков, печей и рабочих. Эти предложения Закревского получили одобрение императора Николая.

Все отмеченное выше отчасти объясняет тот факт, что первые резиновые фабрики у нас были мелкие, и что резиновое производство в России вначале не было устойчивым, и только предприятию Г. Кирштена удалось продержаться до 1863 г.

Существенным препятствием для развития молодой резиновой промышленности России было то, что она слабо была защищена от иностранной конкуренции. Поэтому стоимость (и объемы), привозимых в Россию резиновых изделий намного превышала сумму производства отечественных резиновых фабрик. Таможенный тариф 1857 года, выгодный для российских товаропроизводителей, резко (почти в 2 раза)

сократил среднегодовой ввоз резиновых товаров, особенно это касалось резиновой обуви. Действие этого тарифа привело к тому, что за период с 1856 г. до 1860 г. количество рабочих, занятых в резиновом производстве, увеличилось почти в три раза, а производство – более чем в четыре раза.

В 1860 г. начался новый период в развитии резиновой промышленности России: было организовано «Товарищество Российско-Американской Резиновой Мануфактуры», названное впоследствии «Треугольник».

Основателем «Товарищества» был Фердинанд Иванович (назовем его так по-русски) Крауцкопф (1819-1875), который в 40-х годах XIX века, являясь представителем одной из гамбургских фирм, во время своих деловых поездок в Америку близко познакомился с выделкой в Америке резиновых галош. Учитывая значение этого предмета производства для Германии, он основал в 50-х годах в Гамбурге торговую фирму «Крауцкопф и К^о», которая занималась с 1855 г. исключительно импортом и продажей американских патентованных галош. Но Ф.И. Крауцкопф был занят не только продажей галош, он ввел некоторые улучшения в их производство, взяв на них в Америке соответствующие патенты. Эти улучшения, на первый взгляд незначительные – утолщение задника и шпора («нашпорник», как тогда выражались), имели громадное значение для увеличения сбыта галош, так как давали возможность одевать и снимать их без помощи рук.

Крауцкопф часто бывал в России, где и вступил в тесные деловые сношения с фирмой «Леопольд Нейшеллер» в Петербурге. Эти поездки привели Ф.И. Крауцкопфа к заключению, что Россия по своим климатическим условиям является наилучшим рынком для сбыта галош и что, вследствие дешевизны рабочих рук и топлива, наиболее целесообразно организовать производство галош в России и, в частности, в Петербурге. В результате в 1859 г.

Крауцкопф приступил к осуществлению своего решения.

«Товарищество», благодаря умелой постановке дела, стало чрезвычайно быстро и успешно развиваться, и в дальнейшем, в течение почти трех десятилетий, история развития резиновой промышленности России была, собственно, историей этой новой фабрики.

Приблизительно в середине второй половины XIX века условия, в которых развивалась хозяйственная жизнь страны, резко меняются. Отмена крепостного права дает резкий толчок дальнейшему развитию российской промышленности. После крымской войны в России начинается усиленное железнодорожное строительство, с экономическим подъемом страны растет городское население и т. д. Все это создает весьма благоприятные условия для развития резиновой промышленности, и с конца 80-х годов начинают одна за другой открываться новые резиновые фабрики.

В 1888 г. в Москве начало функционировать «Товарищество Московской Резиновой Мануфактуры» (впоследствии «Богатырь»).

В 1889 г. в Риге было организовано «Товарищество Русско-Французских заводов резинового, гуттаперчевого и телефонного производств» (впоследствии «Проводник»).

В 1895 г. в Москве основывается фабрика резиновых изделий Вейербуш.

В 1896 г. в Риге австрийцы братья Фрейзингер организуют фабрику под фирмой «Россия» (впоследствии «Каучук»).

К началу 20-го века структура резиновой промышленности России характеризовалась следующими цифрами (производство в тыс. руб.): галоши – 21472, шины – 2447, прочие изделия (в том числе резинотехнические) – 5105.

С 1887 г. по 1908 г. количество рабочих, занятых в промышленности России, выросло с 1.30 млн. до 2.66 млн., а объемы производства – с 1.334 млн. руб. до 4.906 млн. руб., число промышленных предприятий выросло с 30888 до 39494.

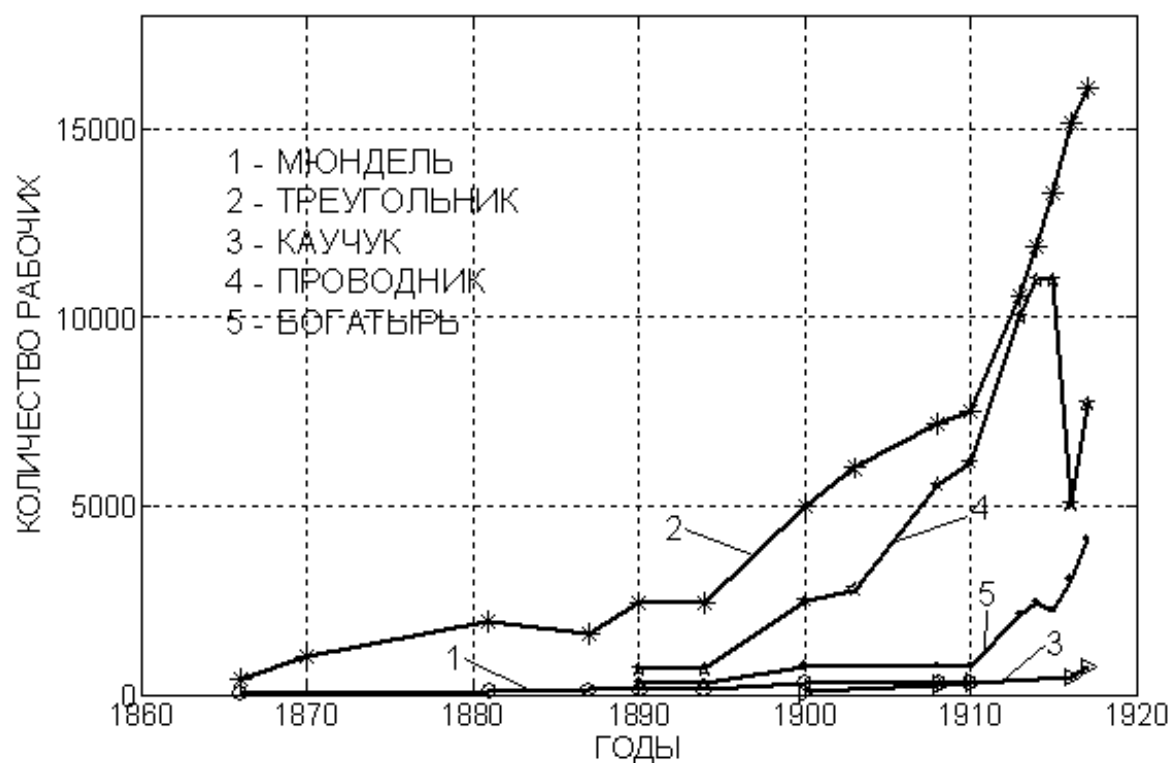


Рис.1. Динамика изменения количества рабочих на предприятиях резиновой промышленности России.

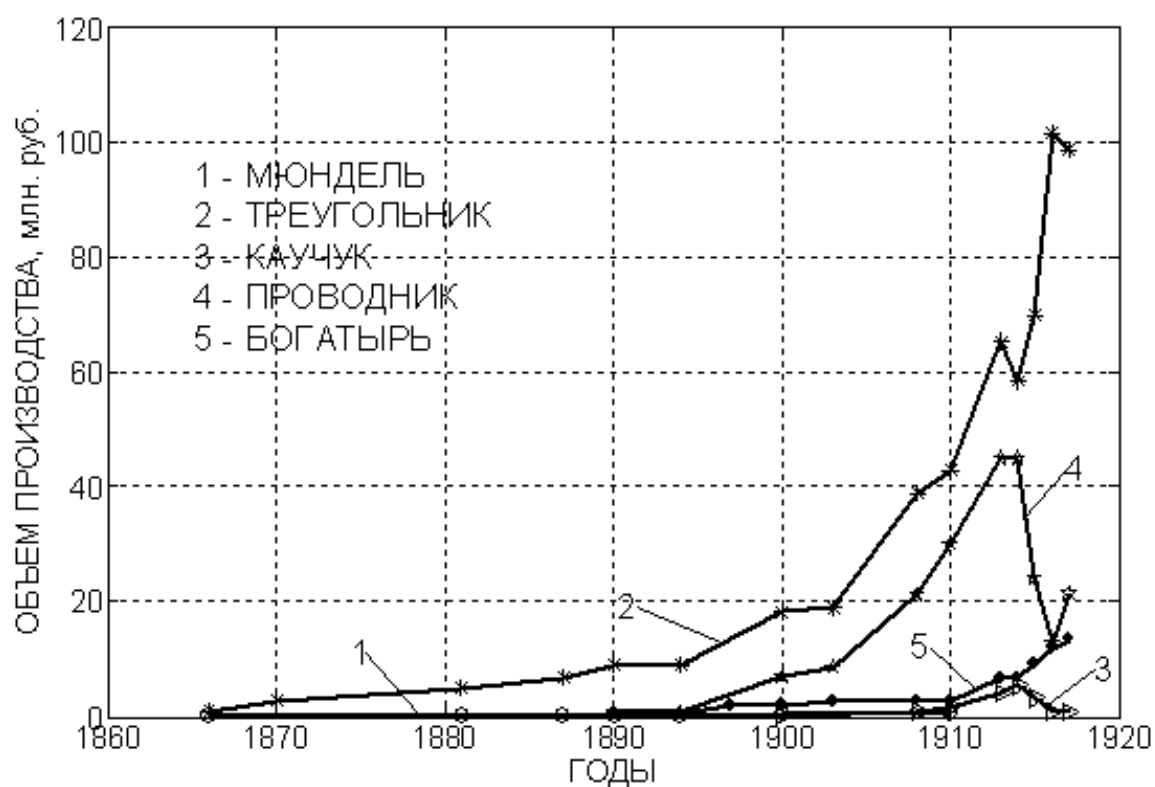


Рис.2. Динамика изменения объемов производства на предприятиях резиновой промышленности России.

Но если промышленность России и росла, то все-таки в ряду других стран Россия занимала место, далеко не соответствующее ее территории и количеству жителей. Это во многом объясняется малой покупательной способностью населения.

Небезынтересно отметить сейчас, в период безудержного роста цен на нефть, что еще в 1901 г. Россия занимала первое место в мире по добыче нефти (на ее долю выпадало тогда 10.9 млн. т., или 50.6% мирового производства). На Соединенные Штаты в 1901 г. приходилось добытой нефти 8.9 млн. т., т.е. 41.2%. В 1911 г. добыча Соединенных Штатов поднялась до 28.7 млн. т., что составило 63.1% всей

мировой добычи, а Россия производила 8.9 млн. т. (19.6%). Понятно, что виной тому был «автомобильный бум».

На этом фоне «резиновые дела» выглядят неплохо. За весь предвоенный период российская резиновая промышленность увеличила число своих рабочих в семь раз, а производство почти в 12 раз (см. рис. 1 и 2). Успех колоссальный; в России найдется немного таких отраслей, которые за каких-нибудь 20-25 лет добились подобных результатов.

Об этом красноречиво свидетельствуют представленные на рис. 3 относительные темпы роста легкой, тяжелой и отдельно резиновой промышленности России по отношению к 1887 г.

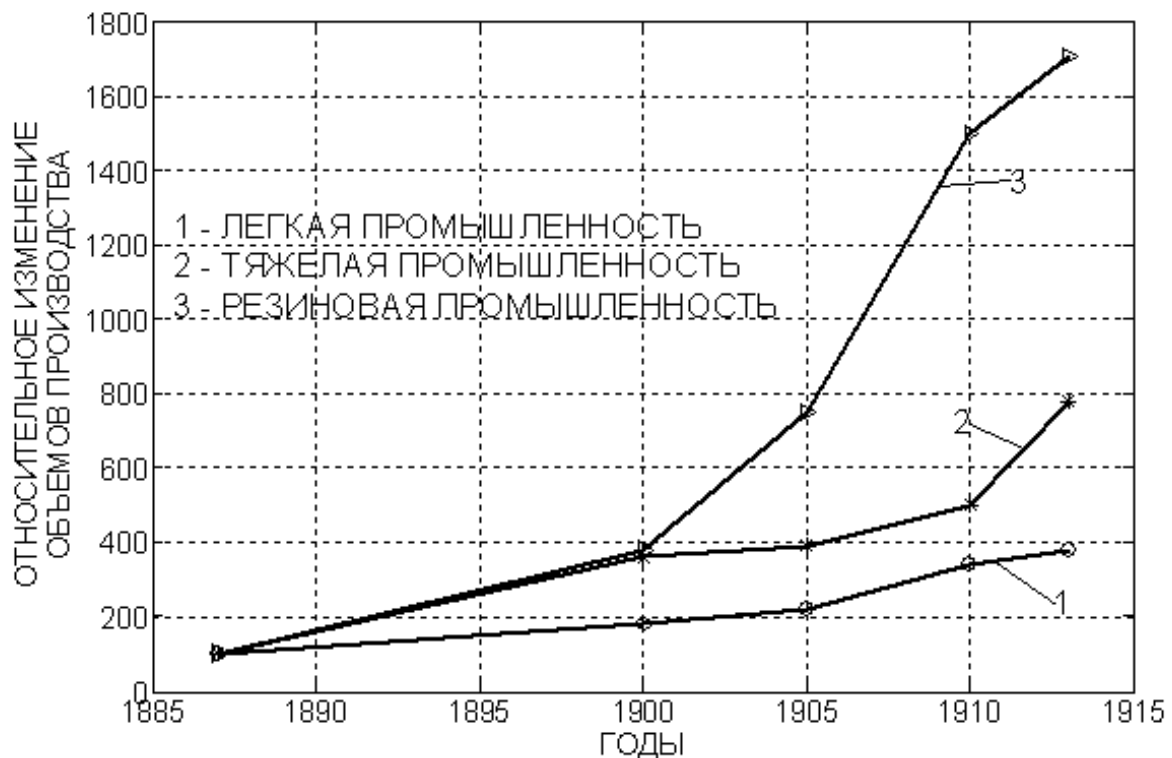


Рис.3. Сопоставление темпов роста в промышленности России с соответствующими показателями в развитии резиновой промышленности.

Эти цифры скорее характеризует емкость рынка 1913 г., а не производственные мощности заводов, которые могли бы быть значительно больше, но рост спроса отставал от предложения.

Не довольствуясь внутренними рынками, заводы ищут их за границей (рис. 4); с этой целью во всех крупных городах старого и нового света они

открывают свои отделения или имеют своих представителей.

Основную продукцию перед войной составляли (по стоимости) галоши (64.8%) – 38.9 млн. пар, шины (13.3%) – 19.2 тыс. штук, резиновые технические изделия (19.5%), прочие изделия (2.4%).

После начала Первой мировой войны в середине 1915 г. в связи с наступлением противника в Польше и Прибалтике

пришлось приостановить работу на всех рижских заводах, а затем эвакуировать их в Центральную Россию («Каучук» – в Москву, «Проводник» – частично в Москву, Тушино, вблизи Москвы, и Переславль-Залесский Владимирской губернии).

Эвакуация носила самый беспорядочный характер, но уже в начале 1916 г. заводы удалось пустить в ход, хотя и с ограниченным ассортиментом изделий.

В период Первой мировой войны к 1917 г. объем производства галош снизился по сравнению с 1913 г. в два раза (до 18 млн. пар); объем производства шин возрос до 120.4 тыс. штук; увеличилось производство резиновых технических изделий (РТИ), в том числе, налажено производство противогазовых

масок. Например, на «Треугольнике» было изготовлено 17 млн. масок для противогазов, 1.2 млн., артиллерийских амортизаторов и пр.

Из-за слабости отечественной химической промышленности основное количество сырья и материалов для резинового производства поступало из-за границы.

Годы гражданской войны вызвали катастрофическое сокращение производств на всех заводах. Недостаток топлива, бензина, продовольствия для рабочих, утечка кадров (на эвакуированных рижских заводах много было латышей; гражданская война вызвала отток их за границу), упадок дисциплины и производительности труда и т. д. приводят к тому, что производство резиновой промышленности почти замирает.

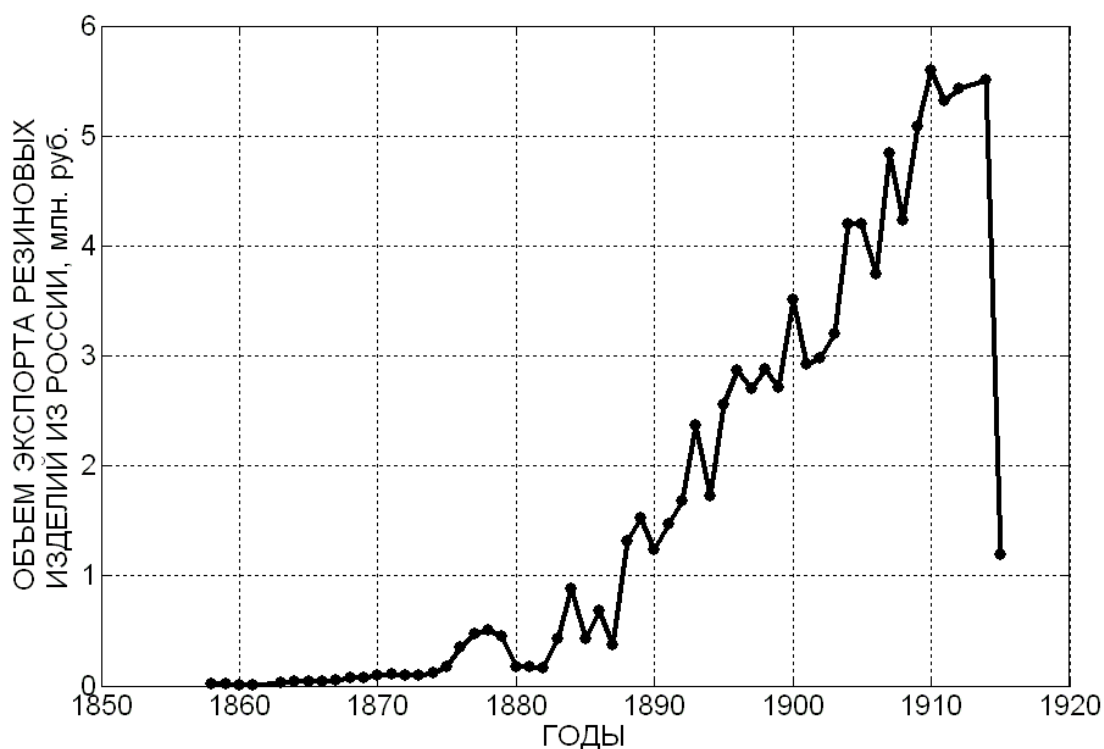


Рис. 4. Объемы экспорта резиновых изделий из России.

Фактически в 1918 году заводы большую часть времени простаивали за отсутствием топлива и материалов. Работали только небольшие мастерские для нужд фронта, главным образом, по ремонту шин. К 1920 г. производство резиновой промышленности составляло 5% к уровню 1913 г. (6 млн. довоенных рублей).

К 1918 г. в связи с блокадой советского государства ввоз каучука прекратился, и до сентября 1922 г. резиновая промышленность жила запасами, с которыми она вошла в 1918 г. – 3300 т. Лишь в сентябре 1922 г. удалось впервые после долгого перерыва начать закупку и ввоз каучука.

28 февраля 1922 года был образован Государственный трест резиновой промышленности. Председателем правления треста был назначен В.И. Лежава-Мюрат.

К концу 1922 г. заводы полностью оправились и в состоянии были не только покрыть всю потребность страны в резиновых изделиях, но и удвоить производство почти по всем видам изделий. Особое внимание во второй половине года уделялось улучшению качества изделий, главным образом, в области пневматики (так тогда называли пневматические шины), где подготавливался переход на новейшие методы работы.

После пятилетнего перерыва Резинотрест приступил к экспорту своих изделий на зарубежный рынок, где на российские товары был предъявлен большой спрос. Выпуск продукции 1922 г.

превысил уровень 1920 г. на 400% и составил 25% от довоенного.

Развитие резинового производства в СССР после кризиса сбыта в 1923/24 хозяйственном году характеризуется данными, приведенными в табл. 1.

Красноречиво о масштабах резиновой промышленности СССР говорят следующие данные: в 1927 г. в США было израсходовано 63%, а в СССР лишь 1.6% всего мирового годового потребления каучука.

Объемы производства 1925/1926 г. почти в 9 раз превысили соответствующие показатели 1921 г. и составили 72% по отношению к 1913 г. При этом надо учесть, что из общего производства выпал такой крупнейший завод, как рижский «Проводник», производство которого в 1913 г. составляло 37% общей продукции российской резиновой промышленности.

Таблица 1. Резиновое производство в СССР во второй половине двадцатых годов.

Изделия	Хозяйственный год				
	1924/25	1925/26	1926/27	1927/28	1928/29
Галоши, млн. пар	15.66	25.30	29.63	36.27	42.07
Шины	894225 шт.	1755 т.	2115 т.	2920 т.	4444 т.
РТИ, т.	5369	5764	5674	8551	11488
АТИ, т.	1810	3330	3412	3876	4026

Но никаких существенных сдвигов в соотношениях между отдельными видами продукции не произошло. Это в значительной мере объясняется тем, что производственная мощность резиновой промышленности базировалась на восстановлении старой производственной базы, приспособленной в свое время для выпуска продукции в определенном ассортименте.

Восстановительный период в резиновой промышленности нужно считать завершенным к началу 1925/1926 хозяйственного года – в этом году нагрузка действующих заводов основного производства составила 113% по отношению к 1913 г., а в 1926/1927 хозяйственном году достигла 132%.

В ноябре 1924 г. была образована первая в стране кафедра технологии резины в Ленинградском технологическом институте. Ее возглавлял первый русский

резинщик Б.В. Бызов.

С 1925/1926 хозяйственного года резиновая промышленность СССР вступила на путь реконструкции и расширения своего основного капитала. В связи с укреплением и ростом всего народного хозяйства СССР к резиновой промышленности начинают предъявляться требования, к выполнению которых она технически не была подготовлена, и пятилетний план развития народного хозяйства с его ярко выраженным индустриальным характером потребовал коренной перестройки работы резиновой промышленности.

В 1927 г. Государственное техническое издательство начинает выпуск ежемесячного «Журнала резиновой промышленности». Первым ответственным редактором журнала был М.Г. Рошаль, тогда Председатель правления Резинотреста (год спустя его на

этом посту сменил М.Л. Никифоров). Члены редколлегии: М.А. Лурье и И.Г. Бачурин.

В конце 1929 г. В Москве была организована Центральная лаборатория Резинотреста, и через год она была переименована в Научно-исследовательский институт резиновой промышленности (НИИРП). Работы в Институте фактически начались лишь в 1931 г. В первый год Институт занимался разработкой метода составления рецептов, механических и химических методов испытаний резин, а также изучением сырья. С 1932 г. НИИРП начал заниматься изучением свойств и условий применения синтетического каучука в производстве резиновых изделий.

В 1930 г. в Киеве был построен завод «Красный резинщик».

Табл. 2 содержит данные, иллюстрирующие изменения удельного веса отдельных видов продукции резиновой промышленности СССР (в ценах 1926/1927 гг.) с начала реконструктивного

периода и темпы роста производства.

При рассмотрении данных о динамике производства по отдельным группам изделий четко выявляется резкое изменение структуры продукции резиновой промышленности на протяжении рассматриваемого периода. В то время как производство резиновой обуви, являющейся основным видом резиновых изделий широкого потребления, возрастает в 1931 г. по сравнению с 1913 г. менее чем в 2 раза, производство шин и технических изделий увеличивается в 5.5 раз. В 1913 г удельный вес производства галош в общей массе составлял 65%, а в 1931 г. он снижается до 37.6%. Если же из этого исключить техническую обувь для промышленных надобностей, то удельный вес этой группы изделий еще более снизится. Наряду с этим удельный вес производства шин повысился с 13% в 1913 г. и 10% 1925/1926 хозяйственном году до 23% и технических изделий – соответственно с 19 и 25 до 36%.

Таблица 2. Динамика производства резиновой промышленности.

Виды изделий		Год						
		1913	1925/ /1926	1926/ /1927	1927/ /1928	1928/ /1929	1929/ /1930	1931
Резин. обувь	млн. руб.	88.4	61.0	66.6	87.5	124.8	141.7	160.0
	% к 1913	100	69	75	99	141	160	182
	уд. вес	64.8	61.5	60.3	57.7	59.3	50	37.6
Шины	млн. руб.	18.1	10.4	12.1	15.8	23.1	51.3	99.2
	% к 1913	100	58	67	87	128	283	548
	уд. вес	13.3	10.5	11.0	10.4	11.0	18.0	23.2
РТИ	млн. руб.	26.6	24.5	27.8	44.6	57.1	86.6	154.8
	% к 1913	100	92	105	167	214	326	583
	уд. вес	19.5	24.7	25.1	29.3	27.1	29.8	36.5
АТИ	млн. руб.	3.2	3.3	4.0	3.9	5.5	6.4	11.5
	% к 1913	100	103	125	122	172	200	360
	уд. вес	2.4	3.3	3.6	2.6	2.6	2.2	2.7
Итого	млн. руб.	136.3	99.2	110.5	151.8	210.5	285.9	425.5
	% к 1913	100	73	81	111	154	210	314

В целях углубления планирования и облегчения руководством завод «Красный Треугольник» расчленен на семь самостоятельных заводов.

Постановлением Совета труда и обороны от 8 марта 1931 г. осуществлен перевод резиновой промышленности из

группы «Б» (легкая индустрия, которой всегда придавалось меньшее значение) в группу «А» (тяжелая индустрия).

Удельный вес продукции резиновой промышленности в общей продукции всей промышленности 1931 г. достигал 1.8 %.

Несмотря на столь значительный прирост продукции из года в год, резиновая промышленность, начиная с 1926/1927 хозяйственного года, не могла полностью удовлетворить предъявляемый рынком спрос на резиновые изделия, и в общей системе народного хозяйства СССР резиновая промышленность являлась одним из наиболее узких мест. Ощущался острый недостаток в предметах широкого потребления. Дефицит в изделиях промышленного назначения сильно тормозил развертывание ведущих отраслей народного хозяйства.

Советская резиновая промышленность на протяжении указанного периода предпринимала меры, направленные на относительное снижение расхода каучука. При росте продукции в 1931 г., по сравнению с 1913 г., в 3.1 раза, расход каучука возрос лишь в 2 раза. При сопоставлении данных за 1931 г. и за 1925/1926 хозяйственный год мы видим, что объем производства возрос на 328%, а расход каучука увеличился лишь на 290%.

Такая исключительная зависимость советской резиновой промышленности от объема и сроков валютных ассигнований ставила ее в чрезвычайно тяжелое положение.

В то время как большая часть отраслей промышленности на протяжении первой пятилетки коренным образом реконструировала свой основной капитал, резиновая промышленность работала на старой производственно-технической базе. Капиталовложения, произведенные по заводам резиновой промышленности, направлялись, главным образом, на расшивку узких мест и лишь частично на отдельные мероприятия реконструктивного характера. В начале 30-х годов мощность действующих заводов была почти полностью исчерпана, и дальнейшее развертывание их производства возможно было лишь при условии радикальной технической реконструкции, реорганизации производственных процессов, замены физически и морально чрезвычайно изношенного оборудования современным мощным оборудованием.

Помимо старых заводов в системе советской резиново-асбестовой промышленности вырастал молодой гигант (по тем временам) – Ярославский резиново-асбестовый комбинат (ЯРАК), который частично был введен в эксплуатацию уже в конце 1932 г. В целом аппаратное оснащение заводов Ярославского комбината было большим шагом вперед по сравнению с технологией и техникой завода «Красный Треугольник». По этим образцам в СССР освоили производство оборудования общего и специального назначения. Большую роль в этом сыграл выдающийся механик Я.Я. Зильвестр.

Ярославский шинный завод был построен по образцу завода фирмы «Зайберлинг» (США). На заводе были установлены пластикатор «Гордона», резиносмеситель Бенбери № 11, профильные каландры с охлаждающими приспособлениями, 4-х вальный каландр со шпулярником, диагонально-резательные машины, браслетные станки, жестокондовые станки для «гигантов» и полуплоские станки для покрышек с одним крылом. Введена вулканизация с помощью наполнения варочных камер перегретой водой.

Ярославский шинный завод стал предприятием, определяющим общий уровень производства шин в стране, и по своему техническому уровню соответствовал крупным предприятиям промышленно развитых стран.

Но были и некоторые недостатки в сравнении с существующей технологией. Так в США для доработки резиновой смеси после резиносмесителя использовались вальцы, стоявшие под нижним затвором резиносмесителя, расположенного на эстакаде. В Ярославле была применена менее прогрессивная система подачи смеси с резиносмесителя на вальцы по транспортеру. Установка смесителей не предусматривала применения автоматических весов и бункеров. В США уже существовали и эксплуатировались в это время индивидуальные вулканизаторы, а в Ярославле установили автоклавы. В Ярославле установили профильные

каландры, а в США для изготовления протекторных заготовок использовали шприцмашины. Не были заказаны питательные и отборочные транспортеры с вальцов и к каландрам, а свои конструкции не пошли. Не были применены кольцеделательные линии из отдельных проволок. Соединение пресс-форм с подачей перегретой воды было принято не фирмы «Дилл», а «Зайберлинг», более трудоемкое. Производство камер на дорнах с вулканизацией в котле было устаревшим процессом; к моменту закупки ЯрШЗ появился процесс стыковки и вулканизации в форме.

В эти же годы были введены в действие первые заводы по производству синтетического каучука СКБ (небезынтересно отметить, что каучук был назван СКБ, не потому, что бутадиеновый, а потому, что выпускался на заводе литер «Б»).

Рецептура очень часто менялась, каждый день или даже каждую смену. Меняли мягчители, содержание сажи, ускорительную группу. Все рецепты были в книжечке главного химика, он диктовал их техноруку цеха, а тот выписывал мастерам и начальникам смен в журнал.

Синтетический каучук, как таковой, не нуждается в предварительной пластикации и поэтому, казалось бы, при его освоении можно было бы обойтись меньшим количеством вальцов. Так оно и было бы, если бы резинщики получали этот материал стандартного качества, т. е. с равномерной пластичностью, без хрящей и с постоянным содержанием щелочи и летучих. Однако практика освоения СК показала, что резиновые заводы имели дело с нестандартным продуктом, что потребовало, в условиях нереконструированных заводов, организации особого цеха предварительной обработки каучука. Последняя оказалась необходимой для удаления из СК избытка летучих и

гомогенизации отдельных партий. Имевшееся в распоряжении оборудование не позволяло перерабатывать СК с хрящами; для этой цели понадобилась бы установка целых агрегатов рафинировочных вальцов или стрейнеров. Установка дополнительного оборудования для переработки СК потребовала бы занятия больших площадей на первых этажах, в которых чаще всего ощущается недостаток. В организации сборочных цехов и участков необходимо было учесть, помимо большей трудоемкости работ с СК, значительно худшую клейкость резиновой смеси, приготовленной с синтетическим каучуком. Это потребовало в некоторых случаях коренного пересмотра методов сборки, в особенности там, где они основаны на склеивании отдельных заготовок.

К техническим достижениям шинной отрасли того периода относится создание и освоение серийного выпуска шин высокого давления для грузовых автомобилей. Такая шина называлась «Гигант». Выпуск их интенсивно возрастал и увеличился с 16.7 тыс. в 1928 г. до 180 тыс. в 1932 г., что составило 30.7% от общего производства шин.

Темпы внедрения СКБ в рецептуры характеризуются следующими данными (в %): 1932 г. – начало применения; 1933 – 4.7; 1934 – 18.5; 1935 – 40.6; 1936 – 54.0; 1937 – 73.0.

Небезынтересно привести здесь данные по импорту натурального каучука в нашу страну (табл. 3).

10 июля 1934 г. нарком тяжелой промышленности издал приказ № 937, в котором объявлял об организации «в системе НКТП Государственного института по проектированию и освоению производственных предприятий резиновой промышленности» – «Резино-проекта».

Таблица 3. Объемы импорта натурального каучука в СССР в тоннах.

Год	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927
Объем	100	200	3100	4500	1500	7500	7000	14000
Год	1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935*
Объем	8000	12700	16700	30700	30000	30800	47400	27800

* – за 10 месяцев.

На отраслевой конференции 28 февраля 1936 г. приводились такие данные (М. Фарберов): плоские ремни отечественного производства выходили из строя через месяц, ремни фирмы «Гудрич» в аналогичных условиях работали 3-4 года и больше; клиновые ремни у нас работали 400-500 час., у «них» – более 2000 час.; наши вентиляторные ремни в среднем работали 300-400 час., заграничные – два сезона и более; паропроводные рукава на заводе «Каучук» работали 43-53 дня, американские – больше года. Аналогичная картина в случае шин и изделий широкого потребления. Ходимость покрышек за период с 1933 по 1936 г. снизилась в среднем в 3 раза. Таков был (оговоримся, поначалу) наш синтетический каучук.

Наркомат тяжелой промышленности (Орджоникидзе, а потом Каганович) твердо проводил линию на 100% освоение СК. Все препятствия, стоящие на пути этого освоения, должны быть преодолены в самый короткий срок. Неоднократные выступления прежних руководителей Главрезины по вопросу о якобы недостаточных свойствах СК являлись ширмой, за которой скрывался саботаж освоения СК. Каковы были санкции, хорошо известно.

В этот период были значительно изменены рецептуры резиновых смесей. В них ввели, вместо использовавшихся прежде извести, магнезии, глета, новые органические ускорители вулканизации, усилители и противостарители. Все это позволило интенсифицировать производственные процессы, повысить качество изделий, расширить области их применения.

Предвоенный период стал временем перевода резинового производства на научно-обоснованную технологию. К 1937 г. в резиновой промышленности насчитывалось 10 заводов, из которых было 7 основных («Красный Треугольник», Ярославский резиноасбестовый комбинат, «Красный Богатырь», «Каучук», «Красный резинщик» в Киеве, Ленинградский асбестовый завод и Егорьевская фабрика асбо-тормозной ленты) и 3 подсобных завода (Московский кордно-регенератный, Кудиновский сажевый завод и Костромской машиностроительный завод).

С 1927 по 1937 г. в стране удельный вес (в процентах) отдельных производств резиновой промышленности значительно изменился. Вместе с тем изменился и удельный вес заводов (табл. 4).

Таблица 4. Удельный вес заводов.

Завод	1927 г.	1932 г.	1936 г.
«Красный Треугольник»	70.6	61.2	40.4
«Красный Богатырь»	17.8	15.4	9.4
«Каучук»	11.4	13.1	8.8
Ярославский комбинат	–	1.5	34.6

В марте 1939 года состоялся последний предвоенный XVIII съезд ВКП (б). На съезде была принята резолюция по докладу Председателя Совнаркома В.М. Молотова «Третий пятилетний план развития народного хозяйства СССР (1938-1942 гг.)». В этой резолюции, в частности, говорилось: «Превратить химическую промышленность в одну из ведущих отраслей промышленности, полностью удовлетворяющих потребности народного хозяйства и обороны страны. Третья пятилетка – пятилетка химии. Съезд постановляет увеличить продукцию

химической промышленности в 2.4 раза, т.е. значительно выше роста промышленности в целом».

И далее: «... развернуть строительство ... заводов синтетического каучука и шинных заводов с вводом в действие 13-15 заводов СК, 9 кордных и 16 шинных заводов (мощностью 300-600 тыс. шин в год), рассредоточенных по стране. Построить 2 регенератных завода, 15 регенератных цехов при шинных заводах и 2-3 завода асбестовых изделий. Создать производственную базу, полностью обеспечивающую переработку каучуконосов».

В частности, предполагалось построить шинные заводы в Омске, Воронеже, Уфе, Ташкенте, Красноярске и ряде других городов.

XVIII съезд ВКП(б) поставил перед каучуковой и резино-асбестовой промышленностью исключительно ответственные задачи по обеспечению потребностей народного хозяйства и обороны страны в резиновых изделиях. Техническую политику в третьей пятилетке в производстве резиновых изделий предполагалось базировать на механизации производства, повышении качества и снижении брака. Потери от брака в 1942 г. должны были быть снижены по сравнению с 1937 г. почти в 3 раза.

Так что реформы Н.С. Хрущева 50-х годов в области «химизации народного хозяйства» можно рассматривать как реализацию постановлений XVIII съезда с задержкой на 20 лет.

На этом съезде секретари обкомов доложили Сталину о катастрофическом положении с шинами в народном хозяйстве (невыполнение планов производства шин, низкая ходимость шин (6-10 тыс. км. легковых, до 15 тыс. км. – грузовых), простой автотранспорта из-за недостатка шин). Сталин поручил комиссии в составе Хрущева (секретарь МК ВКП(б)), Булганина (заместитель председателя совнаркома), Косыгина и др. разобраться и доложить ЦК о необходимых мероприятиях.

Вышло постановление ЦК, в котором отмечено: а) отставание от мирового уровня отечественной шинной промышленности; б) слабая технологическая дисциплина и плохой контроль; в) необходимость выделения резино-каучуковой отрасли в отдельный Наркомат; г) намечены меры по усилению контроля при изготовлении шин (один мастер на пять сборщиков, премирование за увеличение пробега шин и пр.). Поскольку этим постановлением были объявлены партийные взыскания секретарю ЦК и Ленинградского обкома А.А. Жданову и секретарю Ярославского обкома Н.С. Патоличеву, постановление засекретили, даже не было приказа

Наркомата резиновой промышленности СССР, и постановление никогда не было полностью выполнено, но какое-то положительное влияние на развитие резиновой промышленности оно оказало.

8 марта 1941 г. был обнародован Указ Президиума Верховного Совета СССР следующего содержания:

1. Образовать общесоюзный Народный Комиссариат Резиновой Промышленности с включением в его состав предприятий по производству каучука, резины, шин и асбеста.

2. Передать Народному Комиссариату Резиновой Промышленности предприятия и организации согласно списку, утвержденному Совнаркомом СССР. В введении НКРП были: Главшинпром, Главрезина, Трест натурального каучука, Главкаучук и др.

Народным Комиссаром Резиновой Промышленности СССР был назначен Т.Б. Митрохин.

По решению СНК и ЦК ВКП(б) от 29 марта 1941 г. из состава НИИРП'а был выведен и организован как самостоятельная научная база Институт шинной промышленности.

А спустя несколько месяцев началась Великая Отечественная.

Правительство было вынуждено немедленно перестроить экономику страны в интересах обороны.

Некоторые жизненно важные центры страны оказались оккупированными вражескими войсками, а ряд районов, таких как Ленинградский и др., оказались отрезанными от основной части страны. В результате ленинградская группа заводов резиновой промышленности очень быстро прекратила промышленный выпуск изделий; выполнялись лишь отдельные заказы фронта.

Основная работа по выпуску изделий для нужд обороны и промышленности в начале войны легла на ярославские и московские заводы, а несколько позже – на новые заводы, которые в сжатые сроки были созданы, в основном в восточных районах страны, на базе эвакуированного оборудования. За этот период в стране было построено 15 предприятий резиновой

промышленности.

Коллективы рабочих и инженерно-технических работников, направленные в новые точки для организации заводов, в тяжелых условиях военного времени в непригодных для того помещениях, благодаря героическим усилиям, организовывали выпуск всех необходимых резиновых изделий для нужд обороны страны.

Например, завод РТИ в Свердловске

был построен в корпусах мясокомбината. Завод в Саратове располагался на территории пивоваренного завода. Завод в Уфе – на ликероводочном, а один завод РТИ – даже в бывшей церкви на окраине города.

Недостаток каучука и других материалов заставил снизить выпуск шин и резиновых изделий, ограничив его только до размеров, диктовавшихся нуждами обороны страны.

Таблица 5. Выпуск изделий в годы войны.

Изделия \ год	1937	1940	1941	1942	1943	1945
Шины, тыс. шт.	2697	3007	3389	1416	949	1370
Транспортерная лента, тыс. м ²	1451	1407	1666	812	1788	3014
Приводные ремни, тыс. м ²	7481	7203	5536	397	1200	2526
Клиновые ремни, тыс. ед.	451	807	686	509	594	722
Вентиляторные ремни, тыс. шт.		3286	2485	1296	1360	2265
Формовые, неформовые изделия, т					1425	2234
Резиновая обувь, млн. пар	84.64	65.79	43.90	0.64	2.09	13.12

Временная оккупация немецко-фашистскими захватчиками западных районов страны нанесла колоссальный ущерб резиновой промышленности. Заводы, находившиеся на оккупированной территории, по существу были полностью уничтожены.

Несмотря на проведенную работу по организации заводов в новых точках, война нанесла большой урон всей резиновой промышленности. Объем производства резиновых изделий в 1942 и 1943 гг. снизился по сравнению с довоенным 1940 г. в 2-3 раза. Эти данные представлены в табл. 5.

В 1943 г. было принято решение о закупке комплектного шинного завода в США, куда была направлена большая группа специалистов. Такой завод был закуплен при содействии фирмы «Форд» и смонтирован в готовых корпусах на территории Московского шарикоподшипникового завода. Освоение нового завода, его приемка в 1945 г. в эксплуатацию осуществлялись при участии работников НИИШП.

Приобретение в США шинного завода для нас было делом выгодным. Оно значительно продвинуло вперед нашу техническую мысль в области шинного производства. Наши специалисты

насчитали свыше 300 технических новинок по сравнению с нашими шинными заводами.

Закупка завода поставила нашу шинную промышленность на современный по тем временам уровень, явилась серьезным шагом в развитии шинной промышленности СССР. Закупленное в США комплектное оборудование для Московского шинного завода по своему техническому уровню значительно превосходило оборудование действовавших в то время отечественных шинных заводов. Его изучение и воспроизводство нашими машиностроительными предприятиями создавали предпосылки для последующего повышения уровня техники и технологии на новых, намечаемых к строительству шинных заводах и при реконструкции действующих предприятий.

На МШЗ были впервые в СССР применены: автоматическая развеска химикатов и сажи; складирование и развеска гранулированной сажи (технического углерода); автоматическая смазка тяжелого оборудования; ленточные транспортеры для передачи резиновых полос и питания червячных машин и каландров; ножи для перемешивания резины, автоматические ножи для среза

полос; каландры для обкладки кромок ленточек резиной; червячные машины для шприцевания протекторов из двух резин; агрегаты для охлаждения и резки протекторов; хранение протекторов на этажерках; пропитка корда; агрегат для обрезинки и закатки корда на каретки; сдвоенные каландры для обрезинки тканей; агрегаты для шприцевания камер с предварительной очисткой; прямые вентили с резиновой пяткой; автоматическая стыковка камер; поддувочные устройства; вулканизаторы для камер и флепов; сборка покрышек с двумя кольцами в борту на полудорновых барабанах и специальные станки для этих целей, что повысило производительность труда на 100% при одновременном улучшении качества шин; полуплоские станки с механизацией операций; воздушные экспендеры; индивидуальные вулканизаторы для всех выпускаемых типоразмеров; устройства для удаления воды из варочных камер; конвейерная браковка покрышек, их отделка, окраска и упаковка; экспресс-анализ резиновых смесей и передача образцов пневмопочтой; оборудование для изготовления шинных пресс-форм; системы автоматического управления процессами смешения и вулканизации; каолиновая дисперсия для покрытия резины; каретки для закатки корда, передвигающиеся по монорельсам; этажерки с подъемными полками для хранения заготовок протекторов и камер и многое другое.

Московский шинный завод явился родоначальником второго поколения шинных заводов страны и основой реконструкции всех действующих заводов.

В годы четвертой пятилетки (1946 – 1950 гг.) шло восстановление промышленности, но шло оно на базе старых типов оборудования. В первые послевоенные годы отечественной шинной промышленности предстояло решить две основные задачи. Необходимо было в минимально короткие сроки восстановить разрушенные войной предприятия, а также освоить мощности

на пяти новых заводах, построенных в годы войны – это Омский, Кировский, Ереванский, Свердловский и Московский шинные заводы. За эти годы были введены новые предприятия, в том числе, Тульский завод РТИ (1947 г.), Курский завод РТИ (1948 г.), Чеховский регенератный завод (1948 г.). В 1948 г. объем производства резиновых изделий был доведен до довоенного уровня.

В 1946 – 1950 гг. развернулось строительство крупного шинного завода в Воронеже. Этот завод был введен в эксплуатацию в конце 1950 г. и на протяжении многих лет прочно удерживал второе место в промышленности после Ярославского шинного завода, как по объему валовой продукции, так и по количеству выпускаемых шин. По своему техническому уровню Воронежский шинный завод, в основном, соответствовал уровню Московского шинного завода. Это был завод второго поколения шинных предприятий, построенный с учетом данных, полученных в результате изучения импортной техники, но оснащенный оборудованием, изготовленным отечественными машиностроительными заводами.

Важным итогом пятилетки явилось создание производств новых изделий, ранее не выпускавшихся в СССР, таких как кордшнуровые клиновые ремни, оплеточные рукава, армированная транспортерная лента шириной 1200 мм, радиозондовые оболочки, штампованные галоши, формовые сапоги, латексные перчатки, различные уплотнения.

Однако технический уровень отечественной резиновой промышленности по-прежнему был ниже уровня передовых капиталистических стран, в которых в послевоенные годы шел интенсивный процесс обновления производственных фондов на базе новой техники. Резиновые заводы в нашей стране строились медленно.

Ограничение капиталовложений в 1951 – 1955 гг. привело к резкому снижению темпов развития шинной промышленности. Достигнутый в 1955 г. уровень выпуска шин не соответствовал

потребностям народного хозяйства – в стране вновь начал проявляться дефицит в шинах. Такая ситуация заставила предусмотреть в шестой пятилетке строительство четырех новых шинных заводов – в Баку, Красноярске, Днепропетровске и Волжском (в составе крупного химического комбината).

Реформа управления промышленностью через совнархозы с 1956 г. характеризуется усилением строительства

химических предприятий, в том числе шинных и РТИ. В 1956-1960 гг. было введено в действие 18 новых резиновых предприятий.

В 1957 г. в стране работало в системе Министерства химической промышленности 8 шинных заводов, 12 заводов резиновых технических изделий, 5 регенератных заводов, 5 заводов асбестовых технических изделий, 3 завода резиновой обуви и 4 сажевых завода. Всего 37 заводов.

Таблица 6. Выпуск изделий.

Изделия \ Год	1947	1948	1949	1950	1951
Шины, тыс. шт.	2954	4072	5681	7400	7518
Транспортерная лента, тыс. м ²	6105	7566	9952	11915	13516
Приводные ремни, тыс. м ²	6090	7438	8644	9787	8945
Клиновые ремни, тыс. ед.	1027	1851	2612	3338	4565
Вентиляторные ремни, тыс. шт.	3296	4731	4961	5842	7160
Формовые, неформовые изделия, т.	2641	3468	4611	6125	6736
Резиновая обувь, млн. пар	45.01	61.99	79.08	92.45	101.7
Изделия \ год	1952	1953	1954	1955	1956
Шины, тыс. шт.	7599	8114	9281	10189	11334
Транспортерная лента, тыс. м ²	11476	11592	14629	16721	18748
Приводные ремни, тыс. м ²	8283	8396	9585	9830	11788
Клиновые ремни, тыс. ед.	5851	5781	5532	7477	9210
Вентиляторные ремни, тыс. шт.	8489	10017	11945	13110	12447
Формовые, неформовые изделия, т.	7574	8594	11897	15477	17650
Резиновая обувь, млн. пар	103.1	93.27	96.19	107.9	115.5

Кроме того, в СССР производством изделий было занято 4 завода легкой промышленности (подошвенные изделия), 14 заводов электротехнической промышленности (кабели с резиновой изоляцией), 3 завода угольной промышленности (транспортные ленты, резиновая обувь для шахтеров, прорезиненные ткани для вентиляционных труб), завод министерства строительных материалов (кровельные материалы из старой резины) и 4 завода местной промышленности (тонкостенные изделия, обувь, игрушки и др.).

Помимо пяти регенератных заводов функционировало еще несколько в системе легкой промышленности и помимо четырех сажевых заводов еще 9, относящихся к Министерству нефтяной промышленности и 2 – к легкой. Динамика выпуска изделий иллюстрируется табл. 6.

Послевоенное развитие резиновой промышленности протекало в условиях непрерывного повышения ее технического уровня, увеличения объемов производства, расширения ассортимента изделий.

Выпуск шин по годам составил далее: 1957 г. – 12.8 млн. (из них грузовых и сельскохозяйственных – 9.9 млн.), 1958 г. – 14.4 млн. (11.0), 1959 г. – 15.5 млн. (11.5), 1960 г. – 17.2 (13.4) млн.

В период с 1961 по 1965 г. было пущено в строй 39 предприятий резиновой промышленности.

Днепропетровский шинный завод (ДШЗ) был пущен в 1961 г. На этом заводе была реализована передовая технология производства шин начала 60-х годов, было установлено оборудование, позволяющее достигать уровня механизации и автоматизации, которого не было в то время ни на одном шинном заводе мира.

Для сравнения: удельный вес автоматизированных и механизированных операций на ДШЗ составил 65%, а на Московском шинном заводе – лишь 27%.

За счет строительства новых шинных предприятий – Днепропетровского и Волжского, вторых очередей Бакинского и Красноярского заводов – страна получила дополнительно 6.35 млн. шин в год. Реальностью в 1965 г. стал прирост выпуска шин к уровню 1960 г. в количестве 9.2 млн. Всего же в 1961 г. страна имела 19.0 млн. шин, в 1962 – 20.8 млн., в 1965 – 26.4 млн.

Своим распоряжением от 29.05.59 Совет Министров РСФСР обязал НИИ метизной промышленности Челябинского совнархоза и Белорецкий сталепро-волочный завод обеспечить разработку металлокорда по техническим условиям НИИШП'а и организовать на опытном шинном заводе НИИШП'а в 1959-1960 гг. опытно-промышленное производство шин с применением металлокорда в объеме 70 тыс. шин в год. Диагональные металлокордные шины зарубежных фирм, испытанные в СССР, не показали преимуществ перед шинами с полиамидным кордом в каркасе. Шины с металлокордом выходили из строя по излому каркаса на уровне пробега 100 тыс. км и далее не были пригодны к ремонту. Появилась идея шин типа Р, впервые разработанная фирмой «Мишлен», которая выпускала такие шины с 1948 г.

В июне 1962 г. вышло постановление ЦК КПСС и Совета Министров СССР «Об организации производства автомобильных шин новых конструкций Р и РС» для

автомобилей средней грузоподъемности ЗИЛ и ГАЗ. Начало работ по шинам «Р» для автомобилей МАЗ и автобусов относится к 1963 г. В этих шинах впервые в мире был применен для каркаса корд из полиамидных волокон, позволивший создать шины меньшей массы, меньшими потерями на качение, температурой, снизить напряжения в борте, повысить работоспособность при повышенных нагрузках.

Работы по шинам «Р» в СССР были оригинальными в том отношении, что, применив металлокорд в брекере, как в основном силовом элементе для шин данной конструкции, в каркасе грузовых шин был целиком текстильный корд, позволивший при небольшом объеме металлокорда обеспечить получение высокороботоспособной шины, имеющей ходимость в 1.5-2 раза больше ходимости шин диагональной конструкции. За разработку и внедрение в массовое производство новых конструкций автомобильных шин повышенной ходимости, НИИ шинной промышленности был награжден в 1966 г. орденом Ленина.

Средний пробег шин в 1959-1960 гг. составил 43-46 тыс. км, в 1965 г. – 60-70 тыс. км (для грузовых автомобилей грузоподъемностью 5-7 т).

Соответствующие значения для грузовых автомобилей грузоподъемностью 3-5 т составили 43-46 тыс. км в 1959-1960 гг. и 60-65 тыс. км в 1965 г. Для грузовых автомобилей грузоподъемностью до 3 т – 40-44 тыс. км в 1959-1960 гг. и 50-60 тыс. км в 1965 г. и, наконец, для легковых автомобилей пробег составил 32-33 тыс. км в 1959-1960 гг. и 35-40 тыс. км – в 1965 г.

Таблица 7. Капиталовложения в расчете на одну шину.

Наименование	Шина 6,70-15 для автомобиля «Волга»	Шина 260-20 для автомобиля ЗИЛ-130
По шинной промышленности	8.8	34.6
По промышленности СК	15.4	60.7
По кордной промышленности	7.1	43.2
По сажевой промышленности	1.6	7.6
Итого	32.9	146.1

По данным на январь 1965 г. капиталовложения по производству одной шины (с сопряженными сырьевыми производствами) определялись (в рублях)

следующими цифрами (табл. 7).

В 1966-1970 гг. введено шесть новых резиновых предприятий, в том числе Барнаульский шинный завод. Широким

фронтом проводились работы по расширению ассортимента и внедрению шин «Р».

Выпуск шин по годам: 1966 г. – 27.7 млн., 1968 г. – 31.8 млн., 1969 г. – 32.65 млн., 1970 г. – 34.60 млн.

В конце 60-х годов завершился первый этап промышленного внедрения грузовых радиальных покрышек. Он включал в себя создание новых технологических процессов и оборудования. Среди них оригинальные отечественные разработки – резино-смеситель непрерывного действия, поточная линия сборки и вулканизации грузовых покрышек, линии профилирования деталей борта и брекера и ряд других технологических станков и агрегатов.

Потребность народного хозяйства в резиновых изделиях, из года в год покрывалась все в большей степени за счет «качественной составляющей», вследствие неуклонного повышения сроков службы изделий.

За два десятилетия (1950-1970 гг.) основные подотрасли – шинная и РТИ – увеличили выпуск продукции, соответственно, в 4.7 (с 7.4 до 34.6 млн. шин) и в 7.3 раза (со 156.8 до 1.150 млн. руб.).

Стремительный рост производства РТИ – прямое следствие интенсивного индустриального развития страны в послевоенные годы. Этот рост убедительно демонстрирует то положение, что потребность в резиновых технических изделиях растет по экспоненциальному закону (в отношении отраслей-потребителей). Чем выше технический класс машины, тем больше в ней резиновых деталей – и по количеству и по ассортименту. Реализация наиболее выгодных эксплуатационных параметров – по скоростям, температурам, давлениям – всегда сопряжена с большей насыщенностью машин и аппаратов комплектующими резиновыми деталями и с более высокими техническими требованиями к ним (в автомобиле «Победа» было 170 резиновых деталей, в «Волге» их 245, в «Чайке» – 340; в самолете ТУ-104 – около 9000 общим

весом 2.5 т, не считая шин).

Указанный рост производства по шинам и РТИ сопровождался большими изменениями в групповой структуре продукции. По шинам он характеризуется такими данными (в %): 1950 г., грузовые и автобусные шины – 85%, легковые и мотошины – 13.5%, тракторные и сельскохозяйственные – 1.5%. В 1970 г. эти цифры выглядели так: 50 – 32.4 – 17.6%.

Снижение удельного веса грузовых и автобусных шин проходило при одновременном значительном увеличении доли тяжелых и сверхтяжелых грузовых шин.

По РТИ при общем росте производства за два десятилетия в 7.3 раза рост по основным группам составил: ремни клиновые – в 24, формовые и неформовые изделия – в 20, рукава – в 10, ленты транспортерные – в 4.5 раза.

Приведенные данные о росте производства характеризуют одновременно и рост производственных мощностей, так как последние использовались с предельной полнотой, как в начале, так и в конце рассматриваемого отрезка времени. К началу 1970-х годов в шинной промышленности имелось 13 заводов (в 1940 г. их было 2, в 1950 г. – 7). В промышленности РТИ насчитывалось 48 предприятий, полностью специализированных на выпуске РТИ (в 1940 г. их было 6, в 1950 г. – 10). Из сопоставления этих цифр с приведенными данными об объемах выпускаемой продукции следует, что та и другая отрасли имели высокую степень концентрации производства.

Указанные темпы роста резиновой промышленности, естественно, не могли бы быть достигнуты без глубоких качественных сдвигов в технике, материально-сырьевой базе и технологии производства, а быстро возраставшие потребности народного хозяйства в шинах и РТИ не могли бы быть покрыты, если бы рост производства не сопровождался значительным непрерывным ростом качества и сроков службы изделий.

Построенные в послевоенные годы новые заводы и новые корпуса на старых

заводах находились на современном мировом техническом уровне и по оборудованию и по применяемым технологическим процессам. Материально-сырьевая база производства развивалась в направлениях, определяемых отечественными научными исследованиями и экспериментальными разработками, с учетом достижений мировой практики. Аналогичные исследования и разработки обусловили прогресс в области конструкций и технологии.

По основному сырью – каучуку – развитие шло в направлении снижения доли НК при одновременной замене малоэффективного натрий-бутадиенового СК (СКБ) бутадиен-стирольным (БСК) и организации производства стереорегулярных каучуков – изопренового (СКИ) в сочетании с бутадиеновым (СКД). В итоге структура сырьевого баланса шинного производства (табл. 8) в течение 1950-1970 гг. изменилась коренным образом (в %):

Таблица 8. Изменения в сырьевой базе.

	НК	БСК	СКБ	Стереорегулярные
1950 г.	34.4	5.6	60.0	0
1970 г.	22.0	42.0	0.3	35.7

В основном в тех же направлениях совершенствовалась структура сырьевого баланса промышленности РТИ с той разницей, что производства этой отрасли получили в свое распоряжение наряду с новыми каучуками общего назначения довольно широкий ассортимент специальных каучуков ограниченного применения.

В 1950 г. единственным армирующим материалом был хлопчатобумажный корд; производство вискозного корда тогда только зарождалось. В 1970 г. шинная промышленность располагала всеми основными видами кордных материалов в необходимом ассортименте. Структура кордного баланса 1970 г (в %): вискоза – 72, капрон – 22, металлокорд – 6. Соответственно изменился ассортимент материалов, используемых в качестве тканевой основы резиновых технических изделий.

Радикально улучшилась обеспеченность сажей. В первые послевоенные годы в шинном производстве в основном применялись канальная и антраценовая сажи, в небольшом количестве газовая – печная; в других производствах – преимущественно ламповая. В 1970 г. шинная промышленность располагала четырьмя марками активной (в том числе высокодисперсной из жидкого сырья) и четырьмя марками полуактивной сажи. В полной мере покрывалась потребность в

этих сажах и других резиновых производств.

Значительно расширен ассортимент химикатов.

Взросший технический уровень всех производств РТИ, солидная сырьевая база, широкий разворот научно-исследовательских и экспериментальных работ – все это в целом обеспечило рост качества выпускаемой продукции и расширение ее ассортимента. В 1950 г. шинная промышленность выпускала 40 типоразмеров шин, в 1970 г. – 140. В обширнейшем ассортименте РТИ, разбитом на 160 групп, в 1970 г. насчитывалось около 50 тыс. наименований и типоразмеров.

Определившееся еще в предвоенные годы организационно-производственное размежевание подотраслей резиновой промышленности было впоследствии завершено и оформлено (наряду с организацией соответствующих главков) образованием специализированных научно-исследовательских институтов.

В 1970 г. резиновая индустрия располагала крупными научными учреждениями: четырьмя научно-исследовательскими институтами резиновых производств с экспериментальными базами и филиалами, специализированным проектным институтом, двумя институтами синтетического каучука (исследовательским и

проектным) и двумя институтами специального резинового машиностроения.

Кроме того, на всех крупных заводах отрасли существовали центральные лаборатории и конструкторские бюро, участвовавшие в исследовательских и опытных разработках.

В 1971-1975 гг. введено в действие 14 предприятий резиновой промышленности. В том числе Балаковский завод РТИ (1971 г.), оснащенный новейшей техникой (по проекту «Пирелли»), Барнаульский РТИ (1974 г.), Нижнекамский шинный (1973 г.), Белоцерковский шинный (1974 г.), Астраханский завод резиновой обуви (1974 г.), Ангренский РТИ (1974 г.). Расширен и реконструирован Черновицкий завод резиновой обуви (1972 г.).

В эти годы был достигнут следующий уровень пробега шин: 90-95 тыс. км (шины для автобусов и троллейбусов), 85 тыс. км (для грузовых автомобилей 2.5 т), 95-100 тыс. км (для грузовых автомобилей 3.5-5.0 т), 80 тыс. км (для грузовых автомобилей 7-12 т), 45-50 тыс. км (для легковых автомобилей), 6-7 тыс. моточасов (для тракторов).

Такой уровень ходимости был обеспечен на рецептурах из 100% СК за счет применения для шин диагональной конструкции грузовых автомобилей и автобусов повышенного объема резины, работающей на износ за счет изъятия полумостиков в рисунке протектора, а также за счет использования шин радиальной конструкции. Кроме того, использовался более прочный ориентированный полиамидный корд, латунированная бортовая проволока, для радиальных шин – применение в брекере металлокорда из чистого металла с повышенными усталостными характеристиками, улучшенные пропиточные составы на основе винилпиридиновых латексов ДСВП-10х и др. Использовались более жесткие допуски на полуфабрикаты и готовые изделия. Применялось (не в полном объеме) охлаждение покрышек под давлением после вулканизации.

В области специальных шин разработан широкий ассортимент широкопрофильных шин в сочетании с

централизованной системой подкачки, что позволило улучшить ряд экономических характеристик автомобиля. Увеличился ассортимент легковых шин, выпускались шины с дорожным и с зимним рисунками протектора. Была проведена унификация размеров шин между автомобилями.

На заводах начинают внедряться поточно-автоматизированные линии вулканизации легковых покрышек ВПМ-2-100 на ВлШЗ (3 линии); средних грузовых ВПМ-2-200 на МШЗ (1 линия), ОШЗ (1 линия), БрШЗ (4 линии), БШЗ (2 линии), БелШК (1 линия), ЕШЗ (1 линия), ВлШЗ (2 линии) и большегрузных шин ВПМ-2-300 на ОШЗ (1 линия).

Поточные линии сборки установлены на МШЗ (1 линия для 260-508Р) и БелШК (5 линий).

В 1976-1980 гг. пущено 10 предприятий резиновой промышленности, В том числе завод грузовых шин «Нижнекамскшина», завод массовых шин «Бобруйскшина», шинный завод «Чимкентшина», второй шинный завод «Белоцерковшина», а также новый подготовительный цех Воронежского шинного завода.

Производство изделий из латекса уже к началу 80-х годов представляло собой практически самостоятельную отрасль резиновой промышленности. Наиболее крупнотоннажным являлось производство губчатых изделий из латекса, выпуск которых осуществлялся специализированными цехами на семи предприятиях Миннефтехимпрома и пяти заводах других ведомств. Объем производства губчатых изделий уже к 1975 г. полностью удовлетворял потребности народного хозяйства.

Неоценимый вклад в развитие отрасли внесли выдающиеся ученые, инженеры и организаторы производства: М.Р. Арштейн, П.Ф. Баденков, Г.М. Бартенев, А.И. Бахарев, В.Л. Бидерман, Г.С. Биткер, Г.А. Блох, А.П. Богаевский, П.В. Бударкин, Н.А. Бурмистенко, Г.Н. Буйко, С.В. Буров, А.В. Буштуев, Б.В. Бызов, Н.И. Васильев, Я.К. Вечерковский, Л.А. Вишницкая, М.Г. Вольпе, С.С. Воюцкий, Ф.А. Галил-Оглы, Г.И. Глазунов, Г.Д. Гольбах, В.В. Горанский, Л.М. Горбунов, К.Е. Горлин, П.Н. Гуляев,

Г.П. Гундобин, Б.А. Догадкин, А.А. Донцов, В.Ф. Евстратов, А.В. Ермолаев, А.Н. Жеребцов, Н.Д. Захаров, П.И. Захарченко, Я.Я. Зильвестр, О.А. Зейде, Н.А. Зеленов, П.Н. Змий, Ю.С. Зуев, А.Г. Илашвили, Н.С. Ильин, С.М. Каминер, Б.К. Кармин, И.С. Кастрицкий, Б.А. Качан, Л.М. Кеперша, В.Н. Комаров, Ю.Г. Кораблев, Ф.Ф. Кошелев, Ф.Я. Крейцберг, Р.Я. Кринстон, А.С. Кузьминский, И.А. Левитин, В.И. Лежава-Мюрат, В.А. Лепетов, С.Ф. Лукашин, А.И. Лукомская, М.А. Лурье, И.Ф. Любашевский, Г.В. Лявданский, Л.Г. Ляндау, Е.М. Мадрагеллов, И.М. Манвелов, М.Т. Митрофанов, Т.Б. Митрохин, А.С. Новиков, М.Л. Никифоров, И.И. Остромысленский, М.П. Парфенов, Г.А. Патрикеев, В.А. Пинегин, А.П. Писаренко, Л.С. Присс, Н.А. Реймарус, М.М. Резниковский, М.Г. Рошаль, А.Ф. Саженов, А.В. Салтыков, Д.М. Сандомирский, Я.В. Селиверстов, В.К. Смирнов, Е.О. Старосельский, Л.Т. Стреж, И.А. Талалай, З.Н. Тарасова, Т.Н. Титаренко, В.Ф. Торопыгин, Б.В. Фабрицкий, М.И. Фарберов, В.М. Федоров, А.С. Федотова, Д.Л. Федюкин, Н.Г. Филиппов, Л.Я. Френкель, Г.Д. Цюрупа, В.В. Черная, В.П. Чесноков, Е.И. Чижов, А.В. Шабанов, М.П. Шевченко, В.Г. Эпштейн, А.А. Янен, Ф.И. Яшунская и многие другие.

В результате проделанной за годы пятилеток работы наша страна к 1985 г. имела современные: шинную (17 заводов производительностью более 50 млн. шин в год), резинотехническую (60 заводов мощностью 0.8 млн. т. в год), резинообувную (50 заводов на 250 млн. пар в год) промышленность, 100 шиноремонтных предприятий, мощную промышленность СК (11 заводов мощностью 2.5 млн. т.), сажевую, резиноасбестовую, в основном удовлетворявшие нужды страны.

По объему производства и расходу

каучука СССР занимал второе место в мире (после США) и первое место в Европе и уверенно его удерживал.

Рассмотрим недостатки резиновой промышленности страны середины 80-х годов.

1. Необеспеченность резинового производства отечественными химикатами-добавками. Например, потребность промышленности в химикатах-добавках в 1959-1966 гг. составляла 49 наименований (ускорителей вулканизации – 23, агентов вулканизации и антиструктурирующих добавок – 6, модификаторов – 2, ускорителей пластикации – 1, замедлителей вулканизации – 2, стабилизаторов – 15). Из 49 наименований только 7 являлись отечественными.

2. Слишком крупные заводы по объему производства, что приводило к большим перевозкам нетранспортабельной продукции. Это было вызвано малой мобильностью строительных организаций, строили там, где были созданы строительные базы. Перемещать эти базы или создавать их в новых районах было крайне сложно, особенно после ликвидации Гулага, как источника рабочей силы.

3. Повышенные расходы материалов и энергоресурсов на производство изделий по сравнению с передовой мировой практикой. Это объясняется системой установления цен в СССР (себестоимость + 15-25% рентабельности). Чтобы увеличить прибыль все директора и главки стремились увеличить себестоимость. Об этом свидетельствуют данные, приведенные в табл. 9 и 10.

4. Заниженная оплата труда работающих (за 1970 г. по Главшинпрому средняя зарплата рабочего 1485 руб. в год при выработке на одного рабочего 24636 руб. в год).

Таблица 9. Затраты материалов и численность работающих

Год	Выпуск шин, млн. шт.		Расход каучука, тыс. т		Численность, тыс. чел.	
	СССР	США	СССР	США	СССР	США
1960	17.2	123.1	355.9	1001	44.9	92.0
1965	26.4	172.5	556.8	1327	68.2	88.7
1970	34.3	218.0	713.0	1815	78.1	97.5

Таблица 10. Цены на каучук (за 1 т.) в 1967 г. (руб., в переводе по курсу).

Каучук	СССР	США
Бутадиен-стирольный	950	460
Дивиниловый	1300	495
Изопреновый	1200	435
Бутадиен-нитрильный	1500	-
Хлоропреновый	750	770

Например, доля зарплаты в себестоимости производства грузовых шин составляла 1.8-2.7%, легковых шин – 5-6%, тогда как в США на легковых шинах она доходит до 30%. Сравнительной работы по уровню зарплаты в СССР и США никто у нас не проводил, т.к. это считалось вопросом политическим. Низкая зарплата не побуждала рабочих, инженерно-технических работников хорошо работать.

5. Низкая производительность труда в нашей промышленности. Все системы оплаты труда руководителей и коллективов были поставлены в прямую зависимость от количества трудящихся:

чем больше, тем лучше для руководителей. Даже в косыгинских реформах были предусмотрены нормативы фондов материального поощрения и фонда социально-культурных мероприятий в процентах к фонду зарплаты. Чем больше фонд зарплаты, т.е. чем больше трудящихся, тем больше материальные поощрения и тем больше средств на социальные нужды (жилье, клубы, детские ясли и сады, дома отдыха и санатории). Зарплата руководителей заводов, институтов, цехов, отделов зависела от количества подчиненных трудящихся.

Таблица 11. Трудозатраты в шинной промышленности.

Страна	Производительность рабочего		Число рабочих дней в году
	в год	в день	
Аргентина	2580	9.2	281
Бразилия	4802	16.1	298
Франция	3236	14.2	228
Италия	2346	13.2	224
ФРГ	4206	16.2	260
Япония	10796	41.4	261
Англия	2269	10.6	214
США	6482	27.2	238
СССР	600	2.0	305

Поэтому все руководители всегда были заинтересованы в увеличении численности. Это достигалось увеличением числа вспомогательных, транспортных, ремонтных, контролеров и др. рабочих. Для примера приведем опубликованные за рубежом данные (табл. 11) по производительности труда на шинных заводах ведущих стран в 1979 г. (производительность дана в шт.). Конечно, метод сравнения трудозатрат в штуках не является точным, но общую картину он может дать.

Даже на заводах, закупленных за рубежом, производительность труда была такая же, как на старых заводах, хотя фирмы рекомендовали гораздо меньшее количество трудящихся. Низкая оплата труда лимитирует механизацию труда. Выгоднее поставить лишнего рабочего, чем какой-либо механизм.

6. В СССР инновационную политику в масштабах страны определял Госплан. После свержения Хрущева с 1965 г. промышленность перешла на старый

министерский способ управления. В Госплан СССР пришел Н.К. Байбаков. Он раздробил Госплан на отдельные части, плохо увязанные между собой и не заботящиеся об интересах Союза в целом. Примером может служить Красноярский лесохимический комплекс. В Красноярске должна была бы быть создана целлюлозная промышленность, как основа для производства вискозного волокна и корда из него, гидролизного спирта и из него СК, как сырья для шинного завода. На деле Миннефтехимпром построил завод для производства бутадиен-нитрильного каучука, не нужного шинникам, а Минлегпром производил шелк вместо корда. Таким образом, сырье для шин пришлось везти из Европы за 5 тыс. км.

7. Отставание от изделий зарубежных производителей по ряду показателей качества: по надежности, ресурсу, однородности, ремонтпригодности, массе, сопротивлению качению шин, шуму; отечественные изделия уступали зарубежным также по стабильности качественных показателей.

8. Нестабильное качество сырья и материалов для производства изделий, выпускаемых отечественными предприятиями, отставание от потребности в организации производства перспективных видов каучуков, корда и химикатов-добавок.

9. Производство шин и РТИ в значительной мере велось на морально и

физически устаревшем технологическом оборудовании, объем такого морально устаревшего и эксплуатирующегося более 25-30 лет оборудования составлял не менее 70%.

В 70-80-х годах прошлого века отечественное полимерное машиностроение не было в состоянии удовлетворить потребности развивающейся шинной промышленности ни по количеству, ни особенно по техническому уровню производимого оборудования. Поэтому в СССР импортировалось в 1974-1980 гг. почти 68%, в 1981-1985 гг. – 59,5%, в 1986-1990 гг. – 38% оборудования для производства шин.

Политические и экономические потрясения начала 90-х годов не могли не отразиться на состоянии резиновой промышленности России, ее производственном и научном потенциале, возможности самостоятельного функционирования в период перехода к рыночной экономике.

Анализируя события тех лет, обычно говорят об утрате прямых производственных связей с поставщиками сырья, что негативно сказались на работе предприятий резиновой промышленности. Результатом этого явилось серьезное падение объемов производства, особенно в 1994-95 гг. К этому, видимо, необходимо добавить недостаточно развитый, а часто вообще нулевой, уровень диверсификации, преобладающую ориентацию на изготовление изделий на комплектацию, а не на замену.

Таблица 12. Объемы производства и экспорта синтетических каучуков в России, тыс. т.

Год	1990	1993	1995	1998	2000	2003	2005	2006
Производство	2157	990	828	621	837	1070	1141	1219.5
Экспорт				215	327	501	619	710
Использовано для шин	1200				352	431	436.5	460

Таблица 13. Объемы производства шин в России, млн. шт.

Изделия	Год							
	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Грузовые	19.8	6.9	10.3	11.6	11.1	12.0	11.9	12.0
Легковые	15.9	10.6	17.6	19.6	21.9	23.8	24.5	25.9
С/х шины	6.6	0.5	1.1	1.6	1.6	1.6	1.7	1.7
Мото шины	5.4	0.8	1.0	1.0	1.2	1.1	0.8	0.7
Всего	47.7	18.8	30.0	33.8	35.8	38.5	38.9	40.4

Объемы производства синтетических каучуков в последние годы иллюстрирует табл. 12.

В настоящее время производство шин в России осуществляется на 11 предприятиях; Объемы и структура производства шин представлены в табл. 13 и 14. Объем производства в 2005 г. составил 85% от уровня 1990 г.

В соответствии с изменениями платежеспособного спроса в структуре

производства автомобилей в России произошли существенные изменения в ассортименте производимых шин. Доля грузовых и автобусных шин сократилась с 41.4% в 1990 году до 34,3% в 2001 году, легковых шин соответственно выросла с 33.2% до 59.0%. Таким образом, по этим группам шин их соотношение в общем производстве приблизилось к среднему мировому уровню. Произошло также снижение объемов выпуска РТИ (табл. 15).

Таблица 14. Структура шинного производства в России, %.

Изделия \ Год	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Грузовые	34.3	34.3	31.0	31.2	30.6	29.8
Легковые	58.7	59.0	61.2	61.3	63.0	64.2
С/х шины	3.7	4.7	4.5	4.2	4.4	4.3
Мото шины	3.3	3.0	3.4	2.9	2.1	1.8
Всего	100	100	100	100	100	100

Таблица 15. Выпуск некоторых РТИ в России.

Изделия	Год				
	1990	1995	1998	1999	2000
Лента конвейерная, тыс. м ²	9102	2537	2064	2264	2484
Лента армированная, тыс. м	531	226	186	114	139
Ремни клиновые, тыс. шт.	31557	11691	12287	15312	17115
Ремни плоские, тыс. м ²	15099	728	900	736	655
Ремни вентиляторные, тыс. шт.	23298	13241	10915	5945	14668
Рукава, млн. погонных м	150.6	46.0	51.6	58.9	61.8
Изделия формовые, тыс. т.	76.3	24.2	28.7	38.4	45.1
Изделия неформовые, тыс. т.	62.1	14.8	17.3	21.0	22.0

В середине 90-х гг. производство РТИ снизилось до минимального уровня (в среднем до 30-40% от уровня СССР). Затем на этом уровне оно стабилизировалось, а далее, начиная с 1995-96 гг., начался небольшой рост, ставший в последние годы относительно стабильным. Можно ожидать, что эти тенденции сохранятся.

Выпуску многих видов РТИ не грозит столь массовая агрессия импорта, как производству шин, в связи с тем, что унификация при изготовлении РТИ не успела зайти так далеко.

Наиболее негативное последствие прошедших десяти лет – отсутствие обновления основных фондов предприятий. На заводах РТИ не

появилось ни одной принципиально новой технологии. Многие технологические участки были выведены из эксплуатации и даже списаны, многие линии были законсервированы, причем значительная доля законсервированных мощностей сосредоточена в таких центрах, как Балаково, Волжский, Петербург, Курск. Большинство из них не самые худшие или окончательно устаревшие. От искусственной перенасыщенности внутреннего рынка особенно пострадало производство металлоторсовых лент, вентиляторных ремней и ряда изделий оборонного назначения.

Одной из особенностей нынешней организации производства шин в России является то, что ведущими

производителями шин становятся корпоративные структуры, включающие не только шинные заводы, но и предприятия, поставляющие сырье и материалы (каучук, технический углерод, корд и др.) для производства шин.

Сегодня стратегию деятельности заводов РТИ можно охарактеризовать как индивидуальную стратегию выживания каждого отдельно взятого предприятия.

Координация работы заводов РТИ, выработка стратегии внутри и вне страны сейчас затруднена, ввиду того, что заводы действуют разрозненно и не имеют реальной объединяющей силы, в отличие от шинных заводов, где появились крупные собственники (АК «Сибур», «Амтел», «Татнефть»). Вклад этих собственников в шинное производство страны показан в табл. 16.

Таблица 16. Структура производства шин крупными собственниками.

Собственники	Местоположение заводов	Объемы производства, %	
		В натуральном выражении	По стоимости
Сибур-Русские шины	Ярославль, Волжский	36.7	39.6
Амтел-Фредештайн	Екатеринбург, Омск,	25.4	22.6
Татнефть	Воронеж, Киров, Москва	28.7	30.0
Другие	Нижекамск	9.2	7.8
	Барнаул, Красноярск		

С появлением крупных собственников в сфере РТИ станет возможной выработка стратегии их деятельности внутри и вне страны. Кроме того, стратегия деятельности предприятий РТИ всегда вторична по отношению к стратегии развития отраслей, их потребляющих. То есть отрасли, использующие РТИ в своей продукции, на основании динамики развития собственной науки и производства формируют задачи перед институтами и предприятиями резинотехники в части объемов производства, качества изделий, разработки и организации производства

новых изделий.

Можно считать, что производство резиновых изделий оправилось от потрясений 90-х гг. и в состоянии разрешить стоящие перед ним задачи и сохранить свой статус динамично развивающейся и ведущей отрасли нефтехимии. Проявление тенденций нового этапа активного развития резиновой промышленности позволяет в благоприятных экономических условиях и на базе разумной законодательной политики предполагать активный рост этой отрасли отечественной промышленности в XXI в.

РАЗРАБОТКА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ, РАБОТОСПОСОБНЫХ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

**А.В. Артеменко, *В.И. Логинов, В.А. Глаголев, Л.Р. Люсова,
Ю.А. Наумова*

**ЗАО «РУСТ-95»*

Рассмотрены основные аспекты создания резинотканевых материалов и формирования конструкции мембран на их основе, широко применяемых в различных областях техники в качестве чувствительных элементов приборов и силовых элементов регуляторов. В работе отражены вопросы, связанные с выбором полимерной основы, типа текстильного корда, проведено изучение свойств эластомерного мембранного материала и его поведения в рабочем интервале температур.

Резиновые и резинотканевые мембраны нашли широкое применение в различных областях техники в качестве чувствительных элементов приборов и силовых элементов регуляторов. Это связано со специфическими свойствами мембран – малой жесткостью, большими и обратимыми деформациями, работоспособностью в широком интервале температур, высокой прочностью и герметичностью. Такие свойства мембран обусловлены использованием резины в качестве конструкционного материала в области высокоэластической деформации.

Из всего многообразия мембран и их назначения можно выделить две основные функции: 1) мембраны – чувствительные элементы приборов; 2) мембраны, передающие усилие при действии давления. В первом случае – это гофрированные мембраны и определяющие их характеристики: чувствительность и стабильность характеристики прогиба в широком интервале температур. Во втором случае – силовые плоские мембраны и их основное свойство – прочность. Такое методическое разделение позволяет сконцентрировать внимание на основных вопросах исследования мембран [1].

Разработка механизма работы мембран и методов их контроля обеспечивает повышение качества их изготовления и стабильность характеристик при эксплуатации. Расширение темпера-

турного диапазона работоспособности мембран и увеличение их долговечности повышает эффективность устройств, в которых они используются. Так как характеристики мембран существенно зависят от действия механических (величина деформаций, характер и схема нагружения) и немеханических факторов (температура, время), то успешное решение поставленных задач требует учета особенностей поведения композиционного резинотканевого материала в этих условиях.

Целью настоящей работы является разработка эластомерных мембранных материалов и плоских мембран, работоспособных в широком диапазоне температур и рабочих сред (жидкие и газообразные углеводороды, воздушная среда со следами углеводородов, вода и т.д.), выдерживающих требуемое рабочее давление (табл. 1).

В зависимости от условий применения резинотканевые материалы изготавливают из натуральных и синтетических волокон. Ткани из натуральных волокон (шелковая и хлопчатобумажная ткань) широко используют благодаря эластичности (шелк) и устойчивости к многократным изгибам (х/б), однако прочность этих тканей невысока и теплостойкость недостаточна (до 130°C).

Из тканей на основе синтетических волокон широко используются полиамидные.

Таблица 1. Требования к мембранам и резинотканевым материалам.

1	Температурный интервал эксплуатации	-50 ÷ 80 °С (I) 20÷100 °С (II)
2	Среда	I. Воздух со следами углеводородов II. Вода, пар
3	Толщина мембранного полотна	0.25 мм 0.60 мм
4	Рабочее давление: I. 0,25 мм II. 0,6 мм	≤1 МПа ≤4МПа
5	Прочность связи резина-ткань	≥ 2 кН/м

Таблица 2. Свойства технических тканей.

Наименование показателей	Ткань капроновая техническая 56003				Ткань капроновая техническая 56023	
	непропитанная		пропитанная		пропитанная	
	основа	основа	уток	уток	основа	уток
Относительная влажность воздуха, %	63		63		63	
Толщина ткани, мм	0.09	0.09	0.11	0.11	0.29	0.29
Объемная масса ткани, г/см ³	0.49	0.48	0.41	0.37	0.55	0.55
Заполнение массы ткани, %	43	43	43	32	47.6	47.5
Разрывная нагрузка, Н	430	367	423	385	931	931
Относительное удлинение ткани, %	24	24	24	24	26	26
Относительная разрывная нагрузка ткани, кН/(кг·м)	39.4	33.5	29.2	29.6	58.1	56.2

Полиамидные ткани характеризуются высокой прочностью, в несколько раз превышающей прочность натуральных тканей, повышенной эластичностью и износоустойчивостью, устойчивостью к действию щелочей и масел. Их используют для мембран, эксплуатирующихся при температуре до 127 °С [2]. Однако прочность связи резины с текстилем низкая, поэтому ткани подвергаются специальной адгезионной обработке, например резорцин-формальдегидной смолой, винилпиридиновым латексом или резорцином, эпоксидной смолой № 89 [3].

Основной уровень эксплуатационных свойств мембраны определяется выбором ткани, комплексом ее физико-механических свойств. Учитывая

требования по толщине и выдерживаемому рабочему давлению, при создании мембранного полотна использовали два типа полиамидной ткани – капрон марки 56003 и 56023. Свойства выбранных технических тканей приведены в табл. 2.

В качестве полимерного покрытия для текстильного материала используются резины, термопласты, термоэластопласты. При изготовлении мембранных материалов применяются каучуки общего и специального назначения, их комбинации и резиновые клеи на их основе.

Одна из основных функций полимерного материала в мембранах это обкладка, то есть защита ткани, основного слоя, от агрессивных сред [1]. В связи с этим важной задачей при разработке

мембранного материала является выбор резиновой смеси в соответствии с требуемым уровнем физико-механических свойств резин, характером их изменения под действием агрессивных сред, морозостойкостью и прочностью связи

системы резина-ткань.

В работе проведено исследование трех эластомерных композиций на основе каучука специального назначения БКНС-18 АМН [4], отличающихся содержанием наполнителя и пластификатора (табл. 3).

Таблица 3. Физико-механические свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БКНС-18 АМН.

Наименование показателей	Шифр резиновой смеси								
	№ 1			№ 2			№ 3		
	исходные	после выдержки 72 ч в воде	после выдержки 72 ч в нефти	исходные	после выдержки 72 ч в воде	после выдержки 72 ч в нефти	исходные	после выдержки 72 ч в воде	после выдержки 72 ч в нефти
Условное напряжение при удлинении 200%, МПа	8.0	7.9	7.7	9.3	9.7	9.4	6.9	7.4	6.7
Условная прочность при растяжении, МПа	10.2	9.7	9.3	11.1	11.5	10.6	10.4	10.8	9.0
Относительное удлинение, %	250	244	250	290	300	300	300	300	270
Остаточное удлинение, %	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Сопротивление раздиру, кН/м	16.2	19.0	14.6	25.1	27.0	19.8	15.0	21.5	18.9
Температура хрупкости, °С	-62			-50			-53		
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению	0.46			0.38			0.40		

Учитывая уровень физико-механических свойств резин, характер их изменения под действием контактных сред – воды и углеводородов, а также особенности поведения резиновых смесей в технологическом процессе изготовления мембранного полотна, в дальнейшем при создании эластомерного мембранного материала на базе второй и третьей композиций проводились дальнейшие исследования.

При создании эластомерных мембранных материалов одной из важнейшей проблемы является обеспечение требуемого уровня прочности связи системы резина – ткань.

Для повышения прочности связи с резиной осуществляли дополнительную обработку полиамидных тканей клеевыми составами на основе исследуемых резиновых смесей в органических растворителях, содержащими активный компонент – промотор адгезии – бифункциональные соединения, продукты взаимодействия пространственно-затрудненных фенолов и хинондиоксимонов (ЭХ-1) [5, 6]. В работе для обеспечения показателя прочности связи резина-ткань не менее 2 кН/м были приготовлены эластомерные клеи, представляющие собой растворы резиновых смесей №2, №3 в этилацетате с различной концентрацией

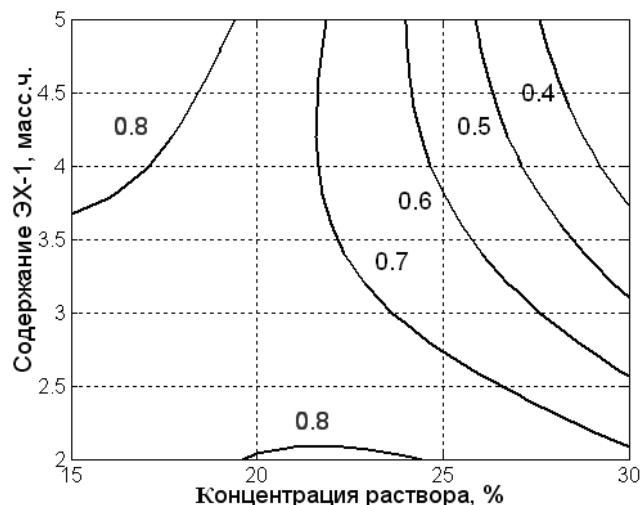
– 15%, 20% и 30% и содержанием ЭХ-1 от 2 до 5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

Полученные результаты представлены в виде контурных графиков, харак-

теризующих зависимость адгезионной прочности (кН/м) системы резина – ткань от концентрации клеевого раствора и содержания промотора адгезии ЭХ-1 (рис. 1).



Ткань капроновая техническая 56003
пропитанная



Ткань капроновая техническая 56003
непропитанная

Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности от концентрации раствора и содержания промотора адгезии (резиновая смесь № 2).

Анализ данных свидетельствует о том, что уровень прочности связи резина – ткань в области исследованных концентраций значительно ниже в случае использования непропитанной технической капроновой ткани. Следует отметить, что оптимальной концентрацией при изготовлении пропиточных составов на основе исследованных смесей является концентрация 20%, как по технологическим соображениям – способности к нанесению, так и по уровню адгезионной прочности (рис. 1).

Исследование влияния содержания технологической добавки, выступающей в роли промотора адгезии, потребовало проведения дальнейших исследований в интервале его концентраций от 2 до 4 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. При изготовлении пропиточных растворов использовали часть растворителя, приблизительно 70%, остальную часть

вводили с предварительно растворенным в этилацетате промотором адгезии. Готовые пропиточные составы выдерживали 3-4 дня. Результаты представлены в табл. 4. В скобках указаны значения коэффициента вариации, с помощью которого проведена оценка разброса показателей относительно среднего арифметического значения.

Таким образом, уровень прочности соответствует требуемому – не менее 2 кН/м, и, независимо от состава резиновой смеси для клеевого состава, целесообразным является введение промотора адгезии ЭХ-1 в количестве 2-3 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

Изготовление мембранного материала осуществлялось согласно схеме, представленной на рис. 2. Резиновую смесь можно наносить на ткань следующими способами: шприцеванием или каландрованием.

Таблица 4. Влияние содержание ЭХ-1 на адгезионную прочность системы резина - ткань, кН/м.

Содержание ЭХ-1, масс.ч. на 100 масс.ч. каучука	Шифр резиновой смеси	
	№1	№ 2
2	2.6 (8.2%)	2.0 (10.3%)
4	2.2 (8.7%)	2.2 (4.6%)

К мембранным полотнам предъявляются ряд требований, таких как отсутствие поверхностных дефектов, равномерность толщины резинового слоя, гладкая поверхность, гибкость (эластичность). Поэтому с целью обеспечения требуемой толщины мембранного полотна

и формирования качественного монолитного эластомерного покрытия, полотно изготавливали на клеепромазочной машине (шпреди́нг-машине) путем нанесения нескольких слоев (штрихов) резинового клея на ткань (суровье) путем неоднократного пропускания ткани через машину.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕМБРАННОГО ПОЛОТНА

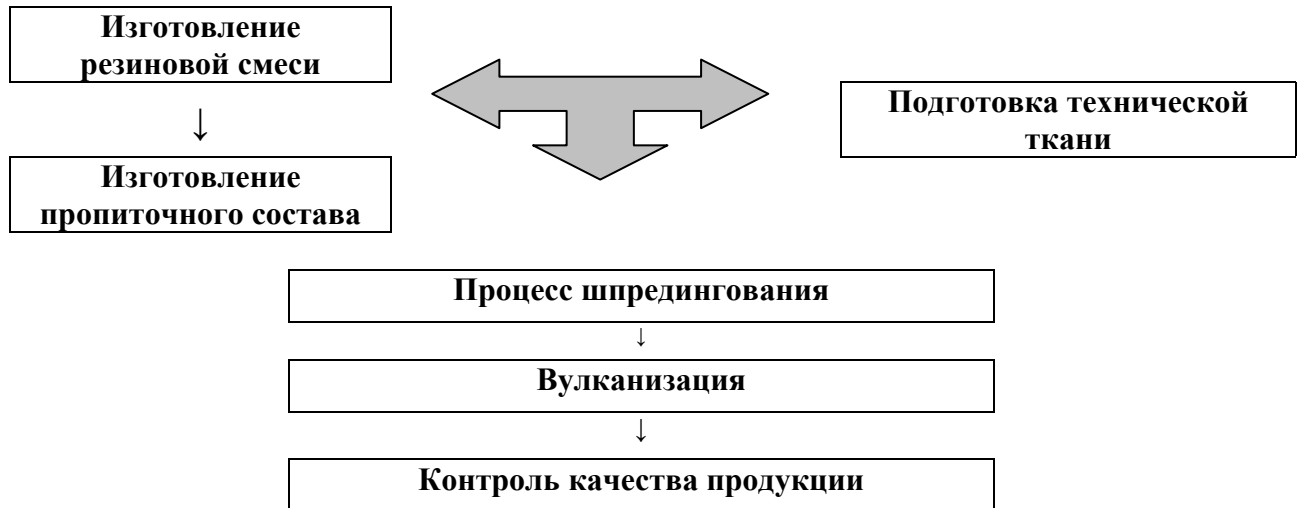


Рис. 2. Схема изготовления мембранного полотна.

Для мембранных полотен заданной толщины на капроновую техническую ткань наносили от 1 до 3 штрихов жидкого клея, затем 5-30 штрихов густого, при этом использовали жидкие клеи с концентрацией 1:(4-5), густые – 1:(2-3).

Чтобы клей пропитал ткань, первые штрихи (слои) чаще всего наносят более жидким клеем и при меньшей скорости машины, последующие штрихи – более густым клеем. При заданном количестве штрихов расход резиновой смеси на каждый штрих зависит от концентрации клея [7]. В рассматриваемом случае расход смеси за один штрих составил 25 г резиновой смеси на 1 м² капроновой технической ткани (артикул 56003 ПР Э89). Расход эластомерного материала составил на 7 погонных метров ткани при ширине 0.85 м – 2 кг резиновой смеси. Для обеспечения требуемой прочности связи резина-ткань состав жидкого клея содержал промотор адгезии ЭХ-1.

После шпреди́нгования прорезиненные ткани поступают на вулканизацию. Вулканизация мембранного полотна осуществляли в одноэтажном гид-

равлическом прессе. Схема пресс-формы показана на рис. 3.

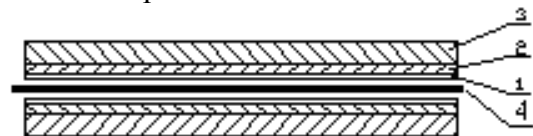


Рис. 3. Схема пресс-формы:
1 – стальной лист с зеркальной обработкой поверхности толщиной 1 мм; 2 – резиновый лист; 3 – стальная плита, 4 – прорезиненная ткань.

Процесс вулканизации осуществлялся в соответствии со следующими технологическими параметрами: температура процесса – 151°C, давление прессования – 50-60 атм (5-6 МПа), время вулканизации – 30 мин.

Эластомерное покрытие и армирующий текстиль выбирают исходя из требований обеспечения оптимальных свойств мембранного материала в зависимости от назначения и условий эксплуатации мембран с учетом конструкции и технологии изготовления будущего изделия. Основные показатели, по которым оценивают композиционный эластомерный материал плоских мембран,

это – разрывная нагрузка и относительное удлинение.

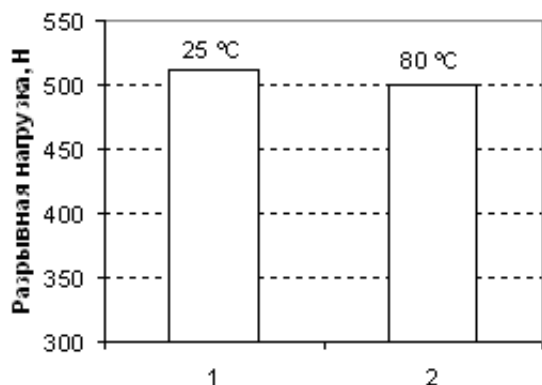


Рис. 4. Изменение прочности мембранного полотна при растяжении под действием температуры

(1 – темп. 25°C, время выдержки – 0 мин., 2 – темп. 80°C, время выдержки – 20 мин.).

Расширение температурного диапазона работоспособности материала мембран повышает срок службы мембраны, а, следовательно, и эффективность устройств, в которых они используются. По этой причине в работе проведено исследование изменения прочностных характеристик эластомерного мембранного материала под действием температуры (рис. 4).

Анализ полученных результатов показывает, что при кратковременном повышении температурного интервала эксплуатации плоских мембран, изготовленных на основе разработанного мембранного полотна, эластомерный

композиционный материал сохраняет на высоком уровне значение прочностных характеристик.

Подводя итог работы по созданию мембранного полотна, работоспособного в агрессивных средах, согласно требованиям, предъявляемым к плоским мембранам, следует сделать следующие выводы:

1. Исследованы и рекомендованы типы технической ткани в зависимости от требований по толщине мембранного полотна и уровня выдерживаемого рабочего давления.

2. Осуществлен выбор резиновых смесей с учетом физико-механических свойств, характера их изменения в зависимости от действия среды, морозостойкости эластомерного материала.

3. Предложены способы крепления эластомерного покрытия к полиамидной ткани, разработаны клеевые составы, и исследовано влияние на прочность связи системы резина-ткань содержания промотора адгезии ЭХ-1.

4. Отработана технология изготовления мембранного полотна толщиной 0.25 мм, шириной 800 мм, сохраняющего работоспособность при контакте с маслами, топливом, водой, смазкой, бензином, природным газом, воздухом, сжиженным нефтяным газом.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шпиндлер, В.М. Исследование параметров резинотканевых материалов, определяющих работоспособность мембран. / В.М. Шпиндлер – Дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.17.12 / Шпиндлер Владимир Максович. – М., 1977 – 203 с.
2. Лепетов, В.А. Расчеты и конструирование резиновых изделий / В.А. Лепетов, Л.Н. Юрцев. – Л.: Химия, 1987. – 408 с.
3. Шмурак, И.Л. Технология крепления шинного корда к резине / И.Л. Шмурак, С.А. Матюхин, Л.И. Дашевский. – М.: Химия, 1993. – 129 с.
3. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – М: Издательство «Эксим», 2000. – 288 с.
4. Люсова, Л.Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных композиций / Л.Р. Люсова: автореф. дис...докт. тех. наук: 05.17.06 / Люсова Людмила Ромуальдовна. – М., 2007. – 50 с.
5. Карпов, В.Н. Оборудование предприятий резиновой промышленности. / В.Н. Карпов. – М.: Химия, 1987. – 336 с.
6. А.С. 1557152 СССР, МКИ⁵ С 09 J 111/00. Адгезионная композиция / В.А. Глаголев [и др.] (СССР). – 4309204/23 – 05; заявлено 25. 09.87; опубл. 15.04.9. Бюл. № 14. 3 с.
7. Соснина, И.А. Производство прорезиненных тканей методом шпредингования / И.А. Соснина. – М.: Химия, 1991. – 32 с.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА ПОГРЕШНОСТЕЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ СИСТЕМ

И.В. Горелкин, И.М. Агаянц

Рассмотрены, вызванные наличием погрешностей, многообразия графических изображений при решении однофакторных и многофакторных задач, актуальных при оптимизации свойств эластомерных систем.

При исследовании свойств эластомерных композиций достаточно часто возникают экстремальные зависимости, интерпретация которых неоднозначна, в силу наличия погрешностей экспериментальных определений и ошибок при вычислении параметров моделей.

Рассмотрим достаточно простой пример изучения зависимости условной прочности при растяжении резин на основе бутадиен-стирольного каучука от продолжительности вулканизации. Экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая показаны на рис 1.

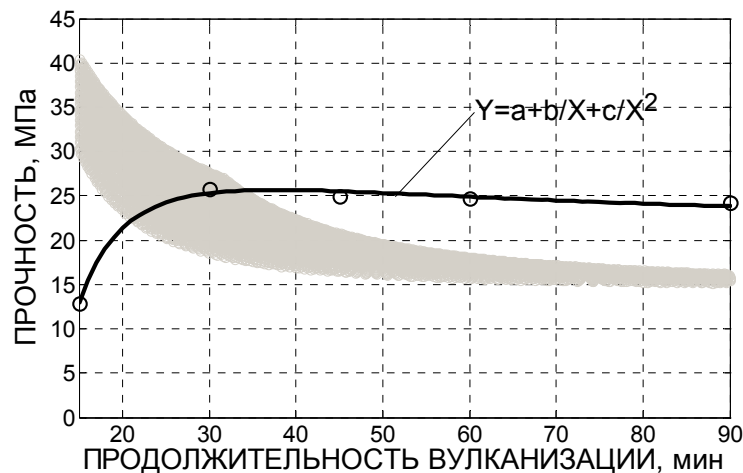


Рис. 1. Зависимость прочности вулканизатов от продолжительности вулканизации.

В качестве аппроксимирующей модели было выбрано соотношение, показанное на рис. 1. Критерии качества модели, параметры модели и результаты дисперсионного анализа даны в табл. 1, 2 и 3. Здесь же даны формулы, по которым производились вычисления и расшифрованы соответствующие

обозначения.

Отклонения экспериментальных значений отклика (прочности) от рассчитанных с помощью этой модели не отличаются более, чем на 3%. Несложно показать, что абсцисса экстремума (максимума) кривой x_c выражается через параметры следующим образом: $x_c = -2c/b$.

Таблица 1. Критерии качества модели.

r^2	$r_{ск}^2$	S	F	S_{max}
0.9928	0.9711	0.6492	137.3	0.6277

r^2 – коэффициент детерминации; $r_{ск}^2$ – скорректированный коэффициент детерминации; S – стандартная ошибка; F – критерий Фишера; S_{max} – максимальная абсолютная ошибка.

Таблица 2. Параметры модели.

Параметр	Ошибка	t-критерий	95%-ые доверительные пределы	
$a=20.1402$	1.2675	15.890	14.6865	25.5938
$b=417.563$	83.903	4.977	56.559	778.567
$c=-7880.71$	1027.68	-7.668	-12302.48	-3458.94

Таблица 3. Дисперсионный анализ.

Источник изменчивости	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Средний квадрат	Критерий Фишера
Фактор	$SSR=115.70$	$m-1=2$	$MSR=57.85$	$F=137.3$
Ошибка	$SSE=0.84$	$n-m=2$	$MSE=0.42$	
Сумма	$SSM=116.54$	$n-1=4$		

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{ip})^2; \quad SSM = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2; \quad m = 3; \quad n = 5; \quad r^2 = 1 - \frac{SSE}{SSM}; \quad r_c^2 = 1 - \frac{SSE/(f-1)}{SSM/(n-1)};$$

$$f = n - m; \quad MSE = SSE / f; \quad S = \sqrt{MSE}; \quad SSR = SSM - SSE; \quad MSR = SSR / (m - 1); \quad F = MSR / MSE.$$

SSE – сумма квадратов, связанная с ошибкой; y_i и y_{ip} – экспериментальные и рассчитанные значения отклика; n – количество экспериментальных точек; SSM – сумма квадратов относительно среднего (общая сумма квадратов); $\bar{y}$ – среднее значение отклика; m – количество параметров модели; MSE – средний квадрат ошибки; SSR – сумма квадратов, связанная с влиянием фактора; MSR – средний квадрат фактора.

Расчет доверительных интервалов для коэффициентов модели.

$$Z = \begin{pmatrix} 1 & 1/15 & 1/15^2 \\ 1 & 1/30 & 1/30^2 \\ 1 & 1/45 & 1/45^2 \\ 1 & 1/60 & 1/60^2 \\ 1 & 1/90 & 1/90^2 \end{pmatrix}; \quad Z' = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1/15 & 1/30 & 1/45 & 1/60 & 1/90 \\ 1/15^2 & 1/30^2 & 1/45^2 & 1/60^2 & 1/90^2 \end{pmatrix}; \quad f = 2;$$

$$Z'Z = \begin{pmatrix} 5 & 0.15 & 0.0064506 \\ 0.15 & 0.0064506 & 0.00035031 \\ 0.0064506 & 0.00035031 & 0.0000213245 \end{pmatrix}; \quad (Z'Z)^{-1} = \begin{pmatrix} 3.8118 & -241.22 & 2809.6 \\ -241.22 & 16702 & -201410 \\ 2809.6 & -201410 & 2505800 \end{pmatrix};$$

$$R = \begin{pmatrix} 3.8118 \\ 16702 \\ 2505800 \end{pmatrix}; \quad \sqrt{R} = \begin{pmatrix} 1.9524 \\ 129.24 \\ 1583.0 \end{pmatrix}; \quad S = 0.6492; \quad S_B = S_r \cdot \sqrt{R} = \begin{pmatrix} 1.2675 \\ 83.903 \\ 1027.7 \end{pmatrix}; \quad t_{(2;0.05)} = 4.3026;$$

$$B = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = (Z'Z)^{-1} \cdot (Z'y) = \begin{pmatrix} 20.1402 \\ 417.563 \\ -7880.71 \end{pmatrix}; \quad t_B = \frac{B}{S_B} = \begin{pmatrix} 15.890 \\ 4.977 \\ -7.668 \end{pmatrix}; \quad S_B \cdot t_{(2;0.05)} = \begin{pmatrix} 5.4536 \\ 361.004 \\ 4421.77 \end{pmatrix};$$

$$a = 20.1402 \pm 5.4536; \quad b = 417.563 \pm 361.004; \quad c = -7880.71 \pm 4421.77.$$

Z – матрица планирования; Z' – транспонированная матрица; $Z'Z$ – информационная матрица; $(Z'Z)^{-1}$ – ковариационная (обратная матрица); R – диагональные элементы обратной матрицы; S – стандартная ошибка; S_b – ошибка определения коэффициентов модели; $t_{(2;0.05)}$ – критерий Стьюдента при числе степеней свободы $f=2$ и уровне значимости 5%; B – параметры модели; t_B – критерий Стьюдента, характеризующий значимость коэффициентов.

Тогда, варьируя параметры модели в пределах, указанных в табл. 2, можно найти координаты (абсциссу и ординату) максимума кривой. Множество найденных таким образом точек в виде своеобразного «облака» дано на рис. 1. Причем на рис. 1 область значений по абсциссе составляет (15;90) мин. и по ординате – (0;45) МПа.

Координаты экстремума кривой при указанном варьировании параметров составили по абсциссе от 8.9 мин. до 433 мин, а по ординате – от 14.8 МПа до 58.4 МПа (между прочим, через 8.9 мин. вулканизации). Цифры, мягко говоря, не реальные. Следовательно, такая широкая область варьирования параметров в

данном случае не приемлема, хотя большинство программных продуктов ориентировано на использование 95%-ых доверительных пределов.

В рассматриваемом случае разумнее варьировать значения параметров в определенных заранее заданных пределах. Результат такого подхода иллюстрирует рис.2.

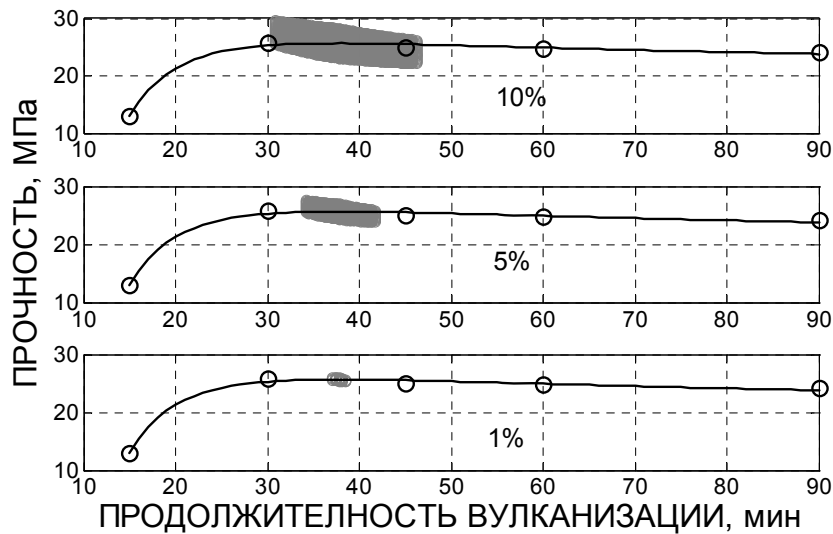


Рис.2. Смещение координат максимума кривой прочности при варьировании параметров модели в пределах 10, 5 и 1%.

Перейдем к решению двухфакторной задачи. Рассмотрим зависимость сопротивления раздиру резин того же состава от продолжительности вулканизации (15-90 мин.) и содержания технического углерода

(30-70 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука). Для решения этой задачи была написана файл-программа в рамках интегрированной системы MatLab. Текст программы и соответствующие пояснения приводятся ниже.

echo on – оператор начала ввода текста

% СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДВУХФАКТРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

% МОДЕЛЬ ВТОРОГО ПОРЯДКА

echo off – конец ввода текста

pause

X1=input('ВВЕДИТЕ СТОЛБЕЦ ЗНАЧЕНИЙ ПЕРВОГО ФАКТОРА'); – ввод

X2=input('ВВЕДИТЕ СТОЛБЕЦ ЗНАЧЕНИЙ ВТОРОГО ФАКТОРА'); значений

y=input('ВВЕДИТЕ СТОЛБЕЦ ЗНАЧЕНИЙ ОТКЛИКА'); факторов и отклика

X1S=(min(X1)+max(X1))/2; X2S=(min(X2)+max(X2))/2; – перевод из натурального

x1=(X1-X1S)/(max(X1)-X1S); x2=(X2-X2S)/(max(X2)-X2S); масштаба в условный (-1;+1)

X=[x1.^0 x1 x2 x1.^2 x2.^2 x1.*x2]; Z=X'*X; B=(inv(Z))*(X'*y); – вычисление параметров

Y=X*B; n=max(size(y)); Y1=sum(y)/n; m=max(size(B)); f=n-m;

SSE=sum((y-Y).^2); SSM=sum((y-Y1).^2); R=1-SSE/SSM; Rs=1-SSE*(n-1)/SSM/(f-1);

MSE=SSE/f; S=sqrt(MSE); SSR=SSM-SSE; MSR=SSR/(m-1); F=MSR/MSE;

– вычисление критериев качества модели

pause

Q=[R Rs S F] – вывод на дисплей критериев качества модели

Z1=inv(Z); r=sqrt(diag(Z1)); Sb=S*r; tb=B./Sb; – вычисление дисперсий коэффициентов

T=[12.71; 4.3; 3.18; 2.78; 2.57; ...]; – таблица критерия Стьюдента

t=T(f); A=Sb*t; B1=B-A; B2=B+A; – расчет доверительных пределов для коэффициентов

q=[0 0 0 0 0];

for f=B1(6):(B2(6)-B1(6))/4:B2(6)

for c=B1(3):(B2(3)-B1(3))/4:B2(3)

for e=B1(5):(B2(5)-B1(5))/4:B2(5) – вычисление возможных значений

x2d=(f-c)./e/2;

координат экстремума по абсциссе

```

        x2u=(-f-c)/e/2;
        q=[q; f c e x2d x2u];
    end
end
end
w=[0 0 0 0 0];
for f=B1(6):(B2(6)-B1(6))/4:B2(6)
    for b=B1(2):(B2(2)-B1(2))/4:B2(2)
        for d=B1(4):(B2(4)-B1(4))/4:B2(4) – вычисление возможных значений
            x1l=(f-b)/d/2;; координат экстремума по ординате
            x1r=(-f-b)/d/2; по контуру прямоугольника,
            w=[w; f b d x1l x1r]; формирующего факторное
        end пространство
    end
end
end
p=[0 0 0 0 0 0 0];
for b=B1(2):(B2(2)-B1(2))/4:B2(2)
    for c=B1(3):(B2(3)-B1(3))/4:B2(3)
        for d=B1(4):(B2(4)-B1(4))/4:B2(4)
            for e=B1(5):(B2(5)-B1(5))/4:B2(5)
                for f=B1(6):(B2(6)-B1(6))/4:B2(6) – вычисление возможных значений
                    Xc=(c.*f-2*b.*e)/(4*d.*e-f.*f); координат экстремума
                    Yc=(b.*f-2*c.*d)/(4*d.*e-f.*f); внутри прямоугольника,
                    p=[p; b c d e f Xc Yc]; формирующего факторное
                end пространство
            end
        end
    end
end
end
q(1,:)=[];w(1,:)=[];p(1,:)=[]; – исключение первых строк матриц
plot(p(:,6),p(:,7),'ok');grid – отображение экстремальных точек внутри прямоугольника
hold on
plot((q(:,4)).^0-2,q(:,4),'ok') – отображение
hold on множества
plot((q(:,5)).^0,q(:,5),'ok') экстремальных
hold on точек
plot(w(:,4),(w(:,4)).^0-2,'ok') на
hold on сторонах
plot(w(:,5),(w(:,5)).^0,'ok') прямоугольника
hold on
[x,y]=meshgrid(-1:.01:1, -1:.01:1); – построение семейства
U=B(1)+B(2)*x+B(3)*y+B(4)*x.^2+B(5)*y.^2+B(6)*x.*y; (контурного графика)
v=[30:5:80]; по средним значениям
contour(x,y,U,v,'-k');grid параметров модели

```

После проведения расчетов по приведенной выше программе появится изображение, представленное на рис. 3. Анализ этого рисунка показывает: 1) экстремум внутри исследуемой области существует для всех сочетаний значений параметров модели; 2) наличие точек

правее линии, отвечающей значению абсциссы +1, свидетельствует о возможности появления контурных графиков, на которых будут отсутствовать экстремумы на нижней и/или верхней стороне прямоугольника.

Дальнейшие преобразования графического изображения осуществляются в

графическом редакторе программы MatLab. Окончательный вариант контурного графика представлен на рис. 4.

В заключение приведем статистические

характеристики полученной модели:

$$Y=a+b\cdot X_1+c\cdot X_2+d\cdot X_1^2+e\cdot X_2^2+f\cdot X_1\cdot X_2$$

без перевода значений факторов в условный масштаб (табл. 4-7).

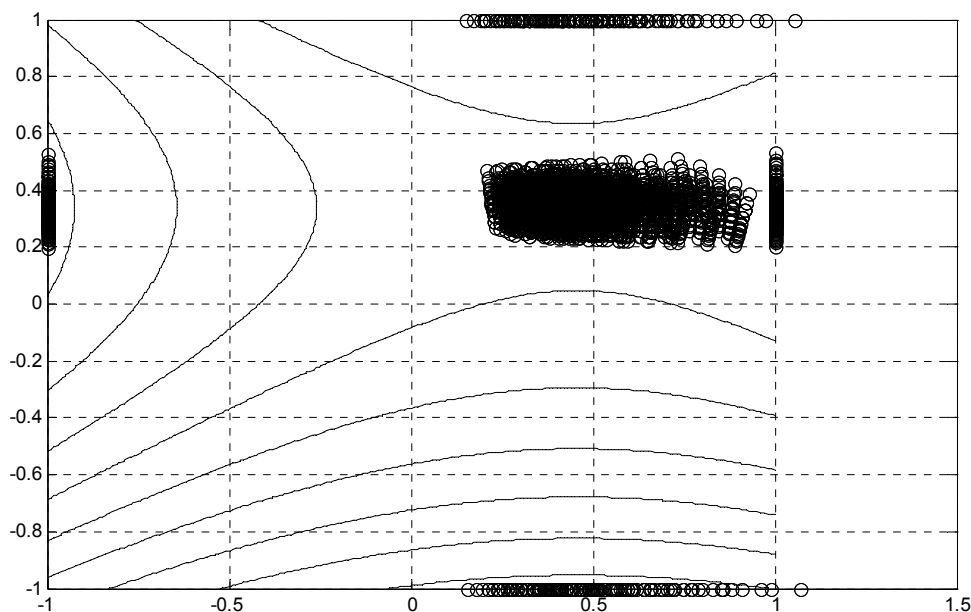


Рис. 3. Результаты вычислений дрейфа экстремальных точек.

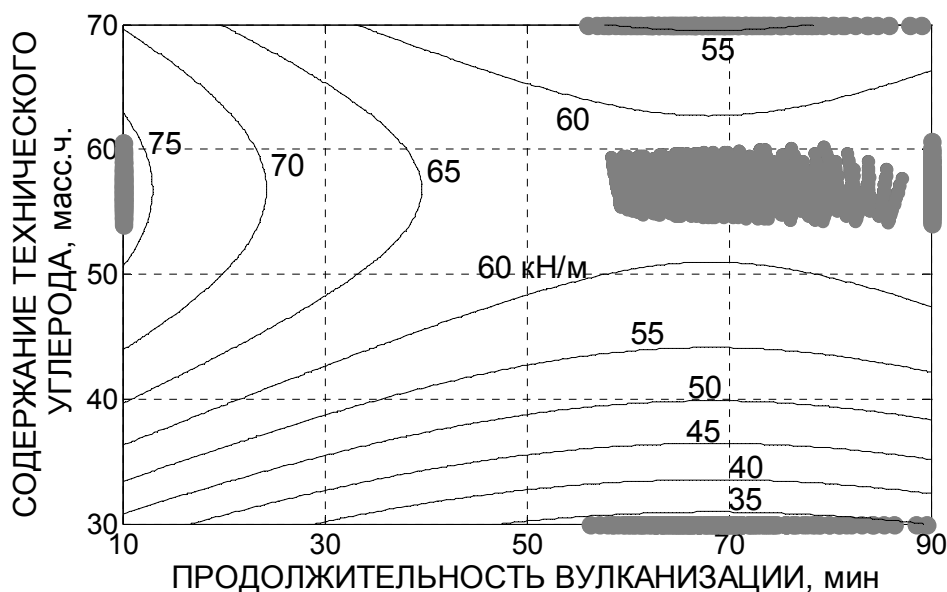


Рис.4. Зависимость сопротивления раздиру вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука от продолжительности вулканизации и содержания технического углерода.

Таблица 4. Критерии качества модели.

r^2	$r^2_{ск}$	S	F
0.9747	0.9630	2.1736	107.85

Таблица 5. Параметры модели

Параметр	Ошибка	t-критерий	95%-ые доверительные пределы	
$a=-40.7184$	7.4869	-5.4386	-56.7762	-24.6606
$b=-0.7146$	0.1058	-6.7573	-0.9415	-0.4878
$c=4.4669$	0.2866	15.5858	3.8522	5.0816
$d=0.005101$	0.0007973	6.3986	0.003391	0.006811
$e=-0.03936$	0.002742	-14.3582	-0.04524	-0.03348
$f=9.5238e-05$	0.001273	0.0748	-0.002636	0.002826

Таблица 6. Дисперсионный анализ

Источник изменчивости	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Средний квадрат	Критерий Фишера
Фактор	$SSR=2547.66$	$m-1=5$	$MSR=509.531$	$F=107.85$
Ошибка	$SSE=66.14$	$n-m=14$	$MSE=4.724$	
Сумма	$SSM=2613.80$	$n-1=19$		

Таблица 7. Экспериментальные и рассчитанные значения отклика.

№ п/п	X_1	X_2	Y	Y_p	$Y-Y_p$	$Y-Y_p, \%$
1	90	70	55	56.69	-1.69	-3.07
2	90	50	62	61.65	0.35	0.56
3	90	40	51	52.32	-1.32	-2.60
4	90	30	36	35.12	0.88	2.43
5	60	70	57	54.97	2.03	3.56
6	60	50	63	59.99	3.01	4.78
7	60	40	50	50.69	-0.69	-1.38
8	60	30	35	33.52	1.48	4.23
9	45	70	59	57.55	1.45	2.45
10	45	50	63	62.60	0.40	0.63
11	45	40	53	53.32	-0.32	-0.60
12	45	30	35	36.16	-1.16	-3.32
13	30	70	61	62.43	-1.43	-2.35
14	30	50	64	67.51	-3.51	-5.49
15	30	40	55	58.24	-3.24	-5.89
16	30	30	40	41.10	-1.10	-2.75
17	15	70	69	69.61	-0.61	-0.88
18	15	50	76	74.72	1.28	1.69
19	15	40	69	65.46	3.54	5.13
20	15	30	49	48.33	0.67	1.36

Реализованный подход позволяет критически подходить к рекомендуемым распространенными программными продуктами процедурам обработки

данных, вообще, и при анализе влияния рецептурно-технологических факторов на свойства эластомерных систем, в частности.

ОБ ЭФФЕКТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В АДГЕЗИОННЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

С.В. Котова, Л.Р. Люсова, В.А. Глаголев, *С.Г. Карпова, *Н.М. Ливанова

* Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Рассмотрены особенности адгезионных свойств клеев на основе азотсодержащих эластомеров и хлорпроизводных полимеров.

Вопросы разработки рецептур адгезионных композиций, а также технологии их изготовления и применения относятся к наиболее сложным вопросам полимерной химии и технологии.

Данная проблема осложняется тем, что в мире, а особенно в России, наблюдается тенденция к уменьшению промышленного выпуска адгезионно-активных полимеров, что диктует необходимость использования принципиально нового подхода к их созданию. Поэтому актуальной становится задача модификации полимеров, в частности, создание привитых сополимеров, применения в клеях модифицирующих добавок, улучшающих как адгезионные, так и эксплуатационные характеристики, а также применение в качестве основы адгезионных композиций смесей полимеров.

Перспективным направлением разработки адгезивов с заданным комплексом

свойств является изучение в качестве их основы полимеров, выпускаемых в промышленном масштабе, так как это гарантирует доступность и качество сырья.

Анализ литературы показывает, что особый интерес представляют адгезионные композиции на основе смесей хлор- и азотсодержащих полимеров.

Имеется большое количество данных по модификации хлоркаучуков азотсодержащими соединениями с целью обеспечения специфической адгезии, например, при склеивании резин из неполярных каучуков с металлами. Из работ [1, 2] известно, что модификация клеев на основе хлоркаучуков сополимерами бутадиена и винилпиридина (СКМВП-15) приводит к резкому повышению прочности связи на границе адгезив – резина из неполярных каучуков (рис.1).

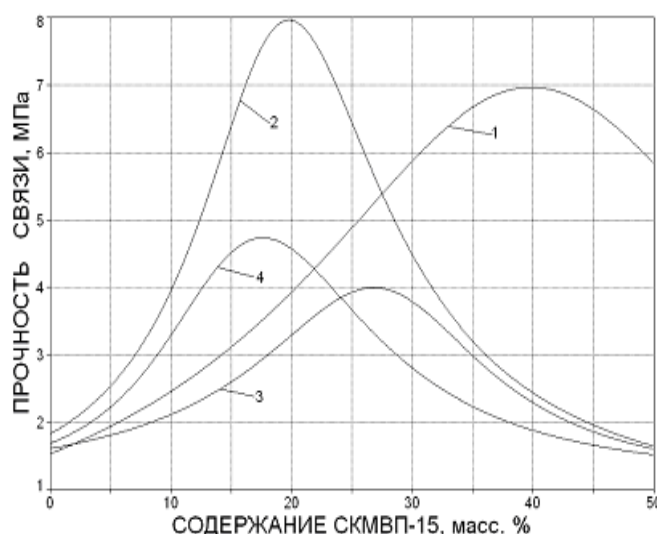


Рис. 1. Зависимость прочности связи резины из СКИ-3 со сталью от содержания СКМВП-15 в клеях из хлорнаирита, изготовленных с применением толуола (1, 2) и хлороформа (3, 4). M_w (среднемассовая молекулярная масса) СКМВП-15: 1, 3 – 16000; 2, 4 – 220000.

Как видно из рис. 1, прочность связи, полученная с помощью указанной адгезионной системы, в значительной степени определяется молекулярной массой СКМВП. Клеи из хлоркаучуков, содержащие как высокомолекулярный, так и низкомолекулярный СКМВП-15, имеют свои достоинства и недостатки. Так, благодаря невысокой молекулярной массе, жидкий каучук СКМВП-15 ($M=16000$) является эффективным пластификатором хлоркаучука и, следовательно, в большей степени снижает внутренние напряжения в клеевой пленке. Облегчается также протекание диффузионных процессов на границе раздела адгезив – резина, а также создаются благоприятные условия для достижения более полного контакта клеевой пленки с субстратом.

Между тем, прочность соединений резины с металлом в этом случае на 25-30% ниже, чем с клеями, содержащими высокомолекулярный каучук ($M=220000$). Это связано с положительным влиянием повышения молекулярной массы на когезионную прочность клеевой пленки, что подтверждается определением ее условной прочности при растяжении и косвенно – характером разрушения резинометаллических образцов.

Наличие ярко выраженного максимума на кривой зависимости прочности связи резины с металлом от содержания в клее СКМВП-15, а также резкое изменение при этом характера разрушения резинометаллических образцов, по-видимому, можно объяснить обращением фаз в бинарной пленке.

Известно, что винилпиридиновый и бутадиен-нитрильный каучуки могут взаимодействовать с хлорсодержащими полимерами по «ониевому» механизму с образованием, соответственно, солей пиридиния и солей нитрилия [3]. Данная реакция протекает без выделения побочных продуктов, что позволяет избежать нарушения контакта между склеиваемыми материалами.

Значительный интерес представляет работа [4], в которой авторы исследуют

механизм взаимодействия хлорсодержащих полимеров с полидиенами в присутствии аминов на примере взаимодействия поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ТХБ) с полиизопреном в присутствии пиридина или винилпиридинового каучука СКМВП-15. Показано, что ТХБ при термическом воздействии взаимодействует с полиизопреном с образованием единой пространственно-сшитой системы. Однако скорость и степень взаимодействия существенно повышаются в присутствии аминов. С помощью электронных спектров поглощения растворов ТХБ с аминами было доказано возникновение в системе комплексов с переносом заряда (КПЗ). КПЗ образуются в результате донорно-акцепторного взаимодействия и играют чрезвычайно важную роль при формировании адгезионных соединений [5]. Это связано с тем, что реакции образования КПЗ относятся к процессам, энергии активации которых весьма низки.

В связи с отсутствием сырьевой базы бутадиен-винилпиридиновых каучуков в России целесообразно рассмотреть механизмы взаимодействия хлоркаучуков с другим азотсодержащим полимером – бутадиен-нитрильным каучуком. Так, например, бутадиен-нитрильные каучуки вводятся в клеи на основе хлорнаирита для увеличения прочности связи на границе адгезив – резина [6]. Было показано, что подобные клеевые композиции позволяют крепить резины как на основе полярных каучуков (СКН-26), так и неполярных (НК, СКС-30). Можно считать, что повышение адгезионной прочности вызвано образованием химических связей между макромолекулами хлорнаирита и нитрильными звеньями каучука.

Известно [3], что при модификации клеев на основе хлоркаучуков каучуком СКН-40, прочность склеивания резины с металлом повышается на 20-40%. Высокое содержание нитрильных звеньев в СКН-40 обуславливает высокую степень сшивания полимеров между собой, что приводит к повышению прочности

клеевой пленки и интенсифицирует процессы на границе раздела резина – клеевая пленка за счет образования КПЗ. При этом желатинизация клея и ухудшение технологических свойств не происходит в течение длительного времени (не менее 6 месяцев).

Показана возможность модификации адгезионных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК)

хлорированным поливинилхлоридом (ХПВХ). Применение этой хлорсодержащей модифицирующей добавки не является случайным. ХПВХ смешивается с бутадиен-нитрильным каучуком в любых соотношениях. Уже было упомянуто о механизме взаимодействия хлорполимеров с БНК, и кроме того, между ними возможно диполь-дипольное взаимодействие и образование водородных связей.

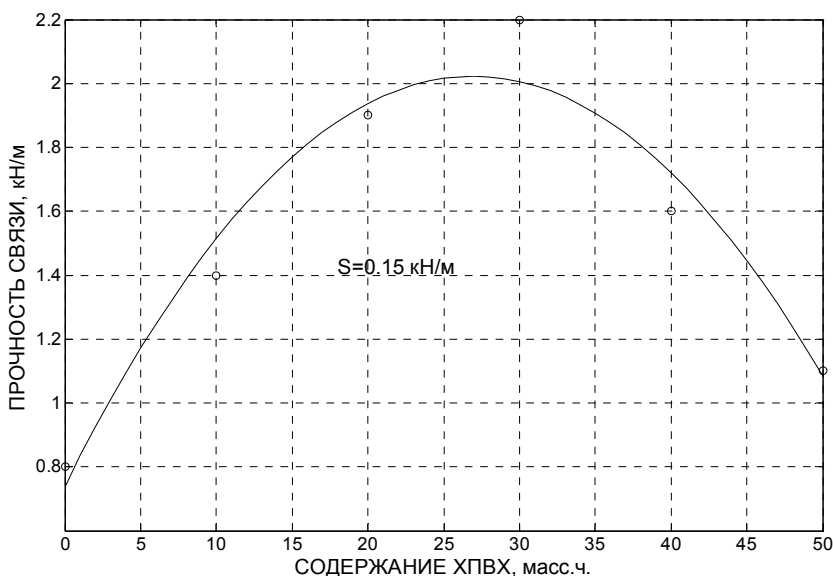


Рис. 2. Влияние содержание ХПВХ на прочность связи резина-резина.

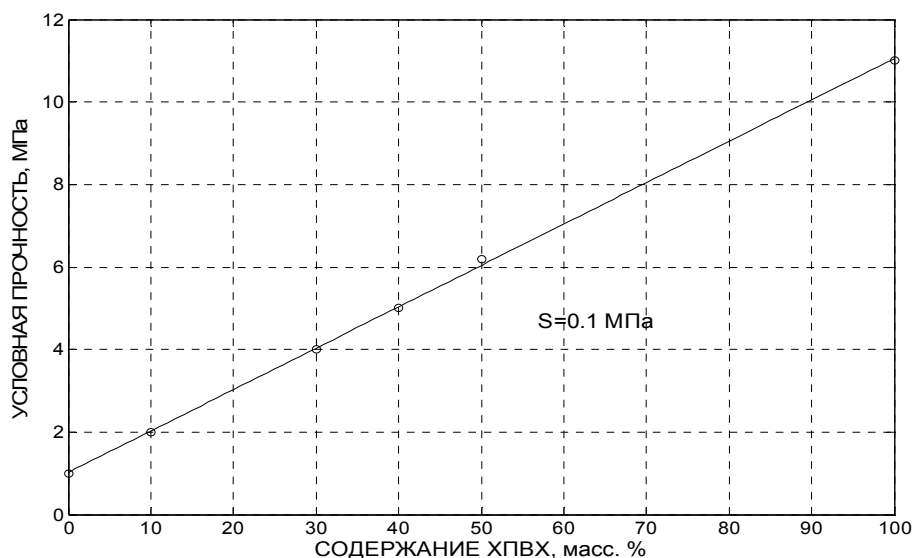


Рис. 3. Влияние содержания ХПВХ на когезионную прочность пленок.

Было изучено влияние ХПВХ на свойства адгезионных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Как видно из рис. 2 при содержании ХПВХ 30 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука прочность связи увеличивается вдвое. При этом изменяется характер разрушения склеенных образцов – существенно уменьшается доля разрушения по клеевой пленке, что свидетельствует о повышении ее механической прочности. Аналогичное действие оказывает на прочность связи хлорированный натуральный каучук.

Модификация клеев на основе бутадиен-нитрильного каучука хлорированным поливинилхлоридом повышает когезионные свойства клеевой пленки, которая без хлорполимера невысока, что связано с неспособностью БНК к кристаллизации (рис. 3).

Это является основным недостатком БНК по сравнению с такими широко используемыми в клеевом производстве каучуками, как полихлоропрены и полиуретаны. С другой стороны, ХПВХ способствует также увеличению взаимодействия на границе раздела клеевая пленка – субстрат за счет функциональных групп, содержащих атомы хлора.

Система полимеров БНКС - ХПВХ послужила основой создания герметизирующих клеящих мастик. Положительными качествами материалов такого рода является не только доступность сырья, но и их хорошая озоностойкость [7], что необходимо при создании мастик, предназначенных для защиты трубопроводов, фундаментов зданий, кровель и других строительных конструкций.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Люсова, Л.Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных композиций / Л.Р. Люсова: автореф. дис...докт. тех. наук: 05.17.06 / Люсова Людмила Ромуальдовна. – М., 2007. – 50 с.
2. Кошелев, Ф.Ф. Крепление резин к стали клеями на основе хлорнаирита / Ф.Ф. Кошелев, Н.С. Ильин, В.А. Глаголев // Вестник технической и экономической информации. – М.:НИИТЭХИМ. – 1961. – №9. – С. 55– 58.
3. Об образовании солевых групп при взаимодействии поливинилхлорида с нитрильными и метилвинилпиридиновыми каучуками / А.А. Берлин [и др.] // Высокомол. соед. – 1964. – Т. 6, № 9. – С. 1684–1688.
4. Исследование взаимодействия хлорсодержащих полимеров с полидиенами в присутствии аминов / Л.В. Гинзбург [и др.] // Высокомол. соед. – 1972. – Т. 14, № 8. – С. 1667–1671.
5. Берлин, А.А Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
6. Жеребков С.К. Крепление резины к металлам / С.К. Жеребков. – М.: Химия, изд. 2-е, перераб. и дополн., 1966. – 347 с.
7. Озоностойкость вулканизатов смесей бутадиен-нитрильных каучуков с поливинилхлоридом / Н.М. Ливанова [и др.] // Высокомол. соед. – 2000. – Т. 42 - № 6. – С. 1102–1107.

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ЭЛАСТИЧНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВСИ, НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*И.Б. Кравченко, А.Е. Корнев, *В.Г. Никольский, *И.А. Красоткина,
Ю.А. Наумова*

**ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН*

В работе рассмотрены вопросы использования эластичного наполнителя, полученного методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) из отработанных крупногабаритных шин, с учетом фракционного состава. Продемонстрированы результаты исследования технологических и технических свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе различных каучуков в зависимости от содержания и размера частиц резиновой крошки.

Важной экологической и технико-экономической проблемой, продиктованной временем и ситуацией сложившейся в мировом производственно-потребительском секторе, является необходимость переработки изделий на основе эластомеров отслуживших свой срок эксплуатации, таких как шины, резинотехнические изделия (РТИ) различного назначения. Решение данной задачи требует постановки специальных научно-исследовательских и прикладных работ, создания специального оборудования, а также значительных материальных затрат.

На сегодняшний день разные страны в зависимости от экономических и территориальных возможностей применяют следующие способы переработки и утилизации [1-4] РТИ и шин. Поиск новых способов переработки и утилизации резиновых отходов, интенсификация исследований в этом направлении в значительной степени свидетельствует о том, что существующие методы не в полной мере отвечают требованиям по экологической безопасности и недостаточно эффективны с экономической точки зрения. В настоящее время перспективной технологией переработки отработанных автопокрышек и других резинотехнических отходов является получения активного резинового порошка методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) [3, 4]. По этому методу измельчение осуществляют

в режиме импульсного или «шокового» нагрева с последующим очень быстрым охлаждением. В таком режиме удается получать уникальный порошок резины с размером частиц 30-800 мкм с возможным последующим его фракционированием.

В представленной работе проведено исследование влияние содержания резинового порошка, полученного методом ВСИ, различного фракционного состава на технологические и физико-механические свойства резиновых смесей и резин на основе каучуков общего (СКМС-30 АРКМ-15, натуральный каучук (НК), СКИ-3) и специального (БНКС-18 АМН) назначения. В качестве объектов исследования были рассмотрены модельные резиновые смеси на основе стандартных рецептур, в которые вводили высокоактивные марки технического углерода (П 234, П 324) и тонкодисперсный эластичный наполнитель (резиновый порошок) в различных соотношениях.

Исследование влияния содержания и фракционного состава резинового порошка на технологические свойства резиновых смесей осуществлялось путем определения таких показателей как пластичность, усадка, вулканизационные характеристики резиновых смесей (склонность к подвулканизации и скорость процесса сшивания).

Рис. 1. иллюстрирует зависимость показателя пластичности резиновых смесей на основе натурального каучука, как от

соотношения технического углерода и эластичного наполнителя, так и от фракционного состава последнего. Полученные результаты демонстрируют, что увеличение содержания эластичного наполнителя при постоянной концентрации технического углерода для рассмотренных фракций эластичного наполнителя способствует понижению пластичности резиновых смесей на основе данного полимера.

Результаты, характеризующие зависимость пластичности от соотношения наполнителей и фракционного состава резинового порошка, полученные для эластомерных композиций на основе каучуков общего (СКМС-30 АРКМ-15 и СКИ-3) и специального (БНКС-18 АМН) назначения, также свидетельствуют о тенденции снижения данного технологического показателя при увеличении доли эластичного наполнителя.

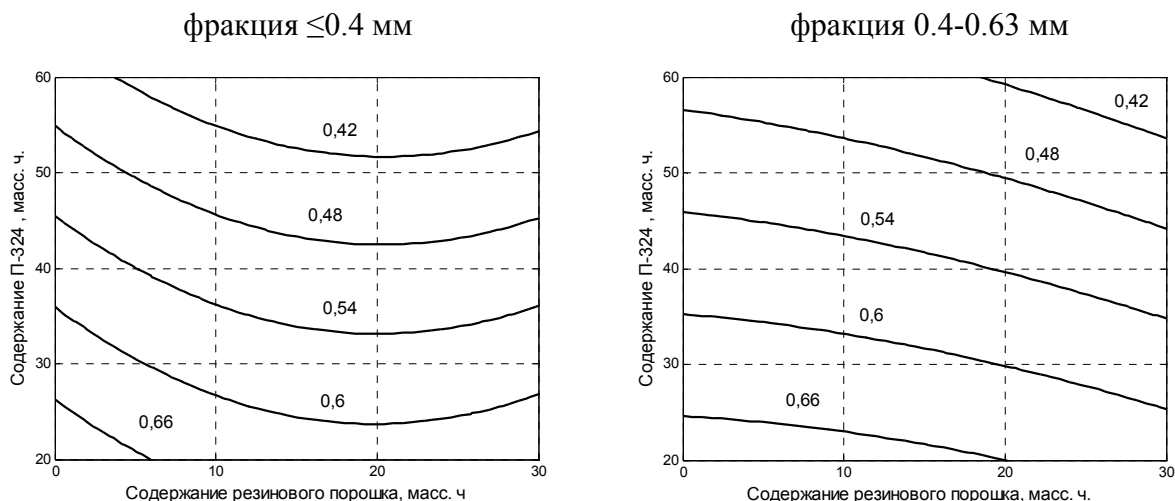


Рис. 1. Влияние соотношения технического углерода и эластичного наполнителя на пластичность резиновых смесей на основе натурального каучука.

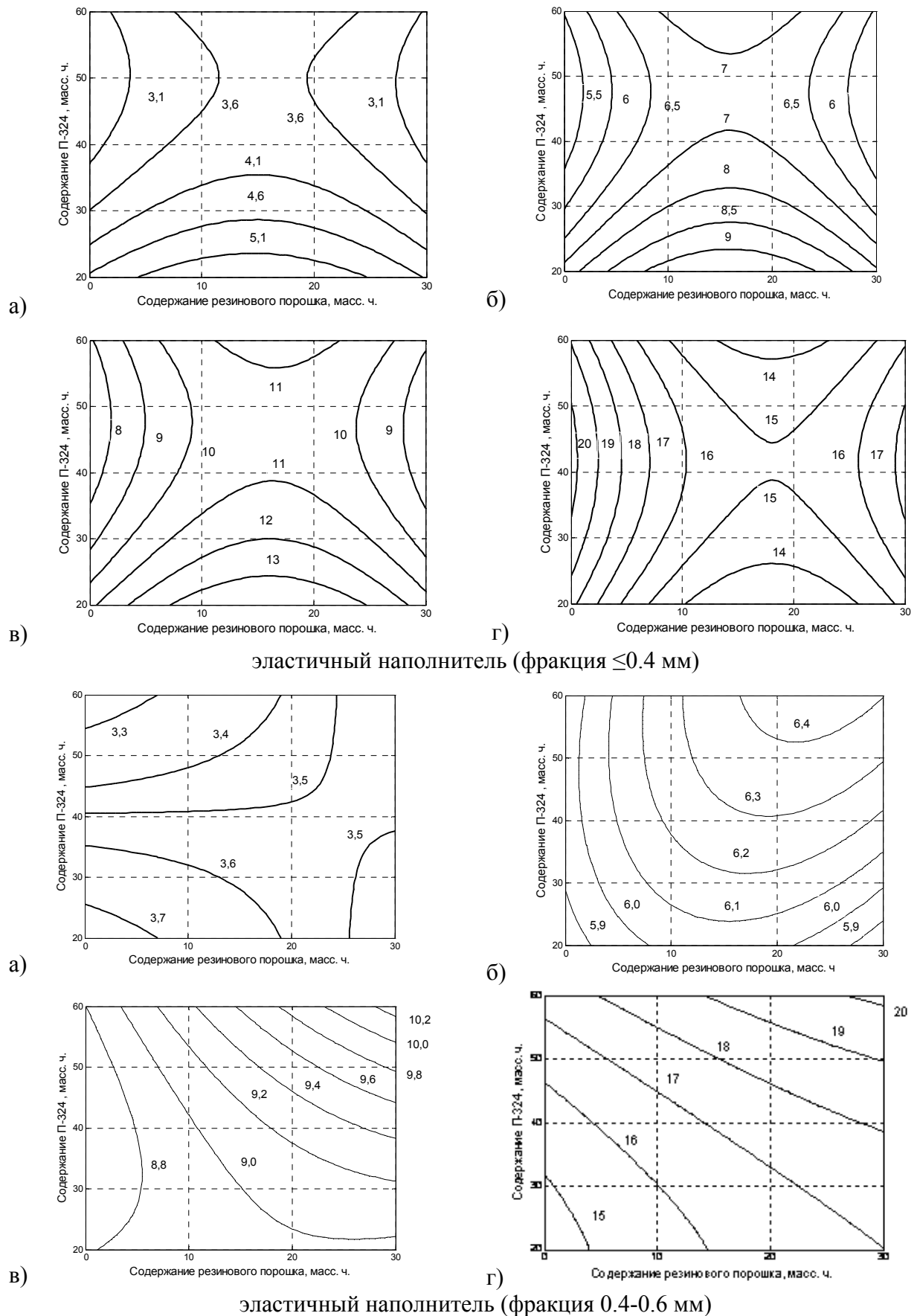
Анализ изменения вулканизационных характеристик резиновых смесей при варьировании содержания технического углерода и резинового порошка позволяет сделать вывод о химической активности эластичного наполнителя. Все вулканизационные характеристики: t_s , $t_{C(50)}$, $t_{C(90)}$, R_v резиновых смесей на основе рассмотренных каучуков, существенно образом меняются с увеличением содержания резинового порошка при одинаковой концентрации технического углерода – повышаются склонность к подвулканизации, скорость в главном периоде (рис. 2).

Исследование влияния фракционного состава на данные технологические характеристики демонстрирует, что при введении порошка с размером частиц ≤ 0.4 мм поверхность отклика (t_s , $t_{(50)}$, $t_{(90)}$) для резиновых смесей на основе натурального каучука характеризуются наличием бинарного синергизма гиперболического типа (седло). С одной стороны, это может свидетельствовать о достаточно сложном механизме взаимодействия компонентов

смеси между собой, с другой, это может быть связано с тем фактом, что поверхность отклика резонирует между возможными структурами в пределах ошибки эксперимента.

Перечисленные факты позволяют рассматривать данный порошок в качестве агента, оказывающего существенное влияние на процесс вулканизации за счет наличия активных функциональных групп на поверхности порошковых частиц измельченного эластомерного материала, как это следует из данных электронной микроскопии [4].

Большинство работ, касающихся наполнения эластомерных материалов резиновой крошкой, относится к применению эластичных наполнителей при изготовлении неответственных изделий [1-7]. Резинотехнические изделия различного назначения работают в широком диапазоне эксплуатационных воздействий (различные виды деформации, температура, давление, агрессивные среды и т.д.), это приводит к тому, что требования к эластомерным конструкционным материалам очень разнообразны.



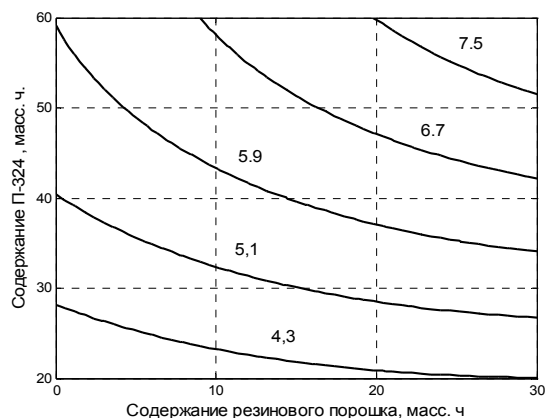
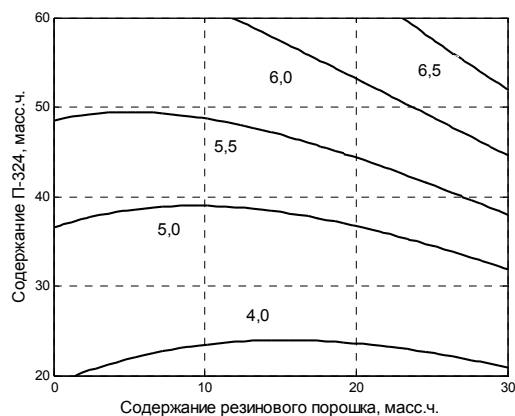
а) t_s время начала вулканизации, мин.; б) $t_{c(50)}$ – время, при котором процесс вулканизации прошел на 50%, мин.; в) $t_{c(90)}$ – время, при котором процесс вулканизации прошел на 90%, мин.; г) R_v – показатель скорости вулканизации.

Рис. 2. Влияние содержания технического углерода и эластичного наполнителя на вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе натурального каучука.

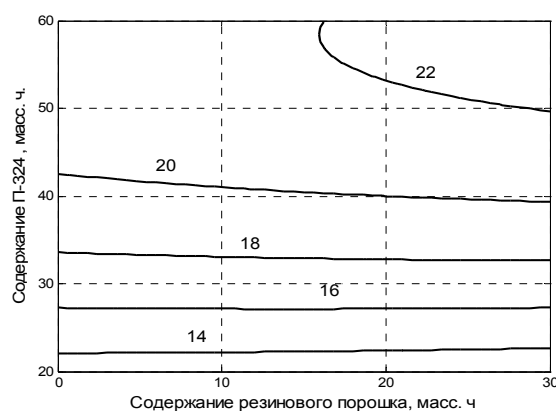
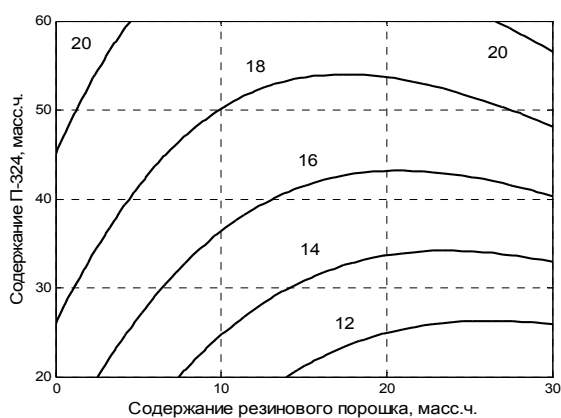
эластичный наполнитель (фракция 0.4-0.6 мм)

эластичный наполнитель (фракция ≤ 0.4)

условное напряжение при удлинении 100%, МПа



условная прочность при растяжении, МПа



относительное удлинение при разрыве, %

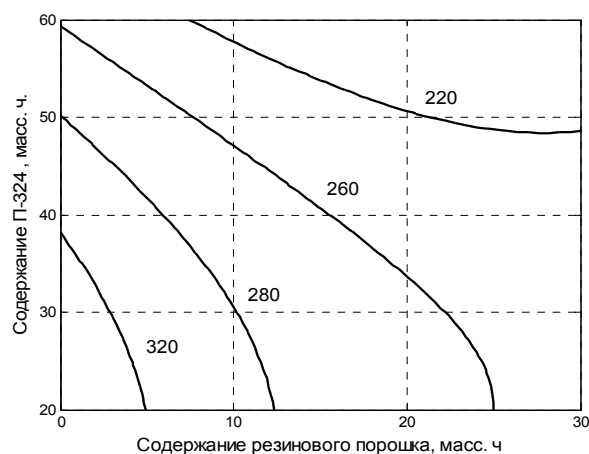
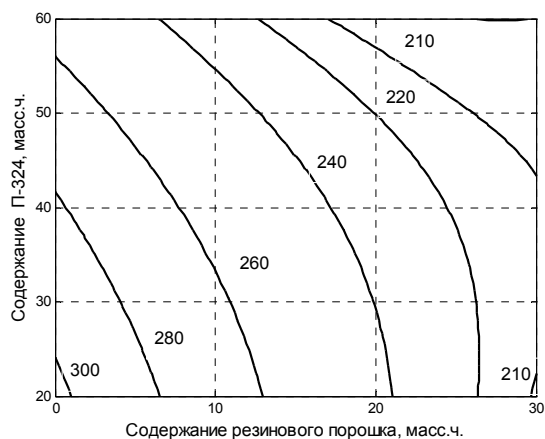


Рис.3. Влияние содержания технического углерода и эластичного наполнителя на физико-механические свойства резин на основе натурального каучука.

Известно [1-6], что чем меньше размер частиц резинового порошка, тем в меньшей степени ухудшаются при введении его в резиновую смесь такие полезные свойства вулканизата, как условная прочность при растяжении, относительное и остаточное удлинения, истираемость и др.

Измельченная резина с размером

частиц больше 0.5 мм используется в подошвенных резинах, некоторых изделиях РТИ, в протекторных резинах, предназначенных для восстановительного ремонта шин и в боковинах дешевых шин. Дробленая резина с размером частиц менее 0.3 мм может применяться в качестве эластичного наполнителя в эластомерных материалах для более

ответственных изделий; по литературным данным, определяющую роль в возможности использования измельченной крошки играет ее фракционный состав: средний размер частиц и степень полидисперсности [5-7].

В связи с чем, важной задачей является исследование влияния содержания и фракционного состава резинового порошка на комплекс свойств вулканизатов. В настоящей работе исследование влияния тонкодисперсного эластичного наполнителя проводилось путем определения основных физико-механических характеристик резин на динамометре Instron-3445.

Полученные результаты для вулканизатов на основе натурального (рис. 3), синтетических изопренового, бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков демонстрируют, что при равном содержании технического углерода увеличение содержания резинового порошка в смеси до 30 масс.ч. приводит к снижению условной прочности при растяжении и условного напряжения при удлинении 100%. При этом, чем более содержание технического углерода отвечает оптимуму наполнения, тем в меньшей степени происходит снижение значений данных характеристик. Следует отметить, что при содержании эластичного наполнителя в рецептуре до 5-10 масс. ч., значения условной прочности при растяжении и условного напряжения при

заданном удлинении практически не изменяются и сохраняются на уровне, отвечающем эластомерным материалам на основе саженнаполненных смесей.

Обращает на себя внимание, тот факт, что для фракции ≤ 0.4 мм увеличение содержания резинового порошка в меньшей степени снижает уровень прочностных характеристик эластомерного материала по сравнению с резинами, наполненными порошком, сформированным более крупной фракцией.

Таким образом, выявлено, что соотношение между активным наполнителем техническим углеродом и тонкодисперсным эластичным наполнителем, его фракционным составом существенным образом определяет комплекс технологических свойств резиновых смесей и физико-механических свойств резин на основе каучуков СКМС-30 АРКМ-15, НК, СКИ-3, БНКС-18 АМН.

Анализ полученных результатов свидетельствует о целесообразности проведения дальнейших работ по внедрению активного эластичного наполнителя, полученного методом высокотемпературного сдвигового измельчения, в рецептуры резинотехнических изделий различного назначения с целью решения эколого-экономических задач, связанных с утилизацией отработанных шин и РТИ и снижением себестоимости готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов. / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – М.: Издательство «Эксим», 2000. – 288 с.
2. Корнев, А.Е. Вторичное использование резины. / А.Е. Корнев, Н.Я. Овсянников. – М.: ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2002. – 53с.
3. Резины, содержащие тонкодисперсные эластичные наполнители / А.Е. Корнев [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2006. – № 5. – С. 63-67.
4. Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резинотехнических отходов. / В.Г. Никольский [и др.] // Вторичные ресурсы. – 2002. – № 1. – С. 48-51.
5. Влияние рельефа поверхности измельченного вулканизата на свойства резин, содержащих этот вулканизат / М.Е. Соловьев [и др.] // Каучук и резина. – 1982. – № 6. – С.11.
6. Characterization of ground rubber tire and its effect on natural rubber compound / А.К. Naskar [et al] // Rubber chem. – 2000. – Vol. 73. – P. 902.
7. Влияние размола частиц измельченных вулканизатов на свойства резин, содержащих эти измельченные вулканизаты / А.А. Кириллов [и др.] // Каучук и резина. – 1979. – № 6. – С.16.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ КЛЕЕВЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Л.Р. Люсова, В.А. Глаголев

Изучена зависимость свойств клеевых эластомерных композиций от молекулярных характеристик их полимерной основы и содержания промотора адгезия – хинолового эфира.

Одной из серьезных задач, стоящих перед отечественной промышленностью, является задача существенного повышения технического уровня и качества машин, оборудования, приборов, строительных материалов, предметов домашнего обихода, а также модернизации технологических процессов их производства. Решение её самым тесным образом связано с проблемой повышения адгезионной прочности резинометаллических, резинотекстильных композитов, соединений типа резина – бетон, резина – дерево, резина – кожа и т.п., а также улучшения их эксплуатационных свойств. Современная техника предъявляет к клеям и клеевым соединениям разнообразные и все более ужесточающиеся требования. Несмотря на то, что вопросам адгезии традиционно уделяется довольно пристальное внимание, в теоретическом плане остается немало нерешенных проблем, связанных, главным образом, с отрывом теории от практики.

Особенно остро проблема создания современных эластомерных композиционных материалов заявила о себе в последние годы, в связи с изменением ситуации в стране, когда за рубежом оказались ведущие школы прикладной адгезии, а в России практически разрушены научные отраслевые институты, традиционно занимавшиеся данным вопросом.

Решение проблемы создания новых композиционных клеящих материалов лежит в данное время в России в плоскости изыскания их внутренних резервов, которые еще далеко не исчерпаны.

Полученные нами закономерности позволяют не только устанавливать связь между молекулярно-массовыми характе-

ристиками эластомеров и их адгезионными свойствами, но и предлагают реальные пути направленного изменения процессов на границе раздела адгезив – субстрат и в самом клее, которые дают возможность решить широкий круг проблем по созданию новых эластомерных клеевых композиций с заданными свойствами. В статье изложены некоторые из полученных авторами результатов.

До настоящего времени отсутствуют однозначные представления о зависимости адгезионных свойств полимеров от их молекулярных характеристик, поэтому создание клеев с комплексом заранее заданных свойств до сих пор остается не до конца решенной проблемой. Однако не вызывает сомнения, что одним из определяющих факторов, влияющих на прочность клеевых соединений, является молекулярная масса полимерной основы клеев. Зависимость адгезионных свойств от молекулярной массы адгезивов изучена недостаточно, особенно в прикладном плане. Считалось, что полимеры с небольшой молекулярной массой обладают хорошими адгезионными свойствами, но низкой когезионной прочностью. В реальных адгезионных системах адгезионная прочность обуславливается совместным действием адгезионных и когезионных сил, действие которых далеко не всегда симбатно.

Влияние молекулярной массы полимеров на их аутогезию изучалось у нас в стране еще С.С. Воюцким [1]. Экстремальная зависимость аутогезии от молекулярной массы полимера была обнаружена в работах Форбса и Мак-Леода [2]. Большое внимание изучению зависимости прочности адгезионных

соединений от молекулярной массы полимерной основы различных клеев уделял Д.А. Кардашов, который всегда подчеркивал важность подобных работ и индивидуальность этой зависимости для разных полимеров [3]. Нами изучено влияние молекулярной массы хлорированных эластомеров как основы клеев для крепления резины к металлу в процессе вулканизации и таких широко используемых в качестве полимерной основы клеев «холодного» отверждения эластомеров, как хлоропреновый (ПХ) и натуральный каучук (НК), на их адгезионные свойства.

Наиболее подробно рассмотрено влияние молекулярной массы на адгезионные свойства хлоркаучуков – хлорированных полихлоропрена, натурального и синтетического полиизопрена. Последние являются в течение многих лет основой целой группы клеевых композиций для крепления резины к металлу при вулканизации и ряда лакокрасочных материалов. Немногочисленные данные, приводимые в литературе о влиянии молекулярной массы на адгезионные свойства указанных полимеров, часто противоречивы. Наиболее правильным подходом к данной проблеме является изучение адгезионных характеристик фракционированных полимеров. С целью определения молекулярно-массового распределения полимеров и получения образцов с узким молекулярно-массовым распределением для

последующего изготовления и изучения клеев их фракционировали дробным осаждением из бензольных растворов: полихлоропрена – метанолом, хлоркаучуков – по разработанной методике н-гептаном.

Как видно из рис. 1, с увеличением молекулярной массы хлорнаирита до 12 тысяч прочность клеевых соединений растет. Причем резинометаллические образцы в этой области разрушаются частично по клеевой пленке, что свидетельствует о ее недостаточной прочности и подтверждается результатами определения прочности самих клеевых пленок.

Рекомендуемой молекулярной массой для хлорнаирита, применяемого в клеях для крепления резины к металлу при вулканизации, можно считать 12-20 тысяч, а для хлорированных НК и СКИ-3 – 70-100 тысяч. Экстремальную зависимость адгезионной прочности от молекулярной массы полимера можно объяснить тем, что при низких значениях молекулярной массы (зависящей от природы полимера) в нем имеется большое количество концов макромолекул, способных диффундировать через зону контакта, что дополнительно облегчается уменьшением вязкости полимера. Кроме того, увеличение подвижности молекул вследствие уменьшения их размеров способствует образованию более полного молекулярного контакта между адгезивом и субстратом. Однако когезионная прочность при этом низкая, что приводит к уменьшению адгезионной прочности.

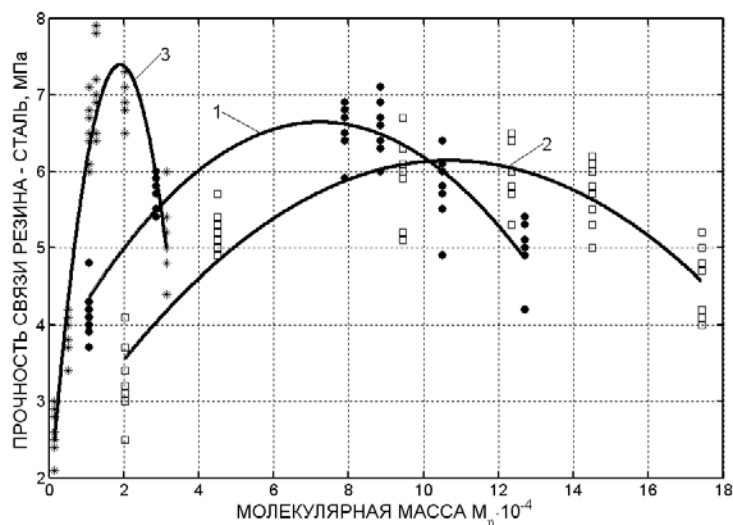


Рис.1. Зависимость прочности связи резины из СКИ-3 – сталь от молекулярной массы хлоркаучуков: 1 – хлорированный НК; 2 – хлорированный СКИ-3; 3 – хлорированный наирит.

Для крепления к металлу резин из неполярных каучуков широко применяется адгезионная система хлоркаучук – эластомер, в качестве которого много лет успешно применялся бутадиен-метилвинилпиридиновый каучук – СКМВП [4]. Прочность связи, полученная с помощью указанной адгезионной системы, также в значительной степени определяется не только молекулярной массой хлоркаучука,

но и молекулярной массой СКМВП.

На основании результатов многочисленных экспериментов, подтверждающих представление о необходимости обеспечивать в клеевой пленке баланс адгезионно-когезионных свойств, а также теоретических представлений об адгезии полимеров было предложено применение в клеях смесей высоко- и низкомолекулярных эластомеров, в частности, СКМВП (рис. 2).

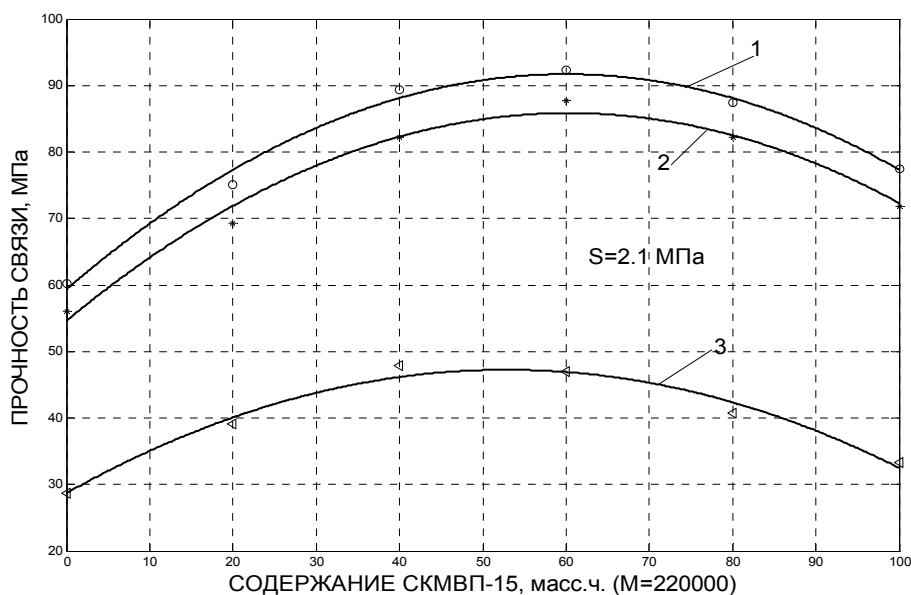


Рис. 2. Зависимость прочности связи резины на основе СКМВП-15 со сталью от содержания в клеях из хлорнаирита (60%) и смеси высоко- и низкомолекулярного СКМВП-15 (40%) высокомолекулярного СКМВП-15. Растворитель в клеях: 1 – толуол; 2 – этилацетат (60%) и нефрас (40%); 3 – хлороформ.

Установлено, что прочность крепления резины к металлу клеями из хлорнаирита можно повысить на 40-45% путем введения в них в оптимальном соотношении низко- и высокомолекулярных МВП - каучуков, которое определяется не только типом хлоркаучука и СКМВП, но и в значительной мере типом растворителя в клеях.

С использованием данной концепции была разработана технология изготовления клеев из НК, заключающаяся в применении натуральных каучуков с различной степенью пластикации. Для определения степени пластикации, а реально – молекулярных масс НК (RSS-1) и их соотношений, позволяющих получить более высокий уровень адгезионной прочности, был построен следующий контурный график (рис. 3).

Совмещение пластикатов с определенным соотношением молекулярных масс, зависящим от типа НК, позволяет не только регулировать технологические свойства клеев, но и достигать более высоких уровней адгезионных показателей (на 20-25%).

В настоящее время все более жесткие требования к клеевым соединениям диктуют необходимость применения в клеях модифицирующих добавок, улучшающих, как адгезионные, так и эксплуатационные характеристики. Модификация адгезионного соединения применяется для повышения уровня физического и химического взаимодействия клеевой пленки с субстратом, а часто и для ее структурирования.



Рис. 3. Влияние соотношения НК с различными молекулярными массами на прочность связи ткань-ткань.

Фундаментальные исследования, проведенные Б.А. Догадкиным и его школой, послужили базой для нового научного направления — модификации эластомеров, являющейся в настоящее время одним из основных путей совершенствования композиционных материалов [5].

Нами предложены и изучены хиноловые эфиры в качестве эффективного промотора адгезии в клеях как «холодного», так и «горячего» отверждения на основе различных эластомеров. Они являются бифункциональными соединениями и действуют не только как высокоэффективный промотор адгезии, но и как вулканизирующий агент высокой активности, повышающий прочность клеевой пленки. Одним из дополнительных аргументов в пользу выбора данного класса веществ является их хорошая растворимость в растворителях, используемых в производстве эластомерных клеев. В качестве промоторов адгезии были исследованы хиноловые эфиры ЭХ-1 (ТУ 84-415-38-73) и ЭХ-10 (ТУ 84-415-72-78), отличающиеся заместителями. Это — продукты взаимодействия пространственно-затрудненных фенолов и хинондиоксимов, одним из продуктов распада которых при

термическом воздействии является п-динитрозобензол (ПДНБ), известный как эффективный промотор адгезии клеев из галогенсодержащих полимеров.

Установлено промотирующее адгезионные процессы и структурирующее действие хиноловых эфиров в клеях «горячего» отверждения на основе хлоркаучуков, а также в клеевых композициях «холодного» отверждения на основе натурального и синтетического полиизопренов, бутадиен-нитрильного каучука, полихлоропрена и смеси его с этиленпропиленовым каучуком, диен-винилароматических термоэластопластов. Так, например, показано (рис. 4), что применение в клеях из хлорнаирита 4-6 масс. ч. хинолового эфира ЭХ-1 позволяет повысить адгезионную прочность клеевых соединений резин из СКИ-3 и СКН-26 более, чем в 2 раза (до 6 – 9 МПа).

Показана более высокая активность хинолового эфира ЭХ-1 по сравнению с хиноловым эфиром ЭХ-10, причем эта тенденция характерна для различных клеев, что вполне согласуется с известными данными о меньшей реакционной способности ЭХ-10, связанной с введением алкильных заместителей в п-бензохинондиоксимное звено эфира.

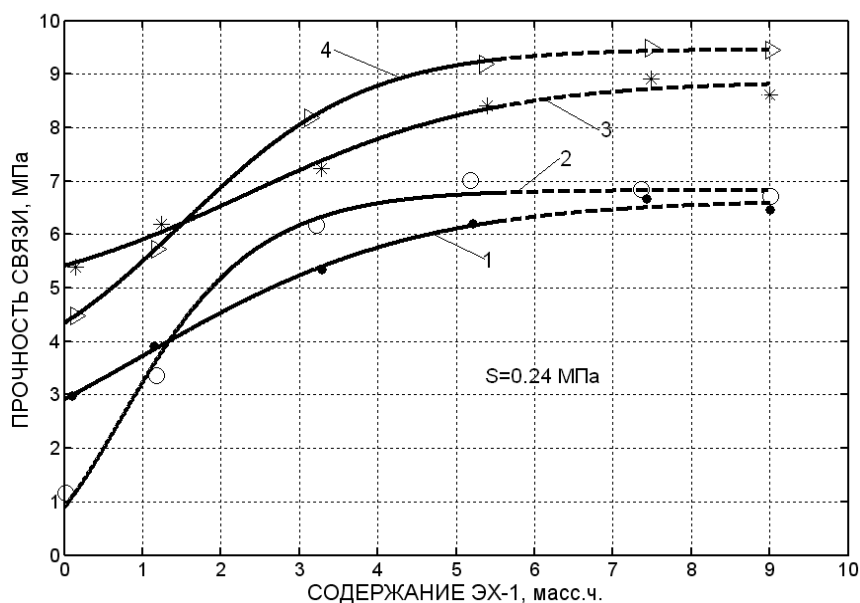


Рис. 4. Зависимость прочности связи резины из СКИ-3 (1, 3) и СКН-26 (2, 4) со сталью от содержания ЭХ-1 в клее: 1, 2 – до термообработки; 3, 4 – после термического старения (140°C, 6 часов); --- разрушение по резине.

Использование хинолового эфира в клеевых композициях на основе термоэластопласта ДСТ-30Р в качестве эффективного модификатора для направленного регулирования их технологических и адгезионных свойств позволило создать обувные клеи, существенно превосходящие по комплексу адгезионных и эксплуатационных характеристик клеи на основе полихлоропрена.

Важно, что применение в клеях

хиноловых эфиров приводит к существенному увеличению теплоустойчивости клеевых соединений, что указывает на образование химических связей между адгезивом и субстратом.

Чрезвычайно эффективным оказался хиноловый эфир в адгезионных композициях на основе смеси полимеров, в частности, из хлоропренового и этиленпропиленового каучуков (СКЭПТ), предложенной как основа защитно-герметизирующих клеящих мастик.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Воюцкий, С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С.С. Воюцкий. – М.: Ростехиздат, 1960. – 244 с.
2. Forbes, W. G. Dependence of tack strepgth on molecular propertiese / W. G. Forbes, Mc. L.A. Leod L.A. // Rubber Chem. And Technol. – 1959. – Vol. 32, № 1. – P. 48–66.
3. Кардашов, Д.А. Синтетические клеи / Д.А. Кардашов. – М.: Химия, 1968. – 592 с.
4. Кошелев, Ф.Ф. Крепление резины к стали клеями на основе хлорнаирита / Ф.Ф. Кошелев, Н.С. Ильин, В.А. Глаголев // Вестник технической и экономической информации. – М.:НИИТЭХИМ. – 1961. – №9. – С. 55– 58.
5. ТUTORский, И.А. Химическая модификация эластомеров / И.А. ТUTORский, Е.Э. Потапов, А.Г. Шварц. – М.: Химия, 1993. – 304 с.
6. А.С. 1557152 СССР, МКИ⁵ С 09 J 111/00. Адгезионная композиция / В.А. Глаголев [и др.] (СССР). – 4309204/23 – 05; заявлено 25. 09.87; опубл. 15.04.9. Бюл. № 14. 3 с.

СОЗДАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ РЕЗИН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Н.Я. Овсянников, А.Е. Корнев

Рассмотрено влияние введения смесевых наполнителей на комплекс технологических, физико-механических и электрических характеристик резин на основе каучука СКМС-30АРКПН. В качестве наполнителей были использованы пары наполнителей технический углерод марки П 367Э и П 803 и технический углерод марки УМ 85 и П 803. Выбран оптимальный режим введения технического углерода в резиновую смесь для получения резин с высокими электрическими характеристиками.

Для придания эластомерным материалам необходимых электрических характеристик в состав композиций вводят наполнители с высокой электрической проводимостью. В качестве таких наполнителей могут быть использованы металлы в виде тонкодисперсных порошков, стружек, волокон или специальные марки технического углерода и их комбинации с графитом [1].

Наиболее широкое применение для получения эластичных электропроводных материалов находит технический углерод. Специальные марки электропроводного технического углерода (ацетиленовый, П 267Э, П 367Э, УМ 66, УМ 76 и УМ 85) при введении в эластомер за счет большой удельной адсорбционной поверхности, высокой структурности и шероховатости образуют в резинах при достаточном наполнении пространственную углерод-эластомерную структуру (ПУЭС), по которой осуществляется перенос электрических зарядов [2].

Основными факторами, оказывающими влияние на уровень электрических свойств эластомерных материалов, являются:

- тип и содержание наполнителя, эластомерного связующего, пластификатора и поверхностно-активных веществ;
- режимы приготовления композиций, их последующая технологическая обработка,

условия вулканизации, а также условия эксплуатации эластомерного изделия.

Все эти факторы напрямую или опосредованно связаны с параметрами образующейся в материале ПУЭС. Следовательно, изучение ПУЭС и направленного ее формирования в эластомерном материале – ключ к созданию эластомерных электропроводных композиций не только с необходимым уровнем электропроводности, но и сохраняющих высокую стабильность электрических характеристик при эксплуатации.

Большой объем экспериментальных данных показывает, что максимальными электропроводными свойствами и максимальной стабильностью электрических характеристик, обладают резины с избыточным (выше оптимальной степени наполнения) содержанием электропроводного технического углерода [2]. Однако резиновые смеси с избыточным содержанием технического углерода обладают, как правило, высокой вязкостью, плохо перерабатываются на технологическом оборудовании, их физико-механические характеристики заметно уступают резинам с оптимальной степенью наполнения.

Одним из способов получения высокотехнологичных резиновых смесей и резин на их основе, обладающих высокой электропроводностью и

относительно высокой стабильностью электрических характеристик является использование комбинации двух и более марок технического углерода [3], т.е. смесевых композиций технического углерода. При этом наибольшая эффективность достигается при использовании марок технического углерода, которые существенно отличаются друг от друга по дисперсности, удельной адсорбционной поверхности и структурности [4].

Исследованы резиновые смеси на основе каучука СКМС-30 АРКПН, наполненные смесевыми композициями технического углерода марки П 367Э (электропроводный технический углерод, содержание которого варьировалось от 20 до 60 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука) и технического углерода марки П 803 (не придающий резинам электропроводных свойств, содержание которого варьировалось от 20 до 60 масс.ч. на 100 масс. ч. каучука), а также смесевыми композициями технического углерода марки УМ 85 (электропроводный технический углерод) и технического углерода марки П 803 с такими же дозировками технического углерода.

Смесевые композиции технического углерода марок П 803 и П 367Э вводили в каучук на лабораторных вальцах по следующим режимам смешения:

1-ый режим смешения. Вначале изготавливали маточную резиновую смесь с соответствующим количеством (20, 40, 60 масс.ч.) технического углерода марки П803 и других ингредиентов, затем в нее вводили необходимое количество (20, 40, 60 масс.ч.) электропроводного технического углерода марки П 367Э.

2-ой режим смешения. Вначале изготавливали маточную резиновую смесь с соответствующим количеством (20, 40, 60 масс.ч.) электропроводного технического углерода марки П 367Э и других

ингредиентов, затем в нее вводили необходимое количество (20, 40, 60 масс.ч.) технического углерода марки П 803.

3-ий режим смешения. Технический углерода марок П 803 и П 367Э предварительно в соответствующей пропорции перемешивали в емкости в течение 30 минут, затем по обычной технологии вводили в резиновую смесь.

Аналогично изготавливали резиновые смеси с композициями технического углерода марок П 803 и УМ 85.

Как показали исследования, использование смесевых наполнителей позволило снизить вязкостные характеристики резиновых смесей по сравнению с аддитивными значениями вязкостей для композиций с индивидуальными наполнителями. Полученные резины обладают более высокими значениями показателей напряжений при заданных удлинениях, по сравнению с резинами, содержащими индивидуальные марки технического углерода, но несколько уступают им по показателю условной прочности при растяжении.

Результаты исследования удельного объемного электросопротивления резин (показатель ρ_v), наполненных смесевыми композициями технического углерода марок П 803 и П 367Э, а также П 803 и УМ 85, представлены в табл. 1 и 2.

Как видно из представленных в таблицах экспериментальных данных на уровень электрических характеристик резин существенное влияние оказывает тип используемых наполнителей, соотношение различных марок технических углеродов, а также последовательность введения технического углерода в резиновую смесь.

Введение индивидуальных наполнителей П 803, П 367Э и УМ 85 оказывает различное влияние на изменение ρ_v резин.

Таблица 1. Удельное объемное электросопротивление резин, наполненных смесевыми композициями технического углерода марок П803 и П367Э.

Содержание П 803, масс.ч.	Уд. объемное электро- сопротивление, Ом·м	Режимы смешения								
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
20	$1.8 \cdot 10^{10}$	153	$>10^4$	$>10^4$	5.2	8.4	7.8	1.4	1.5	1.1
40	$1.7 \cdot 10^{10}$	130	256	$>10^4$	4.8	5.4	7.1	1	1	0.8
60	$1.4 \cdot 10^{10}$	100	98	$>10^4$	3	3.6	5.5	1.1	0.9	1.7
Уд. объемное электросопротивление, Ом·м		$>10^4$			15.9			1.3		
Содержание тех. углерода П 367Э, масс.ч.		20			40			60		

Таблица 2. Удельное объемное электросопротивление резин, наполненных смесевыми композициями технического углерода марок П 803 и УМ 85.

Содержание П 803, масс.ч	Уд. объемное электросопротивление, Ом·м	Режимы смешения								
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
20	$1.8 \cdot 10^{10}$	79	139	200	0.9	2.2	1.4	0.2	0.2	0.3
40	$1.7 \cdot 10^{10}$	60	86	187	0.6	1.7	0.9	0.2	0.2	0.2
60	$1.4 \cdot 10^{10}$	20	29	66	0.4	0.8	1.9	0.1	0.2	0.2
Уд. объемное электросопротивление, Ом·м		$>10^4$			2.6			0.25		
Содержание тех. углерода УМ85, масс. ч.		20			40			60		

Наполнение резин техническим углеродом марки П 803, в изученном интервале дозировок, практически не изменяет их удельное объемное электросопротивление. Показатель ρ_v этих резин высок и практически не зависит от содержания наполнителя.

Резины, наполненные техническим углеродом марок П 367Э и УМ 85, в изученном интервале дозировок, обладают достаточно высоким уровнем электропроводности в области концентраций наполнителя от 40 до 60 масс.ч. С ростом содержания в смеси электропроводного технического углерода электропроводность резин существенно повышается (заметно снижается показатель ρ_v).

Следует отметить, что использование смесевых наполнителей позволяет получать резины, превосходящие по уровню электрических характеристик резины, наполненные только электропроводным наполнителем. Причем, рост в композиции содержания технического углерода марки П 803 при фиксированном значении содержания технического углерода марки П 367Э или УМ 85 приводит к заметному снижению показателя ρ_v резин. Так, снижение показателя удельного объемного электросопротивления при использовании смесевых наполнителей по сравнению с резинами, содержащими только электропроводный наполнитель составило более 3-х порядков, при содержании

технического углерода марки П 367Э 20 масс.ч; а при содержании технического углерода марки П 367Э 40 и 60 масс.ч. – снизилось в 2-3 раза. Стабильность электрических характеристик резин с комбинированным наполнителем существенно выше, чем у резин, наполненных только одним электропроводным техническим углеродом.

При совместном введении технического углерода марок П 803 и П 367Э, а также П 803 и УМ 85 на уровень ρ_v резин наряду с содержанием наполнителя существенное влияние оказывает и порядок введения технического углерода в резиновую смесь.

Наименьшие значения удельного объемного электросопротивления, т.е. наилучшая электропроводность, наблю-

дается при приготовлении резин по 1-ому режиму смешения. Вероятно, это может быть связано с лучшим диспергированием электропроводных марок технического углерода в более вязкой эластомерной матрице, создание которой способствует первоначальное введение в каучук более крупных частиц технического углерода марки П 803.

Таким образом, использование смесевых композиций из двух марок технического углерода, существенно отличающихся по своим исходным характеристикам, а, также порядок их введения в резиновую смесь, позволяет формировать ПУЭС, которая обеспечивает необходимый комплекс технологических, физико-механических и электрических характеристик резиновых смесей и резин.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гуль, В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е.Гуль, Л.З. Шенфиль. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
2. Влияние структурно-механических характеристик модельных дисперсий технического углерода на электрические свойства наполненных резин / В.М. Оськин [и др.] // Каучук и резина. – 1987. – № 5. – С. 17-21.
3. Кудинова, Г.Д. Исследование влияния комбинаций саж на свойства резин / Г.Д. Кудинова: автореф. дис...канд. тех. наук: 05.17.06. – М., 1975. – 24 с.
4. Овсянников, Н.Я. Создание электропроводных резин с использованием смесевых композиций технического углерода / Н.Я.Овсянников, А.Е. Корнев // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: докл. 12 Междунар. научно-практической конф., Москва, 2006 г. – М., 2006. – С. 120-122.

ВЛИЯНИЕ N-ИЗОПРОПИЛ-N'-ФЕНИЛФЕНИЛЕНДИАМИНА-1,4 НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ПРОМОТОРОВ АДГЕЗИИ РЕЗИНЫ К МЕТАЛЛОКОРДУ

А.А. Семенов, К.Л. Кандырин, А.К. Дремин

Исследовано влияние антиоксиданта N-изопропил-N'-фенилфенилендиамин-1,4 (диафена ФП) на прочность связи резин, в состав которых входят кобальтсодержащие промоторы адгезии, с металлокордом. Показано, что в присутствии диафена ФП прочность связи резин брекерного типа, содержащих в качестве промоторов адгезии нафтенат кобальта и стеарат кобальта, повышается, т.е. наблюдается активация действия данных промоторов адгезии.

Крепление резин к металлу представляет собой одну из сложнейших задач, поскольку в этом случае контактируют совершенно разнородные и не обладающие сродством друг к другу материалы, к тому же сильно различающиеся по модулю. Наиболее часто встречающимся сочетанием является крепление резин на основе полиизопрена к латунированной стали, поскольку наиболее массовым типом резинометаллических изделий в настоящее время стали радиальные шины с металлокордом в брекере.

Высокая прочность связи резин с армирующим их материалом является важным условием, определяющим прочность, а, следовательно, долговечность и надежность автошины. Одним из наиболее распространенных способов достижения высокой прочности связи резин с металлокордом является метод вулканизационного крепления через латунное покрытие при использовании специальных добавок – промоторов адгезии. В качестве промоторов адгезии резины к металлокорду широкое распространение получили соединения кобальта.

Механизм крепления резины к металлокорду можно сформулировать следующим образом: за формирование прочной и устойчивой к различным воздействиям адгезионной связи резины с латунью ответственен образующийся на межфазной границе нестехиометрический сульфид меди Cu_xS , где x приближается (но не равен) к двум. При образовании сульфидов другого состава прочность

связи резко снижается, однако если количество образующегося Cu_xS слишком велико, связь также ослабляется. Таким образом, прочность связи резины с металлокордом максимальна при образовании на поверхности слоя латуни тонкого и механически прочного слоя Cu_xS в оптимальном количестве [1]. Его формирование идет в граничном с латунью слое резины в результате взаимодействия ионов меди, переносимых различными комплексообразователями из слоя латуни (в основном, из оксидного слоя, находящегося над поверхностью собственно латуни) в массив резины, с молекулярной или активированной серой.

Таким образом, для формирования оптимального по составу и свойствам слоя сульфида меди необходимо наличие в резине комплексообразователей средней активности, причем в оптимальных концентрациях [2].

Кобальтсодержащие промоторы адгезии модифицируют сульфид меди сульфидом кобальта [3]; регулируют высвобождение меди из латунированного покрытия металлокорда, тем самым, создавая оптимальный по толщине слой сульфидов меди; способствуют образованию именно нестехиометрических сульфидов меди Cu_xS в приграничном слое, которые отвечают за прочность связи резины с металлокордом; способствуют быстрому образованию сульфидов меди, опережающему вулканизацию, что увеличивает взаимодействие между сульфидами меди и резиной, т.к. композиция в этот момент представляет собой вязкоупругую

жидкость, которой легче проникнуть в образующийся слой сульфидов меди.

Известно, что производные п-фенилендиамина являются хорошими пассиваторами металлов переменной валентности. Это важное качество для сохранения должного уровня свойств вулканизатов на основе каучуков, полученных с использованием катализаторов, содержащих металлы переменной валентности. Таковы катализаторы Циглера-Натта, которые используют при синтезе СКИ. Кроме того, металлы могут попадать

в резину в процессе переработки каучука, изготовления резиновой смеси и собственно резинового изделия посредством контакта с металлическими деталями оборудования.

Целью работы было изучить влияние диафена ФП на активность промоторов адгезии, содержащих соединения кобальта – металла переменной валентности, комплексообразование которого с аминными противостарителями известно.

В работе изучались модельные смеси, состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав модельных смесей.

Ингредиенты	№ СМЕСИ				
	1	2	3	4	5
Содержание, массовые части					
СКИ-3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Стеариновая кислота	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Сульфенамид М	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Сера полимерная	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Стеарат Со/ Нафтенат Со	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Диафен ФП	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0

Были проведены исследования влияния концентрации диафена ФП, как на прочностные свойства вулканизатов, так и на прочность связи резины с металлокордом.

Влияние диафена ФП на механические свойства вулканизатов оценивали по коэффициенту сохранения свойств по прочности, который рассчитывали исходя из испытаний образцов до старения и после термоокислительного старения в среде воздуха при 100°C в течение 96 часов (рис. 1 и рис. 3).

Прочность связи резины с металлокордом 3л30 (Н-метод) оценивали до старения, после паровоздушного старения при 90°C в течение 72 часов, после солевого старения в 10-ти % растворе NaCl в течение 7 суток (рис. 2 и рис. 4).

Мы предполагали, что вследствие связывания ионов кобальта диафеном ФП эффективность действия промотора адгезии должна снижаться с повышением содержания антиоксиданта, однако на практике были получены более сложные зависимости.

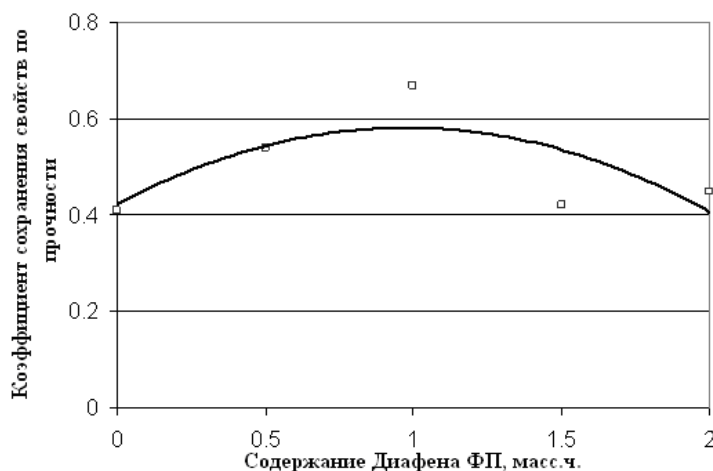


Рис. 1. Зависимость коэффициента сохранения свойств резин, содержащих стеарат кобальта, по прочности от концентрации диафена ФП.

Как можно видеть из рис. 2 и 4 зависимость прочности связи резины с металлокордом носит экстремальный характер и для стеарата кобальта, и для нафтената кобальта. Оптимум этой

зависимости приходится примерно на 1 м.ч. диафена ФП. Наличие оптимума в той же области концентраций диафена ФП прослеживается и при оценке коэффициента сохранения свойств по прочности.

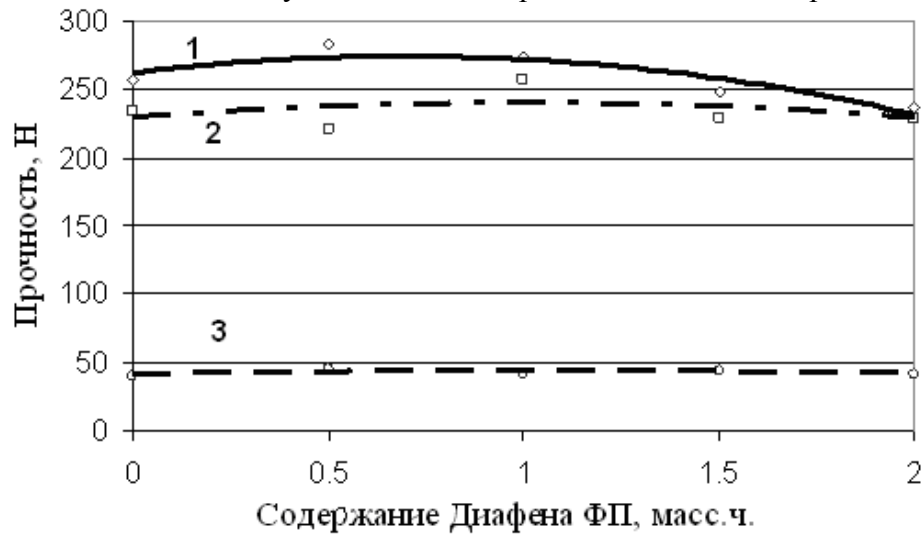


Рис. 2. Зависимость прочность связи резины, содержащей стеарат кобальта, с металлокордом 3л30 от концентрации диафена ФП при различных условиях (1 – до старения, 2 – после старения в течение 96 час., 3 – солевое старение).

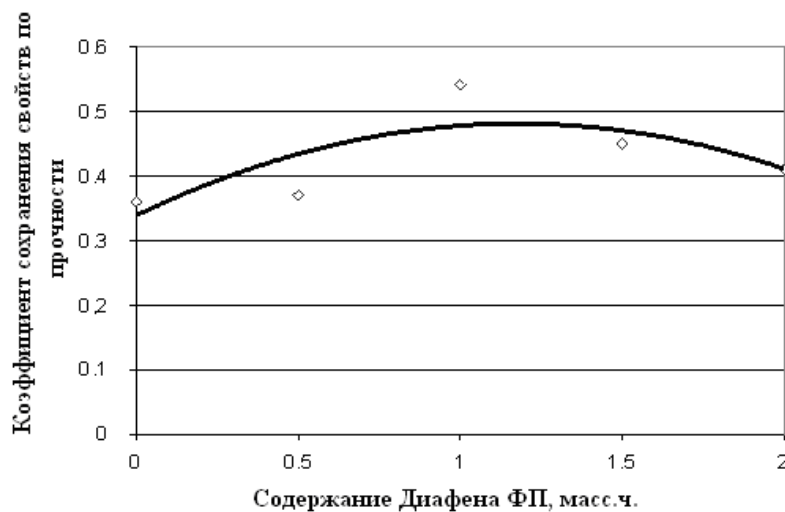


Рис. 3. Зависимость коэффициента сохранения свойств резин, содержащих нафтенат кобальта, по прочности от концентрации диафена ФП.

Значит, вопреки изначальным предположениям, дезактивации в данной системе не происходит, а наблюдается активация диафеном ФП стеарата кобальта. Очевидно, это связано с тем, что образующиеся комплексы диафена ФП с кобальтом не препятствуют сульфидированию с образованием Co_xS , отвечающих за прочность связи резины с металлокордом. Чем больше растворимых комплексов кобальта в резине, тем быстрее проходит образование нестехиометрических сульфидов кобальта,

т.е. диафен принимает участие в транспорте ионов кобальта и возможно, меди.

Снижение прочности связи резины с металлокордом при больших концентрациях диафена ФП связано, вероятно, с избыточным количеством сульфидов меди в граничном слое, что делает этот слой хрупким. Образование избыточного количества меди в граничном слое объясняется избыточным количеством диафена ФП, который способствует миграции меди из латунированного покрытия металлокорда в резину.

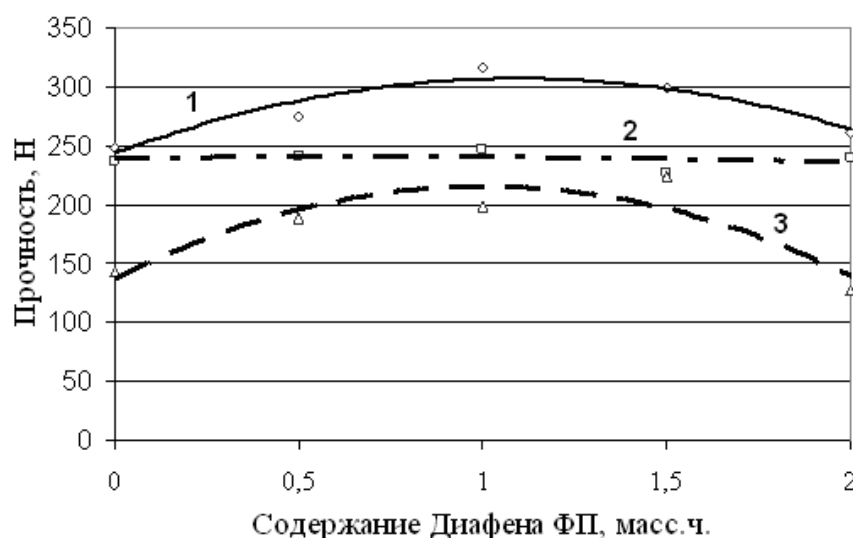


Рис. 4. Зависимость прочности связи резин, содержащих нафтенат кобальта, с металлокордом 3л30 от концентрации диафена ФП при различных условиях (1 – до старения, 2 – после старения в течение 96 час., 3 – солевое старение).

При солевом старении происходит электролитическое разрушение цинкового слоя латунированного покрытия металлокорда и частичное разрушение стальной основы металлокорда. Скорее всего, слой сульфидов меди и резина сохраняется в достаточной степени, но разрушение латуни покрытия и стали основы металлокорда не позволяет показывать хорошую прочность.

Экстремальная зависимости прочности связи резины, содержащей нафтенат кобальта, с металлокордом после солевого старения, вероятно, объясняется связыванием ионов кобальта, обладающих хорошо выраженной антикоррозийной активностью, так что повышенные дозировки диафена ФП вредны и с этой точки зрения. Экстремальная зависимость коэффициента сохранения свойств по прочности в присутствии диафена ФП объясняется тем, что он связывает ионы кобальта, не давая им проявлять каталитическое действие в процессах

окислительного старения. Падение коэффициента сохранения свойств при больших концентрациях диафена ФП объясняется особенностью использования аминных противостарителей – в больших концентрациях они не ингибируют, а инициируют старение.

Таким образом, диафен ФП играет в резинах неоднозначную роль, не препятствуя процессам формирования сульфидов кобальта и меди, но выводя их из сферы нежелательных процессов каталитического окисления полимера. Очевидно, диафен ФП имеет оптимальную прочность комплексов с ионами кобальта и меди и это может служить основанием для повышения его содержания в резинах брекерного типа до 1 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

По результатам данной работы можно сделать выводы об активации кобальтсодержащих промоторов адгезии диафеном ФП при креплении резин к металлокорду.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шмурак, И.Л. Технология крепления шинного корда к резине / И.Л. Шмурак, С.А. Матюхин, Л.И. Дашевский. – М.: Химия, 1993. – С. 30-53.
2. Совершенствование качества резиноталлических изделий путем применения промоторов адгезии / Г.Г. Салыч [и др.]. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1988. – 70 с.
3. Потапов, Е.Э. К механизму формирования адгезионных связей в системе резина – латунированный металлокорд / Е.Э. Потапов, Г.Г. Салыч, Е.В. Сахарова // Каучук и резина. – 1989. – № 10. – С. 5 - 10.

КОАЛЕСЦЕНЦИЯ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПРИ ЭКСТРУЗИИ СМЕСЕЙ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫЙ КАУЧУК (СКЭПТ) – ПОЛИПРОПИЛЕН

Й. Штер, Ю.П. Мирошников

На примере смесей 20/80 СКЭПТ/ПП исследовано влияние степени сшивания (N_c) дисперсной фазы СКЭПТ на коалесценцию ее частиц в процессе капиллярной экструзии. Фазу СКЭПТ с предварительно введенными в нее различными количествами вулканизующих агентов подвергали реакционному смешению с матрицей ПП на вальцах при 185 °С. Образцы экструдировали с использованием капиллярного реометра при 185 °С и постоянной скорости сдвига. Показано, что даже при низкой скорости сдвига конвергентный поток приводит к сильной коалесценции капель в невулканизованных смесях и к полному ее подавлению уже при низких значениях N_c .

Изучению механизмов смешения термодинамически несовместимых полимеров уделяется серьезное внимание. Интерес к этой проблеме связан, прежде всего, с необходимостью разработки способов прогнозирования морфологии при создании новых полимерных гетерогенных материалов.

Смешение расплавов двух несовместимых полимерных жидкостей приводит к образованию эмульсий типа масло/масло. Конечная морфология такой системы формируется под влиянием многих факторов, среди которых принципиальными являются: соотношение полимерных компонентов, их вязкоупругие и поверхностные свойства, а также параметры процесса смешения. Последние включают тип потока, определяющийся геометрией рабочих узлов смесителя, напряжение, скорость сдвига и их распределение по объему материала.

Поведение капель любой эмульсии в потоке регламентируется тремя главными взаимозависимыми механизмами: а) деформация капли в анизометричное тело (жидкий цилиндр); б) разрушение анизометричной капли на более мелкие фрагменты и в) коалесценция капель. Отсюда понятно, что фазовая структура перерабатываемой смеси в любой момент времени есть брутто-эффект совместного влияния трех указанных механизмов.

Систематические исследования

коалесценции капель в модельных системах на основе ньютоновских жидкостей были начаты в работах группы Мэйсона [1-4] и продолжают интенсивно до настоящего времени [5-14]. Известно несколько экспериментальных и теоретических подходов, позволяющих симулировать коалесценцию капель в жидких модельных системах [6, 8-14]. В то же время они выполнены либо с использованием изолированных капель [6, 8, 9] и искусственных условий их столкновения, либо в простом сдвиговом потоке при очень низких скоростях сдвига, предотвращающих дробление [10 - 14]. В обоих случаях условия эксперимента априори отличаются от реальных условий смешения, характеризующихся сложными потоками с превалированием сочетания сдвиговых и продольных течений и скользящими столкновениями коалесцирующих капель. Целью настоящей работы является изучение влияния подвижности межфазной границы раздела фаз на процессы коалесценции частиц дисперсной фазы тройного этилен-пропилен-диенового сополимера (СКЭПТ) и изотактического полипропилена (ПП) при их течении в конвергентных каналах. Подвижность границы раздела фаз варьировали путем изменения степени поперечного сшивания фазы СКЭПТ. Опыты хорошо моделируют промышленные процессы получения термоэластопластов ПП/СКЭПТ методами

реакционного смешения, когда фаза эластомера сшивается в процессе смешения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные полимеры - изотактический полипропилен (ПП) производства Shell Research (Canada) ($M_w=3,9 \cdot 10^5$) и отечественный тройной

этилен-пропилен-диеновый сополимер СКЭПТ-50 с примерно той же эффективной вязкостью при скорости сдвига $\dot{\gamma}=20 \text{ с}^{-1}$ и температуре 185°C . Смеси 20/80 СКЭПТ/ПП получали следующим образом. Вначале на вальцах (40°C , 10 мин) готовили маточные смеси СКЭПТ с вулканизирующей группой в соответствии с рецептом, приведенным в табл. 1.

Таблица 1. Рецептуры резиновых смесей на основе индивидуального СКЭПТ-50.

Шифр смеси	Дозировка ингредиентов (масс.ч. на 100 масс.ч. СКЭПТ)				
	Сера	Тиурам	Меркапто-бензотиазол	Стеариновая кислота	Оксид цинка
1	0	0	0	1.0	5.0
2	0.06	0.03	0.015	1.0	5.0
3	0.13	0.06	0.030	1.0	5.0
4	0.25	0.13	0.060	1.0	5.0
5	0.50	0.25	0.125	1.0	5.0
6	1.00	0.50	0.250	1.0	5.0

Каждую из таких заготовок делили на две части. Одну из них смешивали с ПП на вальцах с электрообогревом при 185°C в течение 15 мин. Одновременно со смешением осуществлялся процесс динамической вулканизации фазы СКЭПТ [16-18], степень сшивания которой варьировали изменением содержания серы и ускорителей.

Измерение степени сшивания эластомера, реализовавшейся в процессе реакционного смешения, связано со сложной методикой горячей экстракции фазы ПП [18], не гарантирующей, в то же время, получение надежных результатов. Поэтому был использован более простой и часто используемый в таких случаях способ [17], состоящий в измерении густоты сетки образцов СКЭПТ, вулканизованных в прессе. Для этого вторую часть маточных смесей индивидуального СКЭПТ со сшивающими агентами вулканизовали в прессе при 185°C в течение 15 мин, т.е., при тех же условиях, при которых проводилось реакционное смешение. Густоту сетки в полученных образцах СКЭПТ измеряли [19] с использованием методов равновесного набухания в толуоле по формуле Муни-Ривлина:

$$N_c = \frac{\rho_r}{M_c} = - \frac{\ln(1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2}{V_0(v_r^{1/3} - \frac{v_r}{2})} \quad (1)$$

и золь-гель анализа

$$Z = \frac{1}{G + \sqrt{G}} = \frac{M_m}{M_c} \quad (2)$$

В представленных формулах N_c и M_c – число в единице объема и молекулярная масса отрезков цепей между узлами сетки, соответственно; ρ_r – плотность СКЭПТ; $v_r = 1/(1+Q)$ – объемная доля каучука в набухшем геле; Q – равновесная степень набухания вулканизата; χ – параметр взаимодействия полимер-растворитель Флори-Хаггинса; V_0 – мольный объем растворителя; Z – степень сшивания вулканизата; G – золь-фракция (доля растворимой части эластомера); M_m – так называемая «мгновенная» молекулярная масса вулканизата.

Процессы коалесценции доменов дисперсной фазы в смесях 20/80 СКЭПТ/ПП в конвергентном потоке исследовали с использованием грузового капиллярного микровискозиметра МВ-2 при фиксированной скорости сдвига 3.0 с^{-1} и температуре 185°C . Соотношение длина/диаметр капилляра с плоским входом (180°) составляло $10\text{мм}/2\text{мм}=5.0$ при диаметре резервуара 10 мм.

Фазовую структуру смесей до и после капиллярной экструзии в ультратонких срезах изучали с использованием трансмиссионной электронной микроскопии (Tesla BS-242E). Криогенное микротомирование образцов, охлажденных жидким азотом, осуществляли с использованием ультрамикротомы фирмы LKB. В соответствии с эпюрами скоростей и напряжений сдвига размер и форма частиц дисперсной фазы зависят от их радиального расположения в капилляре. Поэтому для получения сопоставимых данных по морфологии смесей срезы с экструдатов готовили в направлении течения на одном и том же расстоянии от поверхности, равном 0.5 их радиуса. Количественные параметры морфологии

рассчитывали методом компьютерного анализа изображений [20].

Модель для изучения коалесценции частиц дисперсной фазы в потоке

Нами была предложена простая методика [21, 22] для изучения коалесценции капель дисперсной фазы в конвергентном потоке, реализующемся при втекании жидкости из широкого резервуара в узкий капилляр. Основанием для выбора этой модели послужили экспериментальные данные [23], в соответствии с которыми во входной зоне капилляра происходит интенсивная коалесценция дискретных капель дисперсной фазы с последующим образованием из них длинных ультратонких волокон.

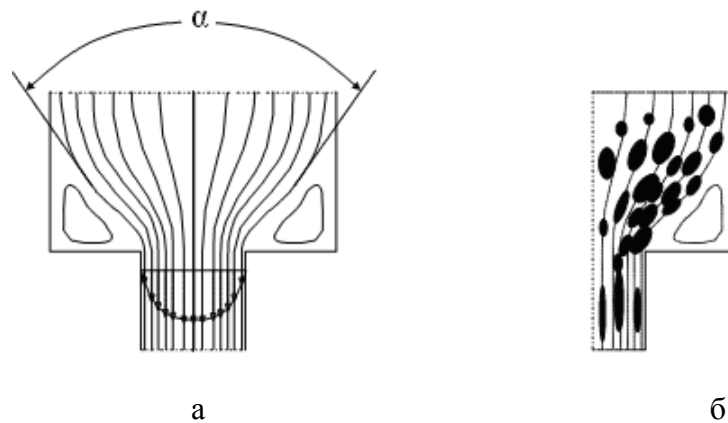


Рис. 1. Схемы формирования заходного конуса с углом α (а) и столкновения капель эмульсии в конвергентном потоке (б).

Втекание жидкости в узкий канал сопровождается сближением линий токов и формированием заходного конуса с углом α [24] (рис. 1 а). При последующем течении вязкоупругой жидкости по капилляру реализуется профиль скоростей в форме неправильной параболы. Если расплав полимерной матрицы содержит дисперсию жидких частиц другой фазы, то сужение потока на входе в капилляр приводит к сближению траекторий перемещения соседних капель и последующему их столкновению и коалесценции (рис. 1 б). В результате коалесценции средний объем капель в экструдате становится больше, чем в резервуаре. Измерив средний диаметр (или средний объем, V) частиц дисперсной фазы в экструдате (d_e) и в резервуаре вискозиметра (d_0), можно рассчитать

коэффициент (или эффективность) коалесценции как

$$E_c = \frac{d_e^3}{d_0^3} = \frac{V_e}{V_0} \quad (3)$$

Таким образом, величина E_c означает среднее число капель, слившихся в одну частицу в процессе течения эмульсии в резервуаре и входной зоне установки.

Понятно, что расчеты по формуле (3) обеспечат верный результат при условии отсутствия процессов самопроизвольного разрушения анизометричных капель как в капилляре, так и в вышедшем экструдате.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные дополнительные опыты по изучению кинетики вулканизации СКЭПТ в прессе показали, что сшивание эластомера завершается в течение 6-8 мин нагревания при 185 °С.

Таблица 2. Параметры вулканизационной сетки в образцах СКЭПТ, полученных в прессе (15 мин. при 185°C). Дозировка серы дана в масс.ч. на 100 масс.ч. эластомера.

Шифр смеси	Дозировка серы	$N_c \cdot 10^{-5}$ моль/см ³	Гель-фракция, G	Степень сшивания, Z
1	0	-	1.00	0.50
2	0.06	-	0.86	0.56
3	0.13	-	0.75	0.62
4	0.25	0.36	0.42	0.93
5	0.50	2.67	0.16	1.78
6	1.00	5.49	0.08	2.69

Последующее увеличение времени вулканизации до 15 мин сопровождается некоторым (порядка 5%) снижением степени сшивания за счет, видимо, процессов деструкции поперечных связей [19].

В табл. 2 представлены результаты расчетов густоты сетки по формулам (1) и (2) в вулканизатах, содержащих различные дозировки сшивающих агентов.

Исходный образец 1 и слабо сшитые образцы 2 и 3 в процессе набухания в толуоле теряли целостность, поэтому значения N_c для них отсутствуют. В связи с этим в дальнейшем пользовались значениями степени сшивания Z , рассчитанными для всех образцов в опытах по золь-гель анализу.

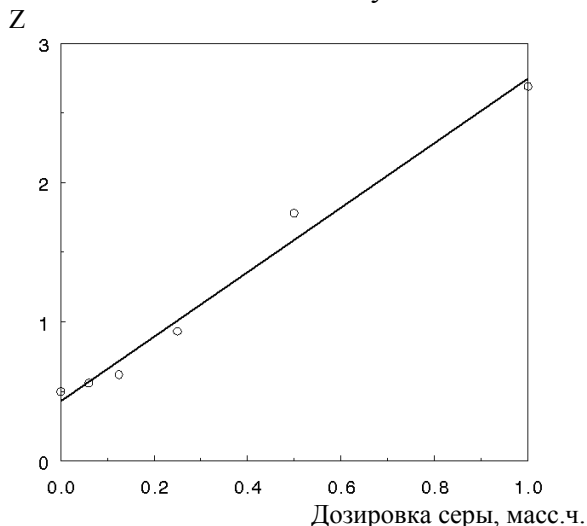


Рис. 2. Влияние содержания серы в вулканизирующей группе на степень сшивания (Z) образцов СКЭПТ. Вулканизация в прессе в течение 15 мин при 185°C.

Из формулы (2) следует, что для образца 1 с невулканизованной дисперсной фазой содержание золь-фракции $G=1$, а $Z=0.5$. Зависимость степени сшивания образцов СКЭПТ от дозировки серы при использованных параметрах вулканизации в прессе

приведена на рис. 2.

Истинная степень вулканизации фазы СКЭПТ в смесях, полученных в условиях реакционного смешения на вальцах, неизвестна. Можно, тем не менее, полагать [16-18], что она близка к значениям, измеренным в индивидуальных вулканизатах СКЭПТ (табл. 2). Таким образом, полученные на вальцах композиции 20/80 СКЭПТ/ПП представляют собой гетерогенные полимерные системы, степень сшивания доменов СКЭПТ в которых меняется от $Z = 0.5$ (фаза эластомера не содержит химических поперечных связей, образец 1) до $Z = 2.69$, или $N_c = 5.5 \cdot 10^5$ моль/см³ (образец 6). В последнем случае фаза СКЭПТ представляет собой сшитый эластомер, степень вулканизации которого соответствует таковой в обычных резинах [18, 19]. Можно априори полагать, что увеличение густоты пространственной сетки химических поперечных связей в доменах СКЭПТ должно сопровождаться как повышением их вязкости с последующей полной потерей текучести, так и прогрессирующим снижением способности формировать аутогезионные связи в результате столкновения эластомерных частиц в потоке. Другими словами, подвижность межфазной границы раздела в исследуемой системе снижается от максимально возможной для данной невулканизованной смеси до фактически нулевой в смесях с развитой сеткой поперечных химических связей.

Полученную реакционным смешением смесь СКЭПТ/ПП загружали в резервуар вискозиметра и термостатировали при 185°C в течение 20 мин. Непосредственно перед экструзией небольшую порцию отоженной смеси отбирали из резервуара для измерения начальной степени

дисперсности (d_0). Оставшуюся часть экструдировали при скорости сдвига 3.0 с^{-1} . Для фиксации структуры экструдаты принимали в ледяную воду. Анализ морфологии смесей показал, что средний диаметр доменов СКЭПТ в исходных отожженных образцах 1-6 оказался практически одинаковым и составляет 0.43 мкм .

Низкая скорость сдвига при экструзии выбрана потому, что при более высоких скоростях домены СКЭПТ в образцах 1-3 деформировались в длинные нити, значительная часть которых выходила за пределы кадра изображения. Это, естественно, не позволяло правильно измерить объем и, следовательно, размер таких частиц.

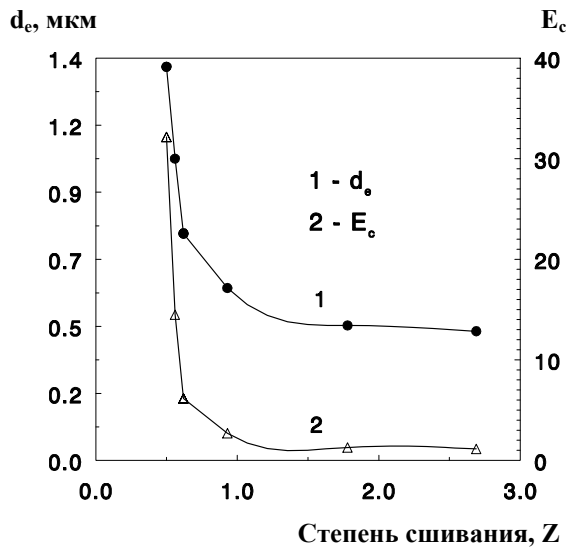


Рис. 3. Влияние степени сшивания на средний диаметр доменов (1) и коэффициент коалесценции (2) фазы СКЭПТ в конвергентном потоке расплава смеси 20/80 СКЭПТ/ПП при 185°C .

На рис. 3 изображены кривые зависимости среднего диаметра доменов СКЭПТ в экструдате (кривая 1) и коэффициента коалесценции (кривая 2) от степени вулканизации фазы СКЭПТ в исследованных системах. Размер частиц в экструдатах смеси 1 с невулканизованной фазой эластомера (1.4 мкм) более чем в 3 раза превышает таковой в исходном не экструдированном образце (0.43 мкм). Таким образом, коэффициент коалесценции в данном случае равен $E_c = d_e^3 / d_0^3 = V_e / V_0 = 32.3$.

Это означает, по-видимому, что при использованных параметрах экструзии на входе в капилляр в среднем 32 частицы

дисперсной фазы сливаются в одну.

По мере повышения плотности вулканизационной сетки коэффициент коалесценции сначала резко уменьшается (образцы 1-3), а затем стабилизируется на уровне $E_c \approx 1$ (образцы 5, 6).

Отсутствие коалесценции в смесях, где частицы СКЭПТ характеризуются относительно высокой плотностью сетки (табл. 2), связано с иммобилизацией межфазной границы и невозможностью образования аутогезионных связей между столкнувшимися доменами из-за потери способности к взаимодиффузии связанных химической сеткой макромолекул эластомера.

При анализе данных табл. 2 отмечалось, что измерить плотность сетки в образцах СКЭПТ 2 и 3 методом набухания не удалось, так как в растворителе они теряли целостность. Таким образом, в этих образцах сформировалась не сплошная, а фрагментарная сетка химических связей. Это означает, что в них частично сохранилась текучесть и клейкость, позволяющие сформировать начальный аутогезионный контакт при столкновении двух частиц и в последующем обеспечить их частичное или полное слияние.

К аналогичному выводу можно прийти, используя понятие подвижности межфазной границы раздела. Высокая подвижность границы раздела фаз в смесях с невулканизованными каплями СКЭПТ, обеспечивающая эффективную коалесценцию, резко снижается с повышением степени сшивания, подавляя процессы слияния частиц.

Приведенные данные могут представлять практический интерес, поскольку исследованные композиции были получены в условиях динамической вулканизации, или реакционного смешения, часто используемых в производстве смесевых материалов эластомер/термопласт промышленного назначения. Степень дисперсности в них формируется в течение относительно короткого интервала времени, прошедшего с момента загрузки компонентов в смеситель и до момента потери частицами вулканизирующей дисперсной фазы способности к разрушению и коалесценции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Mackay, G.D.M. Some effects of interfacial diffusion on the gravity coalescence of liquid drops / G.D.M. Mackay, S.G. Mason // *J. colloid sci.* – 1963. – Vol. 18. – P. 674.
2. Charles, G.E. The coalescence of liquid drops with flat liquid/liquid interfaces / G.E. Charles, S.G. Mason // *J. colloid sci.* – 1960. – Vol. 15. – P. 206.
3. Allan, R.S. Particle motions in sheared suspensions XIV. Coalescence of liquid drops in electric and shear fields / R.S. Allan, S.G. Mason // *J. colloid sci.* – 1962. – Vol. 17. – P. 383.
4. Bartok, W. Particle Motions in Sheared Suspensions. VIII. Singlets and Doublets of Fluid Spheres / W. Bartok, S.G. Mason // *J. colloid sci.* – 1959. – Vol. 14, № 1. – P. 13.
5. Roland, C.M. Shear induced coalescence in two phase polymeric systems / C.M. Roland, G.G.A. Bohm // *J. polym. sci. polym. phys. ed.* – 1984. – Vol. 22, № 1. – P. 79.
6. Janssen, J. Ph.D. Thesis: «Dynamics of liquid-liquid mixing». / J. Janssen. – Eindhoven, The Netherlands. : Eindhoven University of Technology, 1993. – 118 p.
7. Elmendorp, J.J. A study on blending microrheology: Part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination / J.J. Elmendorp, A.K. Van der Vegt // *Polym. eng. sci.* – 1986. – Vol. 26, № 19. – P. 1332.
8. Schoolenberg, G.E. Coalescence and interfacial tension measurements for polymer melts: experiments on a PS-PE model system / G.E. Schoolenberg, F. During, G. Ingenbleek // *Polymer.* – 1998. – Vol. 39, № 4. – P. 765.
9. Guido, S. Binary collisions of drops in simple shear flow by computer-assisted video optical microscopy / S. Guido, M. Simeone // *J. fluid mech.* – 1998. – Vol. 357, № 1. – P. 1.
10. Grizzuti, N. Effects of coalescence and breakup on the steady-state morphology of an immiscible polymer blend in shear flow / N. Grizzuti, O. Bifulco // *Rheol. acta.* – 1997. – Vol. 36, № 3. – P. 406.
11. Grizzuti, N. Morphology evolution of immiscible polymer blends in shear flow / N. Grizzuti // *Polym. eng. sci.* – 1997. – Vol. 37, № 8. – P. 2061-2064.
12. Droplet size evolution during coalescence in semiconcentrated blends / I. Vinckier [et al] // *AiChE J.* – 1998. – Vol. 44, № 4. – P. 951.
13. Rheo-optical investigation of immiscible polymer blends / H. Yang [et al] // *Polymer.* – 1998. – Vol. 39, № 23. – P. 5731.
14. Milner, S.T. How copolymers promote mixing of immiscible homopolymers / S.T. Milner, H. Xi // *J. Rheol.* – 1996. – Vol. 40. – P. 663.
15. Van Gisbergen, J.G.M. Influence of electron beam irradiation on the microrheology of incompatible polymer blends: Thread break-up and coalescence / J.G.M. Van Gisbergen, H.E.H. Meijer // *J. Rheol.* – 1991. – Vol. 35, № 1. – P. 63.
16. Coran, A.Y. Rubber-thermoplastic compositions. Chlorinated polyethylene rubber – nylon compositions / A.Y. Coran, R. Patel // *Rubber. chem. technol.* – 1980. – Vol. 53, № 1. – P. 141.
17. Abdou-Sabet, S. Morphology of Elastomeric Alloys / S. Abdou-Sabet, R.P. Patel // *Rubber chem. technol.* – 1991. – Vol. 64, № 5. – P. 769.
18. Канаузова, А.А. Получение термопластичных резин методом динамической вулканизации и их свойства. Тематический обзор / А.А. Канаузова, М.А. Юмашев, А.А. Донцов. – М. : ЦНИИтэнефтехим, 1985. – 66 с.
19. Донцов, А.А. Процессы структурирования эластомеров / А.А. Донцов. – М. : Химия, 1978. – 392 с.
20. Летучий, М.А. Компьютерный анализ морфологии многофазных смесей полимеров / М.А. Летучий, Л.Я. Клеппер, Ю.П. Мирошников // *Высокомолек. соед.* – 1999. – Т. А41, № 2. – С. 297. *ibid* : *Polym. sci. Ser. A.* – 1999. – Vol. 41, № 2. – P. 195.
21. Мирошников, Ю.П. Об устойчивости волокон дисперсной фазы в расплаве смеси полимеров / Ю.П. Мирошников, А.М. Гольман, В.Н. Кулезнев // *Коллоид. журн.* – 1979. – Т. 41, № 6. – С. 1120.
22. Miroshnikov, Yu.P. Some ideas concerning blending mechanisms / Yu.P. Miroshnikov // *Proc. PPS Europ. Meeting, Sept. 25-28. 1995.* – Stuttgart, Germany. – Abstract № 3.10.
23. О механизме специфического волокнообразования при течении расплавов смесей полимеров / М.В. Цебренько [и др.] // *Коллоид. журн.* – 1976. – Т. 38, № 1. – С. 200.
24. Ballenger, T.F. The development of the velocity field in polymer melts in a reservoir approaching a capillary die / T.F. Ballenger, J.L. White // *J. Appl. polymer sci.* – 1971. – Vol. 15, № 8. – P. 1919.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ КЛОЗО-ДИКАРБА-ДОДЕКАБОРАНОВ(12) ПОД ДЕЙСТВИЕМ АММИАКА

С.П. Князев, Е.Г. Гордеев, Е.А. Чернышев

Методом ВЗРW91/6-31G(d,p) исследована реакция расщепления карборанов(12) под действием аммиака. Найдены и количественно охарактеризованы отдельные стадии процесса. Рассчитаны термодинамические и кинетические параметры реакций.

Одной из важнейших реакций карборанов(12) является реакция с нуклеофильными агентами (аммиаком, аминами, алкоголятами щелочных металлов), приводящая к селективному расщеплению полиэдрического каркаса и образованию солей изомеров додекагидродикарба-нидо-ундекабората(1–). Эти соединения являются основой для синтеза дикарболлильных комплексов переходных металлов, представляющих фундаментальный теоретический интерес, и наиболее важных в плане практического их использования при создании катализаторов, модификаторов полимерных композиций, решения задач селективного выделения радиоактивных элементов из продуктов переработки ТВЭЛов ядерных реакторов.

Известно, что взаимодействие карборанов(12) с нуклеофильными агентами протекает по атомам бора, соседним с атомами углерода полиэдрического каркаса. Активность карборанов в этой реакции падает в ряду $1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} > 1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} > 1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. Характерно, что *n*-карборан(12) расщепляется лишь алкоголятами щелочных металлов в присутствии краун-эфира и не дает продуктов в условиях расщепления *o*- и *m*-изомеров. При проведении процесса в протонсодержащих средах, например в спирте, реакция заканчивается выбросом водорода и протонированием дикарболлид-иона до дикарба-нидо-ундекабората(1–) [1].

Ранее нами были выявлены параметры электронного строения карборанов(12) в основном состоянии, коррелирующие с их реакционной способностью и термо-

динамической стабильностью [2]. В данной работе методами квантовой химии впервые количественно охарактеризована реакция изомеров карборанов(12) с нуклеофильными агентами на примере взаимодействия их с молекулами аммиака. Показано, что реакция включает следующие основные стадии: ассоциацию молекул аммиака с молекулой карборана, последовательное присоединение молекул аммиака к «уходящему» атому бора (постадийное раскрытие полиэдрического каркаса), переход атома водорода от атома бора в мостиковое положение и выделение молекулы водорода из аддукта с образованием аммониевой соли дикарба-нидо-ундекабората. Найдены структуры промежуточных и переходных состояний реакции. Рассчитаны термодинамические и кинетические параметры реакции на всех стадиях.

Методика расчётов

Расчёты основных, промежуточных и переходных состояний исследуемых молекулярных систем проводились в программном комплексе Gaussian 98 [3] в приближении ВЗРW91/6-31G(d,p). Поиск переходных состояний осуществлялся методами QST2 и QST3.

Обсуждение результатов

Присоединение нуклеофильных агентов на первых стадиях процесса сопровождается увеличением числа электронов, связывающих атомы полиэдрического каркаса, и, в соответствии с правилом Уэйда, должно приводить к постадийному раскрытию полиэдра [4, 5]. Активность *o*-, *m*- и *n*-карборанов в реакции с нуклеофильными соединениями связана как с кинетическими, так и с

термодинамическими параметрами. Нами найдены промежуточные и переходные состояния последовательного взаимо-

действия изомеров карборана(12) с аммиаком, приводящего к дикарба-нидо-ундекаборату(1-) (рис. 1).

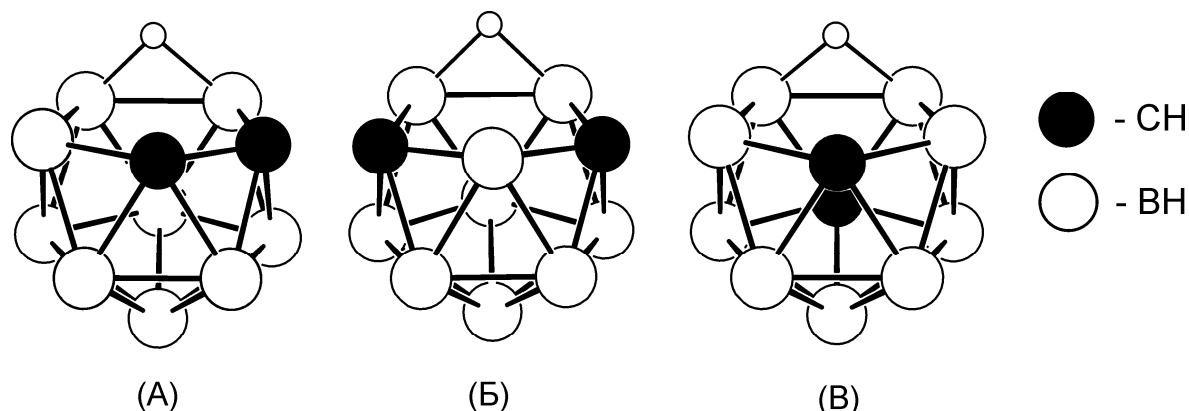
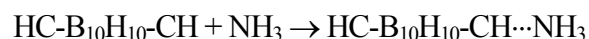


Рис. 1. Молекулярная структура додекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекабората(1-) (а), додекагидро-7,9-дикарба-нидо-ундекабората(1-) (б), додекагидро-2,9-дикарба-нидо-ундекабората(1-) (в).

На примере реакции *o*-карборана(12) с аммиаком далее рассмотрены структуры начальных молекулярных систем, промежуточных и конечных продуктов и переходных состояний на отдельных стадиях процесса, их энергетические и термодинамические характеристики. Реакции с *м*- и *п*-карборанами(12) протекают через аналогичные стадии и отличаются значениями термодинамических и кинетических параметров.

Первая стадия реакции – ассоциация *o*-карборана с молекулами аммиака, протекающая преимущественно по С–Н связям:



Эта стадия заключается в координировании атома азота с атомом водорода С–Н связи карборана, который, как известно, проявляет свойства слабой кислоты, с образованием ассоциата I (рис. 2).

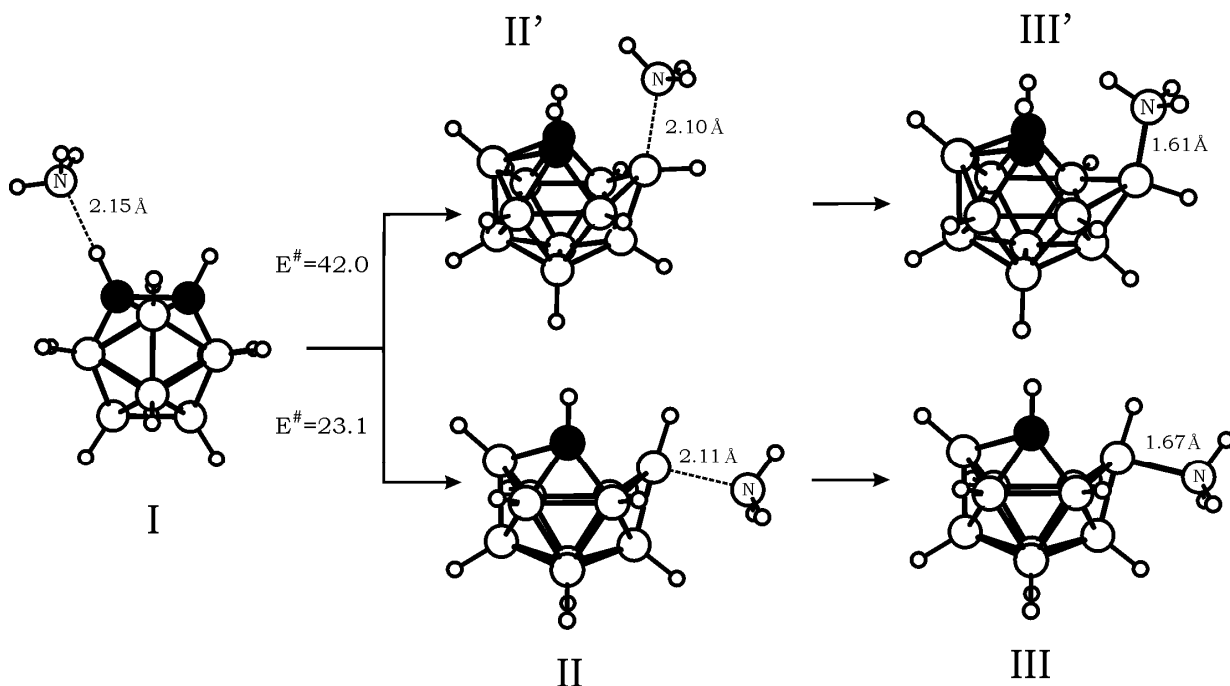


Рис. 2. Молекулярные структуры исходного ассоциата, переходных состояний и аддуктов на стадии присоединения первой молекулы аммиака к атому бора в положение 3(6). Атомы углерода отмечены чёрным цветом. $E^\#$ – значение потенциального барьера, ккал/моль.

Изменение полной энергии системы на этой стадии составляет в выбранном приближении -6.9 ккал/моль. Ассоциация второй молекулы аммиака с оставшейся C–H связью характеризуется близкими значениями энергетических параметров (-5.44 ккал/моль). Первая стадия отражает возможность протекания процессов специфической координации (сольватации) молекул карборанов с нуклеофильными реагентами.

На второй стадии реакции через переходные состояния II и II' (рис. 2) происходит присоединение молекулы аммиака к атому бора B3(6), соседнему с атомами углерода. Образуются промежуточные соединения III и III'. Существование двух типов переходных состояний (и, следовательно, аддуктов) обусловлено возможностью различных направлений подхода молекулы аммиака: с ориентацией B3(6)–N связи в направлении открывающейся грани (II') и с противоположной ориентацией (II). Отметим, что потенциальные барьеры стадии присоединения первой молекулы NH₃ для состояния II и II' равны 23.1 и 42.0 ккал/моль соответственно.

Межатомное расстояние B3(6)–N для аддукта III составляет 1.67 Å, а для III' – 1.61 Å. Полная энергия аддукта III ниже таковой III' на 12.6 ккал/моль. Таким образом, образованию аддукта III способствует не только кинетический, но и термодинамический фактор. Повышенная энергия III' по сравнению с III, возможно, обусловлена большим взаимодействием протонов присоединившейся молекулы аммиака с протонами C–H связи карборана вследствие их близкого пространственного расположения.

Как видно из рис. 2, каркас *o*-карборана в переходном состоянии уже раскрылся, то есть, несмотря на значительное расстояние между атомом бора B3(6) и атомом азота, происходит вовлечение пары электронов азота в объединённую электронную систему каркаса, что и приводит, согласно правилу Уэйда, к его раскрытию.

Нами также была рассмотрена вторая стадия с участием одновременно трёх молекул аммиака: в исходном ассоциате. В этой модели сольватированы обе C–H связи двумя молекулами аммиака, причем одна из них дополнительно ассоциирована с третьей молекулой аммиака с образованием N–H...N водородной связи. В переходном состоянии в этом случае сольватированы обе C–H связи, а третья молекула аммиака участвует в образовании переходного состояния. В этом случае качественно картина не изменилась: потенциальный барьер перехода в состояние II' (35.8 ккал/моль) выше барьера перехода в состояние II (28.1 ккал/моль).

Третья стадия процесса заключается в присоединении второй молекулы аммиака к «уходящему» атому бора B3(6) начальной структуры. При этом в начале происходит ассоциация второй молекулы аммиака с атомом водорода первой, уже присоединившейся, молекулы (рис. 3).

Расстояние H–N в ассоциатах IV и IV' значительно меньше, чем в ассоциате I. Это обусловлено большей кислотностью атома водорода у четвертичного атома азота по сравнению с кислотностью атома водорода карборановой молекулы. В отличие от стадии присоединения первой молекулы NH₃, потенциальный барьер стадии присоединения второй молекулы больше в случае экваториальной ориентации B3(6)–N связи, причём в переходном состоянии V', эта связь значительно отклоняется от экваториальной ориентации.

Полная энергия аддукта VI на 2.0 ккал/моль меньше, чем полная энергия аддукта VI'. То есть термодинамический фактор и в этом случае благоприятствует образованию аддукта с экваториальной ориентацией B3(6)–N связи. Возможно, именно это заставляет частично разворачиваться B3(6)–N связь по направлению к аксиальному расположению в переходном состоянии V' и в образовавшемся из него аддукте.

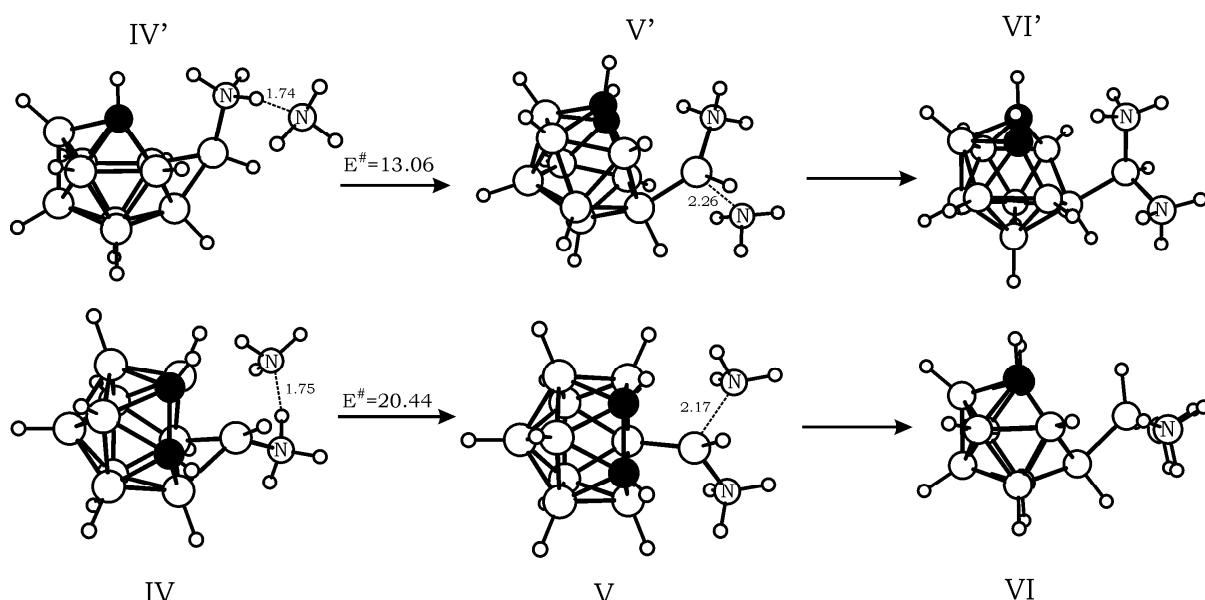


Рис. 3. Молекулярные структуры ассоциата *o*-карборана со второй молекулой аммиака, переходных состояний и аддукта на стадии присоединения второй молекулы аммиака к атому бора в положение 3(6). Атомы углерода отмечены чёрным цветом. Расстояния в ангстремах, $E^\ddagger$ – значение потенциального барьера.

Аддукт VI (VI') в ходе внутримолекулярного переноса протона от одной из групп NH_3 в мостиковое положение между атомами бора распадается на два фрагмента: $\text{HB}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)^+$ и $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ (рис. 4), то есть образуется ионная пара, причём анион и является продуктом реакции – 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатом(1–).

Потенциальный барьер этой стадии

незначителен и составляет 15.00 ккал/моль.

Выделение молекулы водорода из продукта VII сопряжено с преодолением значительного потенциального барьера в 70.0 ккал/моль. Для снижения столь высокого барьера необходим внешний дополнительный источник протонов, например, третья молекула аммиака или молекула протонсодержащего растворителя.

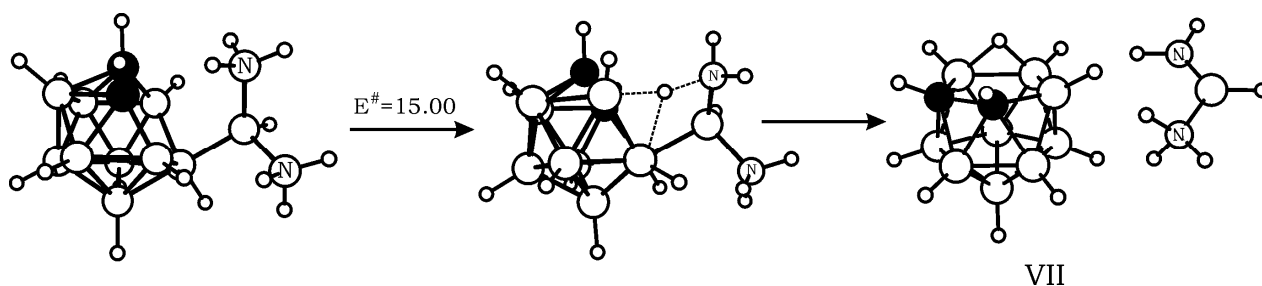


Рис. 4. Схема внутримолекулярного переноса протона в аддукте VI (VI').

Присоединение третьей молекулы аммиака (или молекулы протонсодержащего растворителя) приводит к отсоединению атома бора 3(6) от остальной части каркаса, причём от одной из групп NH_3 происходит миграция протона в мостиковое положение между атомами бора открытой грани (рис. 5). В результате образуется ионная пара $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^- [\text{B}(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ (VIII).

Для удобства рассмотрения термодинамических параметров в качестве

исходной системы для сопоставления энергий продуктов и переходных состояний нами была выбрана система, состоящая из ассоциата молекулы *o*-карборана и двух молекул аммиака и одной изолированной молекулы аммиака: $(o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} \cdots 2\text{NH}_3) + \text{NH}_3$.

Полная энергия аддукта VIII ниже на 10.0 ккал/моль, чем полная энергия системы $(o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} \cdots 2\text{NH}_3) + \text{NH}_3$. Таким образом, для *o*-карборана термодинамический фактор благоприятствует расщеплению каркаса.

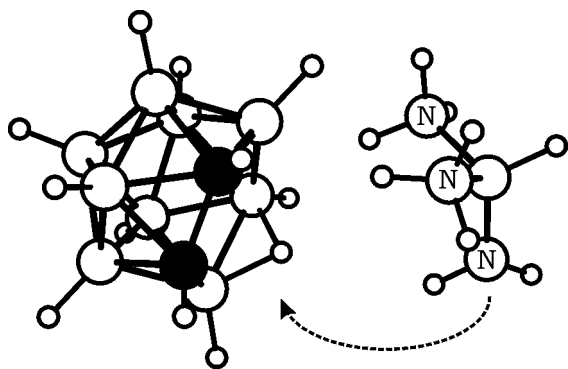


Рис. 5. Молекулярная структура аддукта *o*-карборана и трёх молекул аммиака. Пунктирной стрелкой показано направление миграции протона.

Выделение из аддукта VIII молекулы водорода является завершающей стадией процесса. Выделение водорода служит экспериментальным критерием для контроля реакции нуклеофильного присоединения в ряду карборанов(12). Выделение молекулы водорода происходит из азотсодержащей части ионной пары VIII: один атом водорода отщепляется от атома бора, а другой – от одной из двух оставшихся групп NH_3 (рис. 6).

Потенциальный барьер трансформации ионной пары VIII в переходное состояние IX составляет 46.6 ккал/моль, что существенно ниже потенциального барьера аналогичной стадии с двумя молекулами аммиака.

Полная энергия продукта X ниже на 7.0 ккал/моль полной энергии исходной системы ($o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}\cdots 2\text{NH}_3$) + NH_3 .

Итак, для *o*-карборана все рассмотренные стадии процесса нуклеофильного присоединения кинетически разрешены. Раскрытие каркаса происходит уже на стадии присоединения первой молекулы аммиака. Максимальный потенциальный барьер имеет стадия выделения водорода. Термодинамические факторы благоприятствуют как образованию аддукта VIII, так и образованию продукта X. Образование продукта реакции возможно как с двумя молекулами NH_3 , так и с тремя. Наличие третьей молекул NH_3 не является принципиально важным элементом в протекании реакции, но способствует выделению водорода.

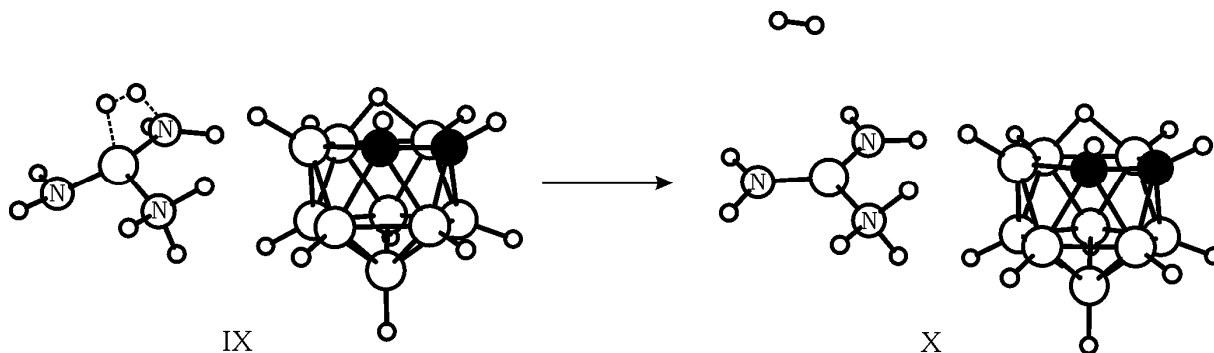


Рис. 6. Молекулярные структуры переходного состояния (IX) и продукта (X) стадии выделения молекулы водорода из ионной пары VIII.

Аналогичная последовательность стадий была количественно охарактеризована для *m*- и *n*-карборанов и суммарная диаграмма представлена на рис. 7. За нуль во всех случаях принято значение полной энергии системы ($o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}\cdots 2\text{NH}_3$) + NH_3 . Для *m*-карборана рассматривалась реакция по атому бора 2(3). На диаграмме приведены данные только для систем с аксиальным расположением связи B–H.

Как видно из диаграммы, потенциальные барьеры всех рассмотрен-

ных стадий реакции нуклеофильного присоединения для *o*-карборана ниже, чем для *m*- и *n*-карборанов. Для *m*- и *n*-карборанов потенциальные барьеры стадии присоединения первой молекулы аммиака в рамках данного приближения почти одинаковы. Учитывая то, что именно на этой стадии происходит нарушение целостности каркаса, можно сделать предположение, что пониженная активность *n*-карборана в данном типе реакций определяется термодинамическими параметрами реакции и

потенциальным барьером стадии выделения молекулы водорода. Это находит количественное подтверждение: в ряду *o*- → *m*- → *n*-карборан происходит повышение энергии продуктов (как

аддукта VIII, так и конечного продукта X) относительно исходной системы, а потенциальный барьер стадии выделения водорода в случае *n*-карборана максимален.

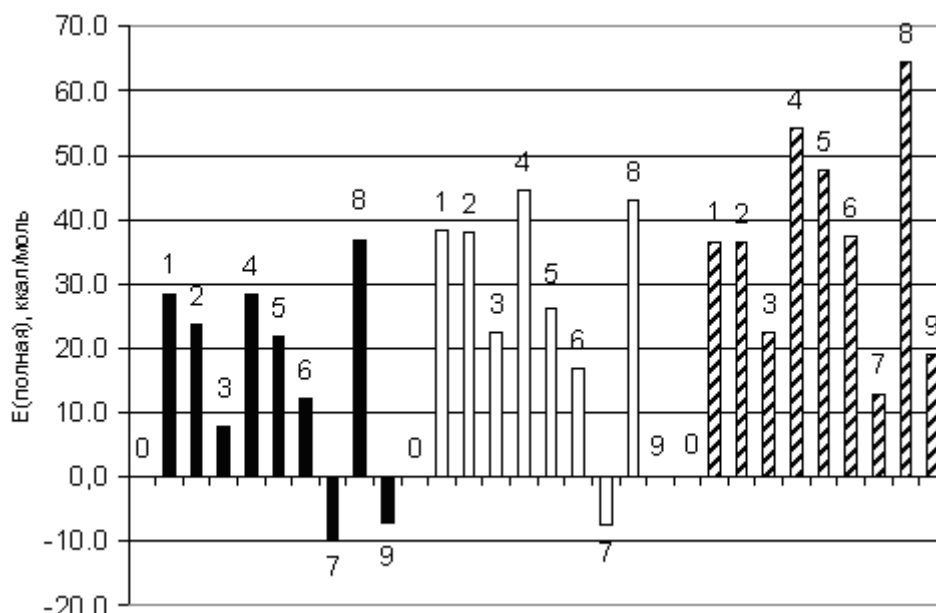


Рис. 7. Относительные значения энергии переходных состояний, промежуточных и конечных продуктов реакции нуклеофильного присоединения для *o*-, *m*- и *n*-карборанов. Черные, белые и заштрихованные столбцы для *o*-, *m*- и *n*-карборана соответственно.

0 – исходная система (*o*-C₂B₁₀H₁₂...2NH₃) + NH₃.

1 – переходное состояние типа II + энергия двух изолированных молекул NH₃.

2 – аддукт III + энергия двух изолированных молекул NH₃.

3 – ассоциат типа IV + энергия одной изолированной молекулы NH₃.

4 – переходное состояние типа V + энергия одной изолированной молекулы NH₃.

5 – аддукт VI + энергия одной изолированной молекулы NH₃.

6 – ионная пара VII с двумя молекулами аммиака.

7 – аддукт (ионная пара) типа VIII.

8 – переходное состояние типа IX (на стадии выделения молекулы H₂ из VIII).

9 – конечный продукт реакции типа X.

ЛИТЕРАТУРА:

1. The preparation and characterization of the (3)-1,2- and (3)-1,7-dicarba-dodecahydroundecaborate(-1) ions / M.F. Hawthorne [et al] // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90. – P. 862–868.
2. Князев, С.П. Квантово-химическое исследование конфигурационной устойчивости *o*-, *m*-, *n*-карборанов / С.П. Князев, Е.Г. Гордеев, Е.А. Чернышев // Научно-технические доклады: докл. Научно-технической конф. молодых учёных, Москва, 13–14 октября 2005. – М., 2005. – С. 75.
3. Gaussian-98 Revision A.7 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh (PA): Gaussian Inc. 1998.
4. Станко, В.А. Строение и реакционная способность клозо- и нидокарборанов / В.И. Станко, В.А. Братцев, С.П. Князев // Успехи химии. – 1975. – Т. 44, вып. 8. – С. 1377–1418.
5. Станко, В.А. Структурные перегруппировки в ряду карборанов и родственных соединений / В.И. Станко, В.А. Братцев, С.П. Князев // Успехи химии. – 1979. – Т. 48, вып. 2. – С. 241–279.

ВЫБОР НОСИТЕЛЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

*И.А. Котарева, И.В. Ошанина, Г.М. Кузьмичева, *Т.В. Туркова,
Е.Р. Хайдарова, С.М. Занавескина, Л.Г. Брук, **О.Л. Каля, О.Н. Темкин*

**ООО «Алвиго», **ФГУП «ГНЦ «НИОПИК»*

Изучено влияние природы носителя на активность катализаторов низкотемпературного окисления СО. На основании сравнения данных рентгенографического анализа носителей и активности катализаторов, полученных на их основе, показано, что лучшим носителем является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Монооксид углерода(II) – одно из токсичных веществ, загрязняющих воздушный бассейн в результате природных (пожары, извержения вулканов) и техногенных (выбросы промышленных предприятий и автомобильного транспорта) процессов.

Проблема очистки воздуха жилых и производственных помещений и разработки для этой цели средств индивидуальной и коллективной защиты людей от монооксида углерода является весьма актуальной [1-3].

Функциональную часть средств защиты составляет катализатор низкотемпературного окисления оксида углерода(II). Известно несколько типов катализаторов окисления оксида углерода(II) [2, 3]. Одним из перспективных и наименее изученных является группа солевых (металло-комплексных) катализаторов. Предлагаемые механизмы в основном аналогичны механизмам гомогенного катализа и не учитывают важной роли носителя.

Целью исследования является изучение влияния природы носителя на активность нанесенных металлокомплексных катализаторов, содержащих хлориды меди и палладия.

Катализаторы окисления монооксида углерода готовили методом холодной пропитки в соответствии с [4].

Испытания активности катализаторов проводили в стеклянном реакторе, представляющем собой трубку диаметром 12 или 20 мм с полкой для катализатора. В реактор с определенной скоростью подавали газоздушную смесь (ГВС), содержащую монооксид углерода. Скорость ГВС измеряли при помощи газового счетчика. Концентрацию СО от 0.2 до 1% определяли методом газовой хроматографии. Кон-

центрацию СО от 0 до 200 мг/м³ определяли при помощи газоанализатора ПКГ-4-СО-МК-С, снабженного электрохимическим датчиком (ТУ 4215-004-29359805-03, производитель АООТ «Практик-НЦ», Россия). Данные о содержании СО в исходной и очищенной ГВС использовали для расчета степени превращения СО (α). Опыты проводили при определенной влажности ГВС (ϕ), которую контролировали при помощи прибора для измерения влажности ИВТМ-7-03-03-01(ТУ4311-001-29359805-01, производитель АООТ «Практик-НЦ», Россия).

Съемка образцов выполнялась на дифрактометре ДРОН-3М в интервале углов 2θ 5 - 50° ($\lambda\text{CuK}\alpha$, на дифрагированном пучке в непрерывном и пошаговом режиме со временем набора импульсов 5 сек. и величиной шага 0.05°). Все образцы снимались в одном режиме. Для предотвращения проявления преимущественной ориентации образцы при съемке вращались.

Качественный фазовый анализ образцов проводился с использованием автоматизированной базы данных PCPDFWIN PDF-2.

Размер кристаллитов определялся по формуле: $L = K\lambda / \beta \cos\theta$: ($K \sim 1$), λ - длина волны ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), β -ширина дифракционного отражения на половине высоты пика, θ -угол дифракции.

Результаты и обсуждение

Для изучения влияния природы носителя были приготовлены и испытаны в процессе окисления оксида углерода(II) катализаторы, содержащие хлориды палладия и меди, на различных носителях: активированные угли, силикагели, молекулярные сита, оксид алюминия. Практически не проявили активности в изучаемом процессе

катализаторы на основе силикагелей марок КСК и НГНПЗ, а также на основе цеолитов (в частности, 13X). Активными в разной степени оказались катализаторы на основе активированных углей и оксида алюминия (рис. 1, 2).

Следовательно, процесс окисления оксида углерода(II) предъявляет очень специфические требования к носителю. Лучшим

носителем оказался оксид алюминия, очень плохими носителями проявили себя испытанные алюмосиликаты (цеолиты) и силикагели, а совершенно отличающиеся по природе от оксида алюминия активированные угли также оказались неплохими носителями для данного катализатора (рис. 1, 2).

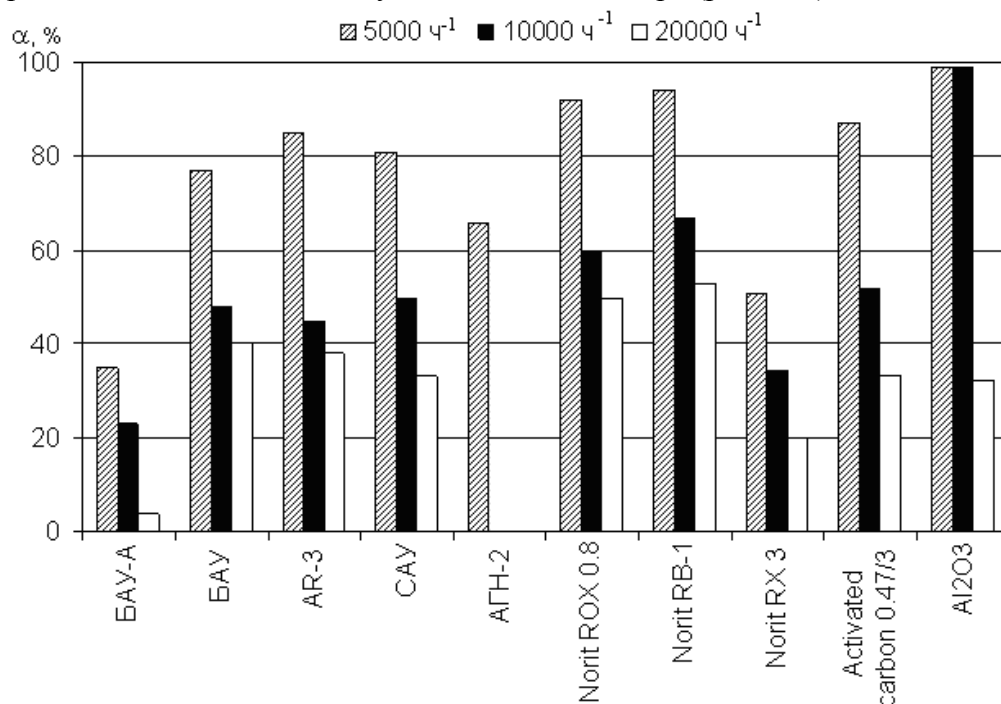


Рис.1 Сравнение активности катализаторов, приготовленных с использованием различных марок активированных углей и оксида алюминия (α- степень превращения CO, φ-влажность).

Состав: 1 % Pd, 15% Cu, модифицирующие добавки. Условия испытаний: [CO_{вх}]=10000 мг/м³, T=22±2⁰C, φ=40-60%.

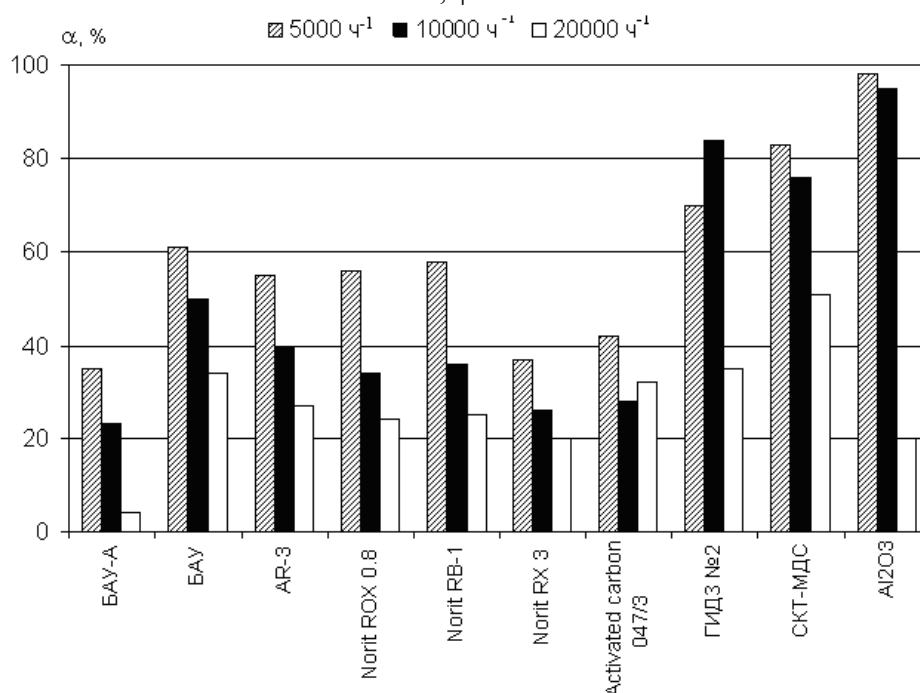


Рис.2. Сравнение активности катализаторов, приготовленных с использованием различных марок активированных углей и оксида алюминия. Состав: 0.5% Pd, 15% Cu, модифицирующие добавки.

Условия испытаний: [CO_{вх}]=10000мг/м³, T=22±2⁰C, φ=40-60%.

Нам не удалось обнаружить связь между характеристиками использованных углеродных сорбентов и активностью соответствующих катализаторов (к сожалению, характеристики активированных

углей не достаточно полны (табл. 1)). Судя по полученным данным, отсутствует связь каталитической активности с величиной удельной поверхности носителя и с суммарным объемом пор.

Таблица 1. Технические характеристики углей:

Показатели	БАУ-А	АГН-2	САУ	NORIT ROX-0.8	NORIT RB-1	NORIT RX-3	ГИДЗ №3*	СКТ- МДС
Насыпная плотность, г/см ³	0.49	0.548	0.48	0.390	0.50	0.41	0.538	0.548
Площадь поверхности, м ² /г	—	—	—	900	1100	1200	—	—
Удельная поверхность по бензолу, м ² /г	810.3	870.5	—	—	—	—	707	839.5
Удельная поверхность по азоту, м ² /г	817.6	874.5	—	—	—	—	710	843
Суммарный объем пор по влагоемкости, см ³ /г не менее	1.6	0.65	—	1.0	—	—	—	—
Суммарный объем пор, см ³ /г	—	0.63	—	—	—	—	0.573	0.621
Объем макропор, см ³ /г	—	0.275	—	—	—	—	—	—
Объем микропор, см ³ /г не менее	0.372	0.04	0.37	—	—	—	—	0.432
Объем мезопор, см ³ /г не менее	0.194	0.315	0.15	—	—	—	—	0.189
Прочность на истирание, % не менее	—	70	90	—	—	—	—	—
Массовая доля влаги, % не более	10	10	—	5	—	—	—	—
Зольность, %	—	—	23-25	—	5	2	—	—
pH	—	—	6.5-7.0	7.0	—	—	—	—
Состав, мг/кг	—	—	—	Fe-200 Cu -3 Zn-2	—	Cu-10 Zn-3	—	—

*Характеристики угля ГИДЗ № 2 по заверениям разработчиков, близки к техническим характеристикам угля марки ГИДЗ №3.

Авторы благодарны доктору М.Л. Каля за предоставление образцов активированных углей.

Снижение содержания палладия приводит к снижению активности для всех катализаторов (рис. 2).

Поскольку катализатор на основе оксида алюминия проявляет максимальную каталитическую активность, то на следующем этапе исследовали связь между строением оксида алюминия и каталитическими свойствами получаемого из него катализатора.

Для проведения исследований были взяты восемь образцов промышленного оксида алюминия. Эти оксиды алюминия использовали для приготовления нанесенных металлокомплексных катализаторов окисления монооксида углерода, содержащих

одинаковые количества солей палладия, меди и модифицирующих добавок. Основные характеристики этих носителей приведены в таблице 2.

Испытания катализаторов проводили при нагрузке 12000 ч⁻¹, содержании СО в ГВС ~100 мг/м³, температуре ГВС 22±2°С и влажности ~50% (рис. 3). Было показано, что все катализаторы на основе различных марок оксида алюминия катализируют процесс окисления СО. Установить взаимосвязь α с такими характеристиками носителей, как удельная поверхность, объем пор и насыпная плотность (нужную фракцию получали после дробления исходных гранул и отсева зерен размером 1-2 мм) нам не удалось. Так,

активность образцов, имеющих удельную поверхность от 100 до 200 м²/г выше, чем активность образцов с поверхностью 80 или 250 м²/г. Отсутствует корреляция между α и насыпной плотностью. Возможно, что активность катализатора зависит от пористости носителя. К сожалению, недостаток данных не

позволяет сделать такой вывод.

Для выявления характеристик оксида алюминия, которые могут определять активность катализаторов окисления СО, было проведено исследование строения оксидов алюминия методом рентгенографического анализа.

Таблица 2. Основные характеристики оксидов алюминия:

Образец №	1, 2	3	4	5	6	7	8
Удельная поверхность, м ² /г	200	100-120	120-140	250	80	250	–
Общий объём пор, см ³ /г	0.74	–	–	0.66	–	0.5	–
Размер экструдата,							
Диаметр, мм	5.0	3	–	2.5	–	–	2.8
Длина, мм	6-10	3-5	–	3-10	–	–	4-6
Диаметр гранул, мм	–	–	5	–	2-4	3-5	–
Насыпная плотность экструдатов, г/см ³	0.51	–	0.85	0.70	–	0.80	–
Насыпная плотность фракции 1-2 мм, г/см ³	0.46	0.81	0.80	0.76	0.63	0.89	0.77
Массовая доля примесей:							
Железа	0.05	–	–	0.07	–	–	–
Натрия	0.03			0.06			

Один из наиболее активных катализаторов был получен на основе оксида алюминия №1. На дифрактограмме этого образца (рис. 4, табл. 4) в изученном интервале углов 2 θ 5 - 50° можно выделить три явно выраженные дифракционные отражения: 2 θ ~20°,~38°,~46°. Сопоставление экспериментальных и литературных данных (2 θ =19.60°-35%, 31.96°-45%, 37.64°-65%, 39.53°-40%°, 45.83°-80%, 60.51°-10%, 66,82°-

100%, банк данных PDF, карточка 29-0063) позволяет сделать вывод о том, что образец №1 содержит γ -Al₂O₃. Размер частиц γ -Al₂O₃ в образце №1 – L=182 Å.

Аналогичная картина получена для образца №2 (табл. 4). Размер кристаллитов в этом образце больше: L=386 Å. Активность катализаторов, приготовленных с использованием оксидов алюминия с различным размером кристаллитов, одинакова (α =98%).

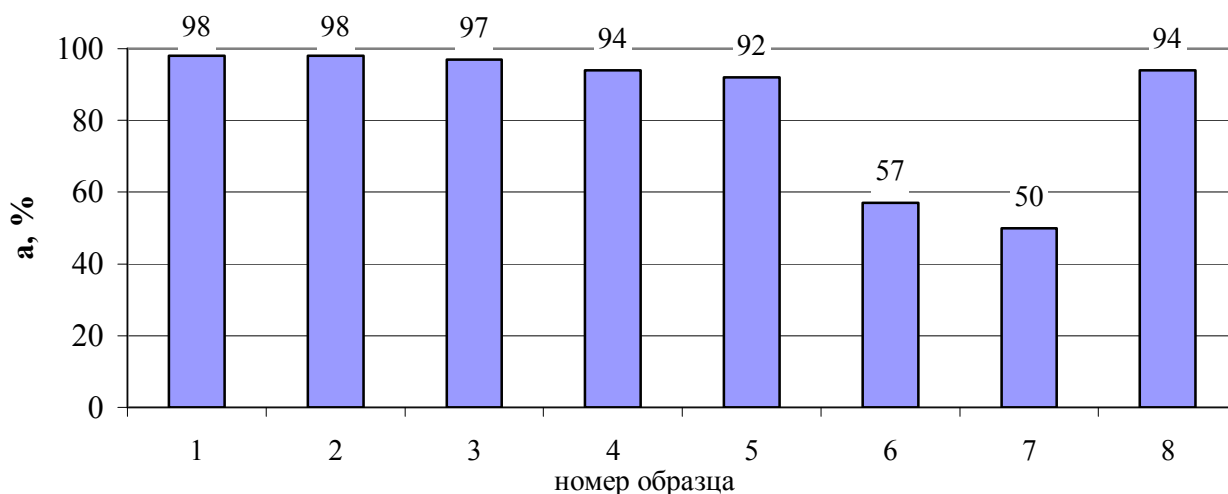
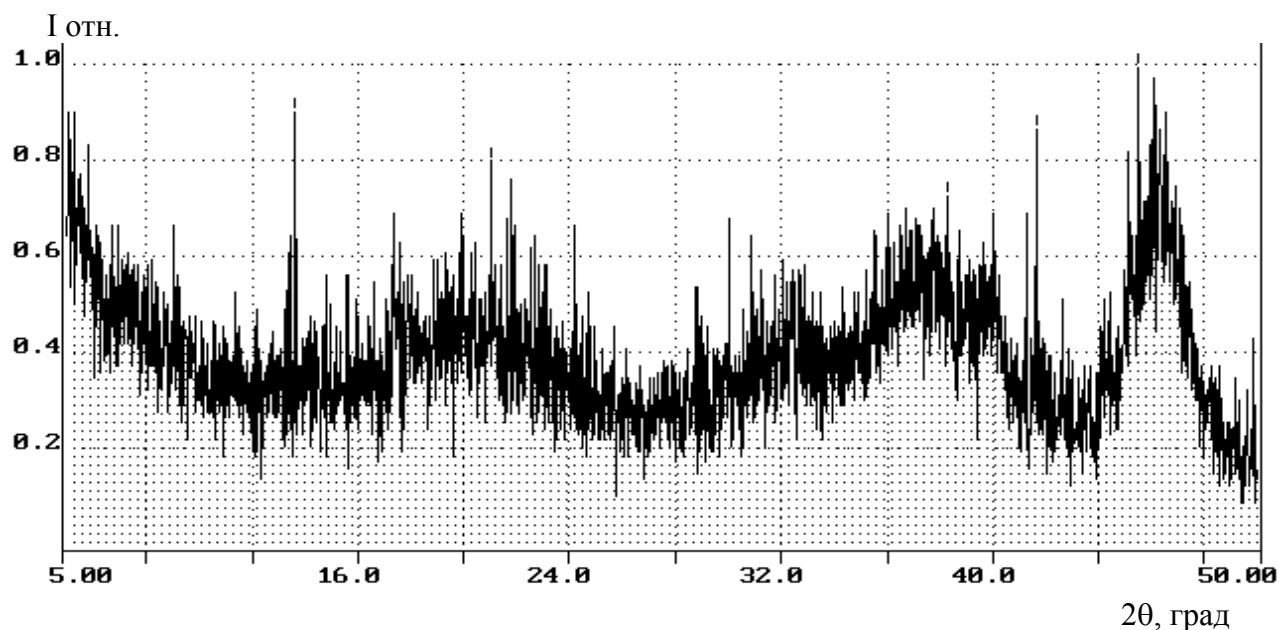


Рис. 3. Данные об активности катализаторов, приготовленных на основе различных марок оксидов алюминия.

Рис. 4. Дифрактограмма Al_2O_3 - образец №1.

На дифрактограмме образца Al_2O_3 №5 наиболее выражены дифракционные отражения в интервале углов $2\theta \sim 38^\circ$ и $\sim 46^\circ$. Размер частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $L=641\text{\AA}$. Катализатор на основе этого оксида алюминия катализирует процесс окисления CO менее активно, чем катализатор на основе образцов № 1 и 2 ($\alpha=92\%$).

На дифрактограмме образца Al_2O_3 №3 присутствует только один ярко выраженный пик $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $2\theta \sim 20^\circ$ и менее выраженные пики при $2\theta \sim 38^\circ$, $\sim 46^\circ$. Степень превращения CO в присутствии катализатора, приготовленного с использованием этого образца, высокая ($\alpha=97\%$).

На дифрактограмме образца №4 с размером частиц $L=965\text{\AA}$ исчезло отражение с $2\theta \sim 20^\circ$, принадлежащее $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, но появилось отражение при

$2\theta \sim 43^\circ$. Данное отражение тоже принадлежит модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, рентгенометрические данные, которой представлены в базе PDF, карточка 34-0493 ($2\theta=19.51^\circ$ -11%, 37.47° -50%, 39.80° -40%, 44.41° -11%, 61.54° -11%, 67.31° -100%). Однако в этих данных нет характерного отражения с $2\theta \sim 46^\circ$, которое присутствует на дифрактограмме лучшего образца. Катализатор на основе образца №4 активно катализирует процесс окисления CO при низкой температуре ($\alpha=94\%$).

Оксиды алюминия №6 и 7 дают дифракционные картины с дополнительными отражениями, не принадлежащими фазе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Например, дифрактограмма образца №6 содержит пик с $2\theta \sim 47^\circ$ наряду с пиками с $2\theta \sim 32^\circ$ и $2\theta \sim 40^\circ$, принадлежащими фазе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (размер частиц $L=640\text{\AA}$).

Таблица 4. Результаты изучения разных марок оксида алюминия методом рентгенографического анализа.

№ образца	Углы дифракционных отражений $2\theta, ^\circ$			Степень превращения CO в присутствии катализаторов на основе образцов Al_2O_3
1	20,	38,	46	98
2	20,	38,	46	98
3	20,	38,	46	97
4		38, 43,	46	94
5		38,	46	92
6	20, 32,	38, 40,	46, 47	57
7	15, 20, 28,	38		50
8	20,	38,	46	94

Образец №7 также содержит пики, не относящиеся к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $2\theta \sim 15^\circ$ и с $\sim 28^\circ$, и при этом исчезает характерный пик с $2\theta \sim 46^\circ$ фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Сравнение весьма ограниченных отражений $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на данной дифрактограмме с рентгенометрическими данными, приведенными в базе PDF-2 (карточка 34-0493), не исключает их близость. Степень превращения СО в присутствии катализаторов на основе этих носителей невысокая ($\alpha = 57$ и 50%).

В рентгенограмме образца № 8 присутствуют отражения, соответствующие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, хотя они и сильно размыты. Активность катализатора, приготовленного на его основе, высокая ($\alpha = 94\%$).

Наряду с рассмотренными образцами, для приготовления катализатора окисления СО использовали непрокаленный оксид алюминия. В процессе нанесения солей палладия и меди на этот образец произошло разрушение гранул

оксида алюминия. Интересно, что рентгенографический анализ показал отсутствие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в изучаемом образце.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что для приготовления катализаторов окисления СО целесообразно использовать $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наличие большого числа примесей нежелательно.

В результате исследований были разработаны катализаторы, позволяющие снизить концентрацию СО ниже уровня ПДК в диапазоне содержания СО в воздухе $50\text{--}10000\text{ мг/м}^3$ при температуре $18\text{--}70^\circ\text{C}$ и при влажности воздуха от $10\text{--}98\%$ отн [5]. Эти катализаторы устойчивы к действию углеводородов (до 1000 мг/м^3) и к серосодержащим соединениям (до 20 мг/м^3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Московского правительства.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кузнецова, Л.И. Окисление оксида углерода диоксидом в присутствии палладиевых катализаторов. Перспективы создания новых низкотемпературных катализаторов реакции / Л.И. Кузнецова, К.И. Матвеев, Е.Г. Жижина // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. XXVI, № 5. – С. 1029–1043.
2. Ракитская, Т.Л. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода / Т.Л. Ракитская, А.А. Эннан, В.Л. Паина. – М.: Цинтихимнефтемаш, 1991. – 35 с.
3. Гетерогенные низкотемпературные палладиевые катализаторы процесса окисления СО / М.А. Ареллано [и др.] // Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: докл. 1 Междунар. научно-практической конф., Одесса, 11–13 сент. 2002. – С. 397.
4. Пат. 0238700 EP, МКИ⁵ B1, B 01 D 53/36, B01J 23/89, B 01 J 23/22, B 01 J 27/198. Carbon monoxide oxidizing catalyst / Sugimori, Kenichiro. – №86104256.20; заявлено 30.09.1987; опубл. 23.01.1991, Бюлл. 91/04.
5. Пат. 2267354 РФ, МКИ⁸ B 01 J 23/89, B 01 J 31/30, B 01 D 53/62. Катализатор для очистки воздуха от монооксида углерода / Л.Г. Брук [и др.] – № 2004126047/04; заявлено 27.08.2004; опубл. 10.01.2006.

СИНТЕЗ ФОТОАФФИННОГО АРИЛАЗИДНОГО ПРОИЗВОДНОГО СЕМАКСА

*К.В. Мартынова, Ю.Г. Кириллова, *И.Ю. Нагаев, *В.П. Шевченко,
С.И. Шрам, В.И. Швец

** Институт молекулярной генетики РАН*

Осуществлен синтез фотоаффинного арилазидного производного пептида семакса исходя из *p*-аминобензойной кислоты и свободного семакса.

ВВЕДЕНИЕ

Пептид семакс (МЕНFPGP) является синтетическим аналогом адренокортикотропного гормона (АКТГ₄₋₁₀). Он обладает ярко выраженным ноотропным и нейропротективным действием [1, 2]. Созданный на его основе препарат применяется для лечения последствий гипоксии и ишемии головного мозга, инсультов и черепно-мозговых травм [2-4]. Однако механизм его действия на клеточном уровне не выяснен, в частности, не идентифицированы рецепторы семакса на нейрональных клетках.

Одним из подходов для поиска биологических мишеней пептидов является метод фотоаффинного мечения [5]. Для этого используются различные фотоактивируемые радиоактивно меченные зонды. Целью настоящей работы являлась разработка оптимальной схемы синтеза арилазидных зондов пептида семакса на основе азидо-производных бензойной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор арилазидных соединений был связан с относительной простотой их получения, а также с их спектральными и фотолитическими свойствами, позволяющими проводить облучение без существенного повреждения биологического образца [6]. Арилазиды представляют один из наиболее широко используемых в биологии классов фотоактивируемых реагентов [5]. Для отработки синтеза арилазидных зондов были использованы азидобензойные кислоты и их предшественники. Данный выбор был обусловлен тем, что эти соединения имеют малый размер, поэтому их производные с семаксом будут иметь

характеристики рецепторного связывания, близкие к аналогичным характеристикам семакса.

Первый этап работы заключался в отработке методики модификации пептида производными бензойной кислоты. В качестве модельного соединения использовали *o*-бромбензойную кислоту (1). Синтез осуществляли двумя способами, схема 1.

В первом случае синтез проводили без предварительной активации кислоты с использованием в качестве конденсирующего агента урониевого реагента для пептидного синтеза – *O*-бензотриазол-*N,N,N',N'*-тетраметил-уроний-гексафторфосфата (HBTU) [7], а в качестве основания – диизопропилэтиламина (DIPEA) (схема 1). Выход *o*-бромбензойного производного семакса (2) в этом случае составил около 10%. Кроме того, анализ продуктов реакции методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) показал наличие ряда побочных продуктов, в связи с чем в дальнейшем от этого метода мы отказались.

Во втором случае синтез (2) осуществлялся в две стадии с получением в качестве промежуточного продукта, согласно методике [8], активированного *N*-сукцинимидного эфира *o*-бромбензойной кислоты (3), выход которого составил 65% (схема 1). Модификацию пептида *N*-сукцинимидным эфиром *o*-бромбензойной кислоты (3) проводили по методике [9] с использованием триэтиламина (TEA) в качестве основания. В этом случае выход (2) по данным ВЭЖХ составил 30%. Других продуктов присоединения *N*-сукцинимидного эфира *o*-бромбензойной кислоты к пептиду обнаружено не было.

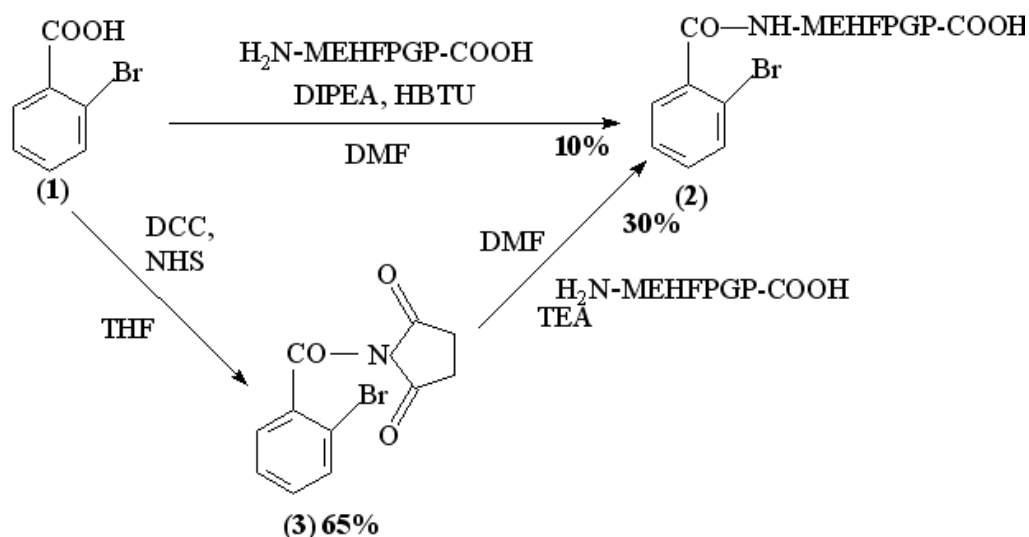


Схема 1. Получение *o*-бромбензойного производного семакса с использованием HBTU или через *N*-сукцинимидный эфир *o*-бромбензойной кислоты.

Таким образом, при использовании второго способа получения модифицированного пептида выход целевого продукта оказался в 2 раза выше (считая на две стадии).

Первоначально для получения азидобензойного производного семакса в качестве исходного соединения был использован модифицированный пептид (2). Однако, анализ продуктов реакции с помощью ВЭЖХ показал, что в условиях реакции замещения галогена на азид [8] происходит разрушение пептида.

Наиболее удачным оказалось использование в качестве исходного соединения *p*-аминобензойной кислоты (4). Ее подвергали нитрозилированию на холоду с последующей обработкой азидом натрия по методу [10]. Выход продукта (5) составил 67% (схема 2). Его конденсация с *N*-оксисукцинимидом давала с хорошим выходом активированный эфир (6). Конденсация последнего со свободным пептидом семакс приводила к целевому продукту (7).

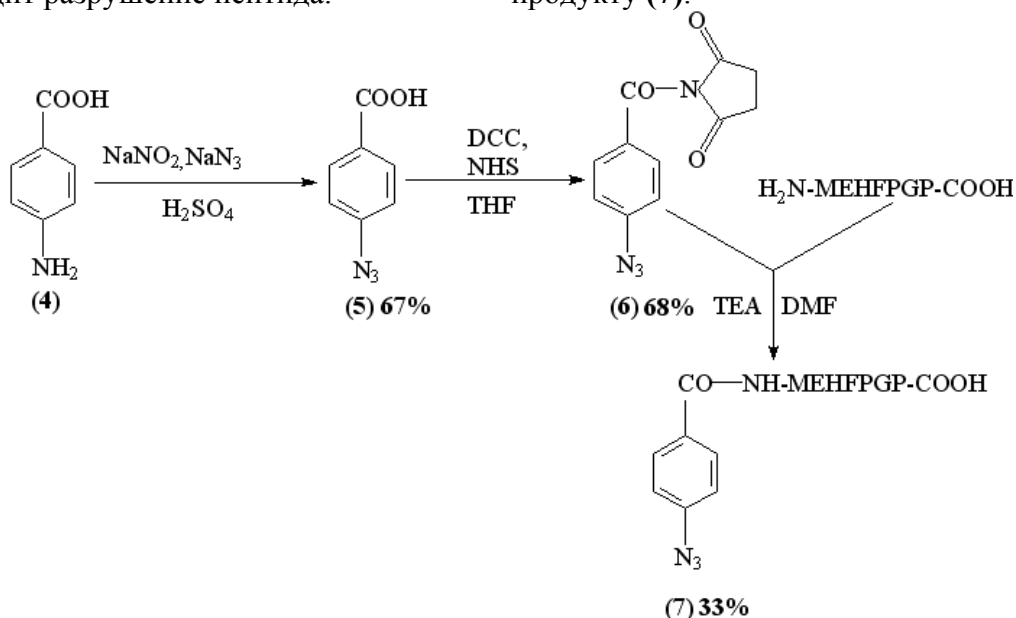


Схема 2. Получение *p*-азидобензойного производного семакса.

Согласно данным ВЭЖХ (рис. 1), в результате последней реакции образуются 4 фотоактивируемых продукта. Из приведенного рисунка видно, что после УФ-облучения

все 4 пика (I–IV), детектировавшиеся при 260 нм, исчезли. Это свидетельствует о присутствии азидобензойной группы во всех анализируемых соединениях (I–IV).

Этот вывод основывается на том, что, во-первых, максимум поглощения арилазидов находится в области 254–270 нм [6], и, во-вторых, при УФ-облучении арилазиды легко подвергаются фотолизу, при этом наблюдается снижение интенсивности пика поглощения [9].

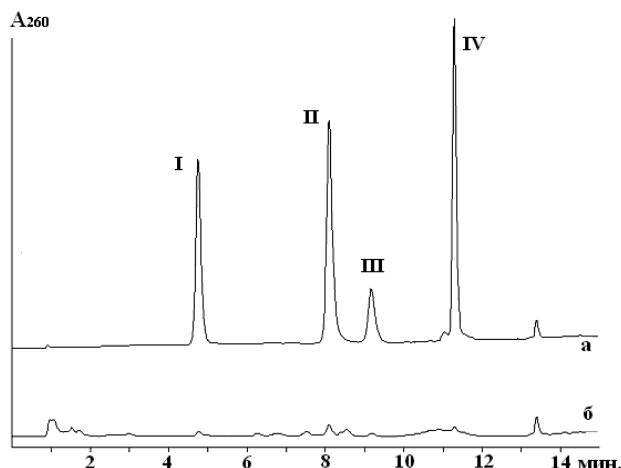


Рис. 1. ВЭЖХ реакционной смеси при получении *n*-азидобензойного производного семакса до (а) и после (б) УФ-облучения в течение 5 мин.

Продукты были очищены при помощи препаративной ВЭЖХ и проанализированы с использованием масс-спектрометрии и УФ-спектрофотометрии. Анализ полученных данных показал, что вещество со временем удерживания 11,3 мин (пик IV) содержит модифицированный пептид. Вещества со временем удерживания 4,8 и 9,2 мин (пики I и III, соответственно) имели гораздо меньшую молекулярную массу, чем пептид. Пик III соответствует *n*-азидобензойной кислоте, а пик I – предположительно, *N*-сукцинимидному эфиру *n*-азидобензойной кислоты. Вещество пика II имело большую молекулярную массу, чем пептид. В связи с тем, что время удерживания пика II было меньше, чем у целевого продукта (7), мы предполагаем, что это окисленный по сере продукт (7). Выход целевого продукта составил 33% относительно исходного количества семакса.

На рис. 2 приведен спектр поглощения азидабензойного производного семакса до и после облучения УФ-светом. Максимум поглощения модифицированного пептида лежит в области 270 нм. Как видно из

приведенного рисунка, при облучении УФ-светом спектр поглощения азидабензойного производного семакса претерпевает существенные изменения, которые связаны с расщеплением азидной группы под действием УФ-света с образованием активного нитрена и взаимодействием последнего с молекулами растворителя [6, 8]. Полученные результаты фотолиза согласуются с данными, полученными в работе [9].

В результате проведенного исследования было получено фотоактивное *n*-азидобензойное производное семакса. Показано преимущество использования активированных эфиров кислот по сравнению с прямой конденсацией для получения модифицированного пептида (7). Посредством фотолиза продемонстрирована принципиальная пригодность соединения (7) для использования в качестве фотоактивного зонда в исследованиях белок (рецептор)–пептидных взаимодействий. Представленный в работе трехстадийный синтез (схема 2) может применяться для получения арилазидных производных коротких пептидов в препаративных количествах.

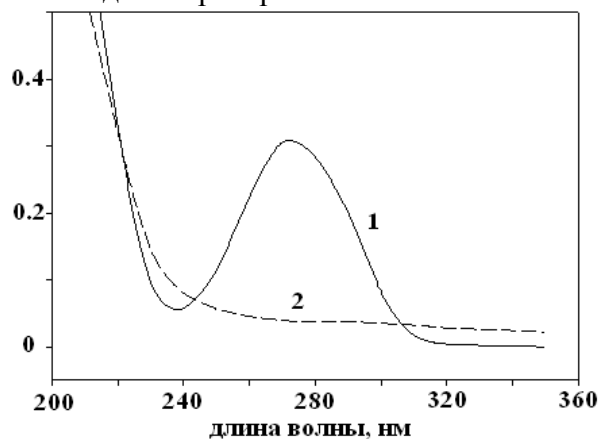


Рис. 2. Спектр поглощения *n*-азидобензойного производного семакса до (1) и после (2) облучения УФ-лампой в течение 5 мин. Концентрация образца – 5 мкг/мл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали: азид натрия производства Serva (Германия), HBTU, дициклогексилкарбодиимид (DCC), *N*-гидроксисукцинимид (NHS) фирмы Fluka (Швейцария), а также *o*-бром-

бензойную кислоту, *n*-аминобензойную кислоту, сульфат магния (безв.), нитрит натрия и растворители отечественного производства марки чда. Растворители перед использованием перегоняли. Пептид семакс был любезно предоставлен Л.А. Андреевой из Отдела химии физиологически активных веществ Института молекулярной генетики РАН.

Для проведения ТСХ применяли силикагелевые пластины Sorbfil-UF (ПБК ПЛАСТМАШ ИВС). ТСХ проводили в системе бензол–этилацетат–уксусная кислота, 2 : 1 : 0.03. Детекцию осуществляли с помощью УФ-лампы ЭЗАН λ 254 нм.

Спектры ^1H -ЯМР регистрировали на приборе DRX500 (Bruker, Германия) Химические сдвиги приведены в миллионных долях.

Масс-спектры были получены на квадрупольном масс-спектрометре Finnigan MATINCOS 50 (США) с прямым вводом (ионизация электронным ударом) и масс-спектрометре Finnigan MAT LCQ (ионизация - электроспрей).

Анализ методом ВЭЖХ проводили на приборе МИЛИХРОМ А02 (Россия). Колонка Prontosil 12C_{18aq} (2×75 мм, 5 мкм), элюент А – 0.2 М LiClO₄, 0.05 М HClO₄, элюент Б – метанол, градиент Б в А: 30–100% за 30 мин), скорость потока 0.2 мл/мин. Детекцию проводили одновременно на 5-ти каналах с длинами волн в диапазоне от 210 до 260 нм.

***N*-Сукцинимидный эфир *o*-бромбензойной кислоты (3).**

Получение *N*-сукцинимидного эфира *o*-бромбензойной кислоты (3) проводили по модифицированной методике [8]. К раствору 88.2 мг (0.439 ммоль) *o*-бромбензойной кислоты (1) в 4 мл ТГФ добавляли 91.7 мг (0.445 ммоль) DCC и 51.2 мг (0.445 ммоль) NHS и выдерживали реакционную смесь в течение 12 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Затем смесь отфильтровывали, промывали на фильтре ТГФ и полученный осадок перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход (3): 85 мг (65%). ^1H -ЯМР-спектр (CDCl₃, δ , м.д.): 3.0 (4H, s, 4'-H);

7.45 (2H, m, 4-CH, 5-CH); 7.77 (1H, m, 3-CH); 8.10 (1H, m, 6-CH).

***o*-Бромбензойное производное семакса (2).**

а) К раствору *o*-бромбензойной кислоты (1) (22.9 мкмоль) в 2 мл ДМФА добавляли HBTU (22.9 мкмоль) и 9.94 мкл DIPEA (34.4 мкмоль). Смесь перемешивали в течение 5 мин, а затем добавляли 10 мг (11.4 мкмоль) семакса. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, затем лиофильно удаляли растворитель. ВЭЖХ-анализ: время удерживания (2) – 10.5 мин, содержание целевого вещества – 10%.

б) К раствору 2.4 мг (12 мкмоль) соединения (3) в 200 мкл ДМФА последовательно добавляли TEA (6 мкл) и 3.5 мг (4 мкмоль) семакса и перемешивали в течение 10 ч при 0 °С (модифицированная методика [9]). Продукты реакции лиофилизировали и анализировали с помощью ВЭЖХ, время удерживания (2) – 10.5 мин. Препаративную очистку проводили на колонке Kromasil 100 C₁₈ (5 мкм, 8×150 мм). Элюент А – метанол–вода–муравьиная кислота–трифторуксусная кислота, 70 : 30 : 0,1 : 0.01, элюент Б – метанол, градиент Б в А: 0–100% за 30 мин, скорость потока 2 мл/мин. Время удерживания (2) – 2.9 мин. Выход (2): 1.2 мг (30%). Масс-спектр, m/z : 996.2 (M^+); 952.2 ($M^+ - \text{CO}_2$).

***n*-Азидобензойная кислота (5).**

Получение *n*-азидобензойной кислоты проводили по методике [10]. Выход (5): 1.57 г (67%). ВЭЖХ-анализ: время удерживания – 9.2 мин. Масс-спектр, m/z : 160 (M^+); 118 ($M^+ - \text{N}_2 - \text{OH}$).

***N*-Сукцинимидный эфир *n*-азидобензойной кислоты (6).**

Получение *N*-сукцинимидного эфира *n*-бромбензойной кислоты (6) проводили по модифицированной методике [8]. К раствору 71.6 мг (0.439 ммоль) *n*-азидобензойной кислоты (5) в 4 мл ТГФ последовательно добавляли 91.7 мг (0.445 ммоль) DCC и 51.2 мг (0.445 ммоль) NHS при комнатной температуре и перемешивании. Выдерживали реакционную смесь в течение 12 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании.

вании. Затем смесь отфильтровывали, промывали на фильтре ТГФ, полученный осадок перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход (6): 77.6 мг (68%). Т. пл. 176–178°C. Масс-спектр, m/z : 260 (M^+); 232 ($M^+ - N_2$).

***n*-Азидобензойное производное семакса (7).**

Получение *n*-азидобензойного производного семакса (7) проводили по модифицированной методике [9]. К раствору 2.4 мг (12 мкмоль) *N*-сукцинимидного эфира *n*-азидобензойной кислоты (6) (12 мкмоль) в 200 мкл ДМФА последовательно добавляли ТЕА (6 мкл) и 3.5 мг (4 мкмоль) семакса и перемешивали в течение 10 ч при 0 °С, после чего продукты реакции лиофилизovali и анализировали с помощью ВЭЖХ. Препаративную очистку проводили на колонке Kromasil 100C₁₈, (7 мкм, 8×150 мм). Элюент А: метанол–вода–муравьиная кислота, 50 : 50 : 0,1, элюент Б – метанол, градиент Б в А: 0–100% за 30 мин, скорость потока 2 мл/мин. Время удерживания – 11.3 мин. Масс-спектр, m/z :

959.2 (M^+). MS/MS: 843.4 (*p*-N₃-C₇H₄O-MENFPG); 690.0 (*p*-N₃-C₇H₄O-MENF); 542.9 (*p*-N₃-C₇H₄O-MEH); 406 (*p*-N₃-C₇H₄O-ME).

Фотолиз *n*-азидобензойного производного семакса.

Облучение (7) проводили с использованием УФ-лампы PHILIPS Hg TUV 15W/G15T8 (Нидерланды). Источник излучения располагался на расстоянии 15 см от образца, находящегося в кварцевой кювете толщиной 1 см. Время облучения составило 5 мин. Растворитель метанол–вода, 1 : 1. УФ-спектры до и после облучения измеряли на спектрофотометре U-2800 в диапазоне длин волн от 240 до 450 нм с шагом 10 нм, скоростью сканирования 100 нм/мин в кварцевой кювете 1×1 см.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология» и гранта «Научные школы» № НШ-2150.2003.4 под руководством акад. Н.Ф. Мясоедова.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ноотропные эффекты нового аналога фрагмента АКТГ(5–10)-гексапептида АКТГ(5–7) PGP / Н. Ю. Глазова [и др.] // Доклады Академии Наук. – 1999. – Т. 367, № 1. – С. 137-140.
2. Исследование механизмов нейропротективного действия семакса в период острого ишемического удара / Н. Ф. Мясоедов [и др.] // Журн. неврологии и психиатрии. – 1999. – № 5. – С. 15-19.
3. Synthetic ACTH analogue Semax displays nootropic-like activity in humans / A. Ya. Caplan [et al.] // Neuroscience Res. Comm. – 1996. – Vol. 19, № 2. – P. 115-123.
4. Влияние гептапептида семакса на энцефалограмму человека / М. В. Королева [и др.] // Бюлл. эксперим. биологии и медицины. – 1996. – Т. 122, № 11. – С. 527-529.
5. Hatanaka, Y. Photoaffinity labeling in drug discovery and developments: chemical gateway for entering proteomic frontier / Y. Hatanaka, Y. Sadakane // Curr. Topics in Med. Chem. – 2002. – Vol. 2. – P. 271-288.
6. Bayley, H. Photoaffinity labeling / H. Bayley, J.R. Knowles // Methods in Enzymology. – 1977. – Vol. 46. – P. 69-115.
7. Han, S.-Y. Recent development of peptide coupling reagents in organic synthesis / S.-Y. Han, Y.-A. Kim // Tetrahedron. – 2004. – Vol. 60. – P. 2447-2467.
8. Toward the development of radiolabeled fluorophenyl azide-based photolabeling reagents: synthesis and photolysis of iodinated 4-azidoperfluorobenzoates and 4-azido-3,5,6-trifluorobenzoates / S. X. Cai [et al.] // J. Org. Chem. – 1992. – Vol. 57. – P. 1299-1304.
9. Photoaffinity labeling of insulin receptor proteins of liver plasma membrane preparations / C. C. Yip [et al.] // Biochemistry. – 1980. – Vol. 19, № 1. – P. 72-76.
10. Photoaffinity labeling of acyl-coenzyme A:glycine N-acyltransferase with *p*-azidobenzoyl-coenzyme A / E. P. Lau [et al.] // Biochemistry. – 1977. – Vol. 16, № 12. – P. 2581-2585.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМФИФИЛЬНЫХ МЕЗО-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ

*И.Н. Федулова, Н.В. Новиков, О.А. Угольников, Н.А. Брагина,
И.П. Ушакова, А.Ф. Миронов*

Осуществлен синтез амфифильных мезо-арилзамещенных порфиринов, содержащих длинноцепные гидрофобные заместители с терминальными карбоксильными и гидроксильными группами, через дипирролилметаны и с использованием монопиррольной конденсации. Синтезированные соединения позволяют изучить влияние фрагментов амфифильной структуры порфиринов на самоагрегацию порфиринов в мицеллярных и бислойных модельных мембранных системах.

Синтетические тетрафенилпорфирины находят все большее применение в технике и медицине, что обусловлено их коммерческой доступностью, устойчивостью, особыми фотофизическими и электрохимическими свойствами, легкостью синтеза и модификации. Так, мезо-замещенные порфирины и их производные широко используются в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) в фотодинамической терапии (ФДТ) рака и других направлениях фотомедицины [1, 2].

Амфифильные порфирины в этом качестве представляют особый интерес, так как обладают высоким сродством к липопротеинам плазмы крови и могут доставляться в клетки-мишени путем рецептор-опосредованного эндоцитоза в виде ассоциатов с липопротеинами низкой плотности (ЛНП) [3]. Сочетание гидрофобных и гидрофильных заместителей в молекуле порфирина способствует накоплению последних в клеточных органеллах, увеличивая эффективность фотосенсибилизации. Синтезу и фармакокинетическому поведению амфифильных порфиринов посвящены работы [4–6].

Включение молекул порфиринов в модельные мембранные структуры (мицеллы и липосомы) позволяет предсказывать ориентацию, локализацию и агрегационное поведение ФС в клетках и тканях. Варьируя заряд функциональных групп на периферии молекулы макроцикла, рН водной среды и природу липидного агрегата, можно оказывать

влияние на специфические взаимодействия порфиринов с мембранным окружением клетки [7, 8].

Эффективность процесса фотосенсибилизации в клетках и тканях определяется структурными (конформация) и функциональными (время жизни и квантовый выход возбужденного состояния) параметрами ФС. Агрегация порфиринов в водных растворах и модельных мембранных окружениях влияет на их физико-химические характеристики, изменяя спектры поглощения и флуоресценции, уменьшая время жизни и квантовый выход возбужденного состояния, что приводит к значительному снижению фотодинамической активности [3]. Способность порфиринов к образованию различного рода агрегатов определяется целым рядом факторов: структурой молекулы, температурой, рН и ионной силой среды, наличием детергентов и др. [9].

Агрегация природных и синтетических порфиринов, несущих карбоксильные группы, была изучена в ряде работ [10–12]. Было показано, что карбоксильные производные порфиринов и их металлокомплексы эффективно связываются с альбуминами – основными белками плазмы крови, что в конечном итоге увеличивает эффективность ФС за счет направленного транспорта. Кроме того, гидроксильные и карбоксильные группы могут быть использованы для ковалентного присоединения к порфиринам фрагментов водорастворимых

полимеров (например, полиэтиленгликоля), что позволяет данному конъюгату легко проникать в опухолевые ткани и накапливаться в них [13].

С целью изучения агрегационных процессов в водной среде и модельных мембранных окружениях нами были синтезированы новые амфифильные 5,15-ди- и 5,10,15,20-тетра-алкоксиарилзамещенные порфирины, имеющие длинные гидрофобные заместители с терминальными карбоксильными и гидроксильными группами (рис. 1). Введение карбоксильных групп в молекулу порфирина способствует его

солюбилизации в водной среде, а наличие в порфиринах длинноцепочечных остатков позволит включать эти соединения в мицеллы и модельные фосфолипидные мембраны без нарушения их целостности.

Варьирование количества и длины алкоксильных цепей, а также природы гидрофильных групп позволит оценить степень влияния элементов амфифильной структуры молекулы порфиринов на процессы агрегации и встраивания (ориентация и локализация) в мицеллярные и бислойные липидные агрегаты.

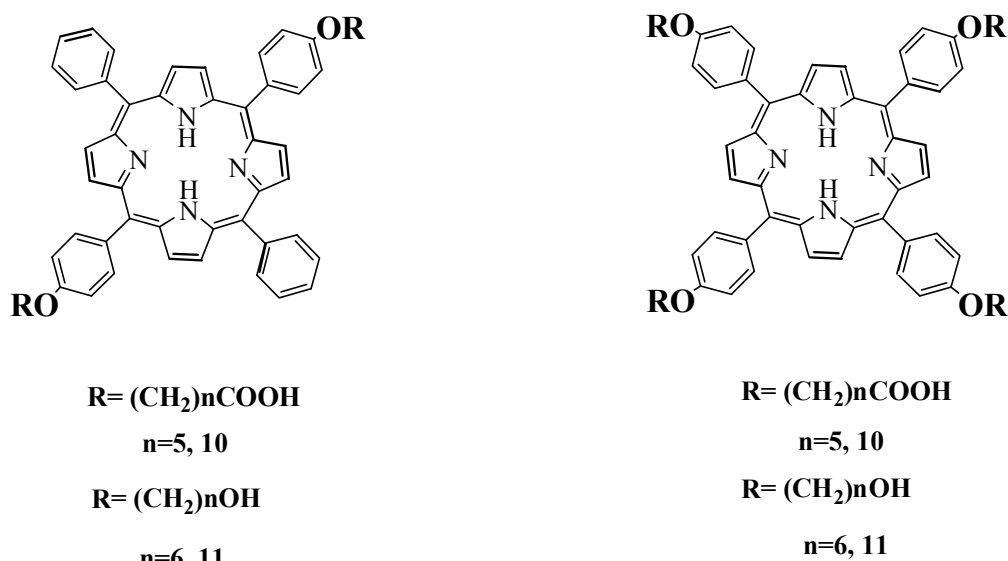


Рис. 1.

Ранее ковалентное присоединение липофильных остатков высших спиртов к молекуле порфирина осуществляли алкилированием (оксифенил)производных тетрафенилпорфиринов алкилбромидом в среде диметилформамида при длительном кипячении [8, 14]. Малорастворимые в органических растворителях оксифенилпорфирины получали гидролизом метоксипроизводных тетрафенилпорфиринов, синтезированных конденсацией пиррола с соответствующими метоксибензальдегидами [15].

Нами предложен более простой и удобный синтез липопорфиринов, согласно которому остатки высших жирных кислот и спиртов вводят в молекулы бензальдегидов и дипирролилметанов на начальных стадиях синтеза порфиринов [16, 17]. Это позволило существенно упростить схему, увеличить

общий выход порфиринов, избежать проблем с растворимостью промежуточных продуктов и облегчить очистку целевых порфиринов.

Синтез порфиринов осуществляли двумя путями: с использованием дипирролилметанов [18] и на основе монопиррольной конденсации [19] (схема 1).

Построение молекулы порфирина из мезо-замещенных дипирролилметанов и замещенных бензальдегидов позволяет получить симметричные структуры с требуемым набором заместителей. мезо-Арилзамещенные дипирролилметаны (**IIa**) и (**IIб**) с длинными гидрофобными заместителями синтезировали с выходами 45–80% конденсацией замещенных бензальдегидов (**Ia**) и (**Iб**) с большим избытком пиррола, служащего также растворителем [18].

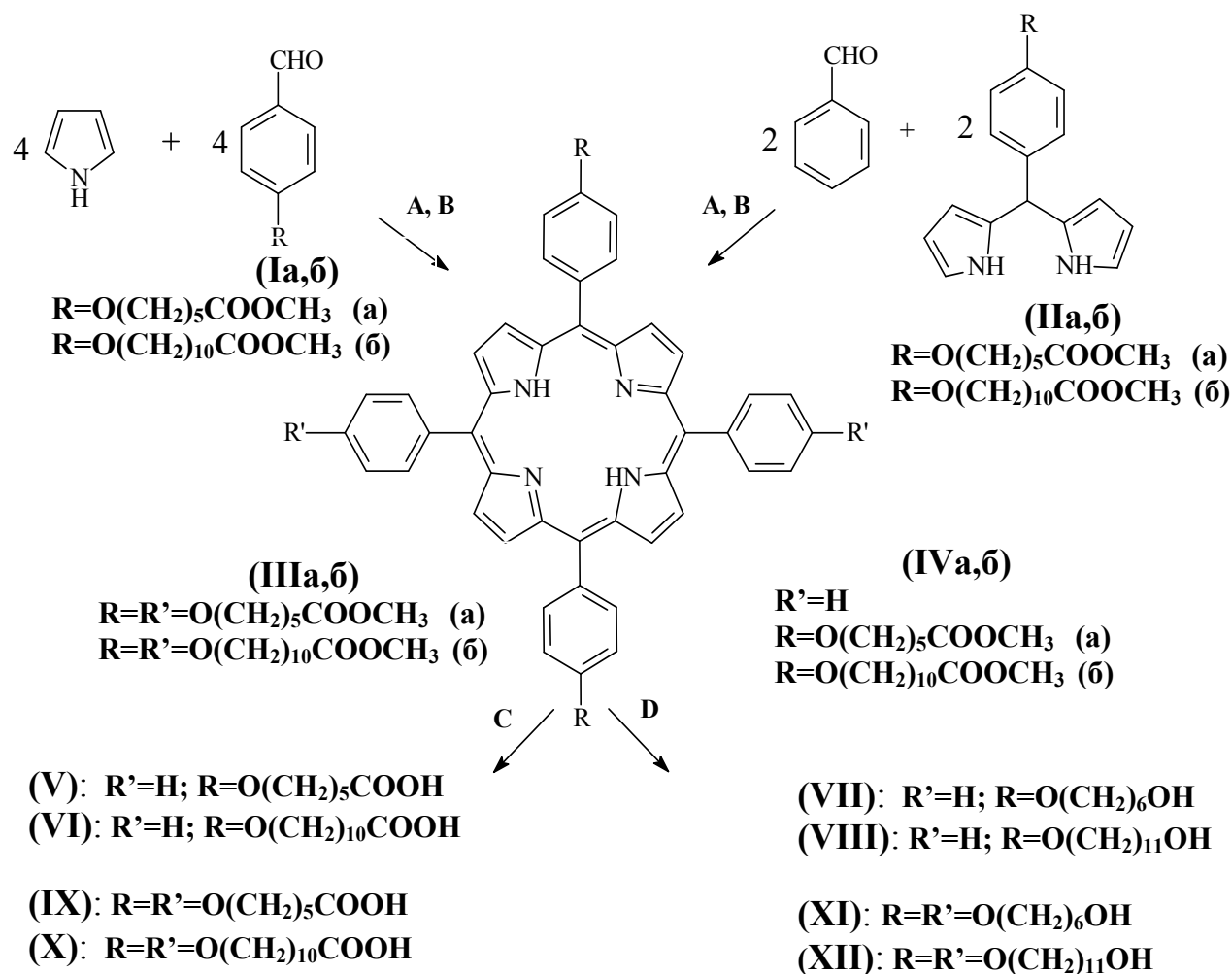


Схема 1. Реагенты и условия: **A** – $CHCl_3$, $BF_3 \cdot OEt_2$, EtOH; **B** – DDQ; **C** – 50% водный KOH – ТГФ, кипячение, 20 ч; **D** – $LiAlH_4$, ТГФ.

Замещенные бензальдегиды (**Ia**) и (**Iб**) получали алкилированием *n*-гидроксibenзальдегида метиловыми эфирами бромгексановой и бромундекановой кислот, соответственно [16]. мезо-5,15-Бис(4-(метоксикарбонилалкилоксифенил))-10,20-дифенилпорфины (**IVa**) и (**IVб**) были получены конденсацией соответствующих мезо-замещенных дипирролилметанов (**IIa**) и (**IIб**) с бензальдегидом с выходами 25-30% [16].

Для получения 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринов мы использовали усовершенствованный метод монопиррольной конденсации, в условиях которого максимальные выходы порфиринов достигаются при концентрациях бензальдегида и пиррола, равных 10^{-2} М [19]. Исходя из замещенных бензальдегидов (**Ia**) и (**Iб**) и пиррола нами были синтезированы симметричные мезо-

тетракис(4-(метоксикарбонилалкилокси-фенил))порфины (**IIIa**) и (**IIIб**) с выходами 30–35%.

Модификация терминальной сложноэфирной группы позволила нам получить целевые амфифильные порфирины (**V–XII**). Щелочным гидролизом в двухфазной системе водный раствор гидроксида калия – ТГФ с количественным выходом были получены соединения (**V, VI, IX, X**). Восстановление алюмогидридом лития интермедиатов (**IIIa, б**) и (**IVa, б**) давало порфирины (**VII, VIII, XI, XII**). Для всех синтезированных порфиринов были получены металлокомплексы с цинком.

Индивидуальность и структура полученных соединений были подтверждены данными ТСХ, УФ-, ИК-, 1H -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Порфирины с карбоксильными группами (**V, VI, IX, X**) растворимы в органических растворителях и в водной

среде при щелочных значениях pH. Нами изучается способность полученных амфифильных порфиринов и их металлокомплексов к образованию агрегатов в водной и органической средах, влияние структуры и различных факторов среды на эти процессы. Амфифильные порфирины

(V–XII) могут быть использованы как для создания материалов с особыми фотохимическими и жидкокристаллическими свойствами, так и в качестве модельных соединений для исследования теоретических и прикладных аспектов ФДТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гидрид кальция, пятиокись фосфора, эфират трехфтористого бора, органические растворители отечественного производства; *n*-гидроксibenзальдегид, трифторуксусную кислоту (TFA) (Fluka); пиррол, бензальдегид, 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон (DDQ), 6-бромгексановую и 11-бромундекановую кислоты (Merck), алюмогидрид лития (Aldrich). Хлороформ и хлористый метилен перегоняли над пятиокисью фосфора, пиррол – над гидридом кальция, тетрагидрофуран – над алюмогидридом лития.

ИК-спектры записывали на фурье-спектрометре Bruker Equinox 55 (Германия). Спектры ЯМР получали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц, измерения проводили по шкале δ , внутренний стандарт TMS, растворитель CDCl_3 . Электронные спектры снимали на спектрофотометре Jasco UV-7800 (Япония) в хлористом метиле. Масс-спектры регистрировали на приборе Bruker Ultraflex (Германия) TOF/TOF методом MALDI.

ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254 (Kavalier). Хроматографическую очистку соединений осуществляли на открытых колонках с силикагелем G 60 (Sigma), флэш-хроматографию проводили в системе А: хлороформ–гексан, 4 : 1.

мезо-(4-(5-Метоксикарбонилпентил)-оксифенил)дипирролилметан (IIa). Через раствор 0.7 г (2.8 ммоль) 4-(5-метоксикарбонилпентилокси)бензальдегида (Ia) в 7.5 мл (111.9 ммоль) пиррола течение 5 мин пропускали инертный газ, затем прибавляли 9.5 мкл (0.128 ммоль) трифторуксусной кислоты и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. Реакционную массу разбавляли 20 мл хлористого метилена, промывали 0.1 н. NaOH, затем водой до нейтральной реакции и сушили сульфатом натрия. Проводили флэш-хроматографию, элюировали системой А. Растворители удаляли в вакууме при 40 °С. Кристаллизовали из этанола, осадок отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход: 0.45 г (45%); R_f 0.6 (хлороформ–гексан–триэтиламин, 4:1:0.1). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3380 (ν_{NH} пиррол); 3100 (ν_{CH} пиррол); 2927 ($\nu_{\text{асим}} \text{CH}_2$); 2854 ($\nu_{\text{сим}} \text{CH}_2$); 1733 ($\nu_{\text{C=O}} \text{COOCH}_3$); 1610 (δ_{NH} пиррол); 1561 ($\nu_{\text{C-C}}$ пиррол); 1468 ($\delta_{\text{асим}} \text{CH}_2$); 1364 ($\text{C-C}_{\text{мет}}$); 1245 ($\nu_{\text{асим}} \text{R-O-R'}$); 1027 ($\nu_{\text{сим}} \text{R-O-R'}$); 841 ($\delta_{\text{CH}} \text{Ar}$); 717 ($\delta(\text{CH}_2)_{10}$). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.43 (2H, m, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$), 1.73 (4H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 2.29 (2H, t, $J=7$ Гц, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 3.61 (3H, s, $\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOCH}_3$), 3.9 (2H, t, $\text{OCH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{COOCH}_3$), 6.77-7.03 (4H, d, ArH), 7.89 (2H, ушир. s, NH).

мезо-(4-(10-Метоксикарбонилдецил)-оксифенил)дипирролилметан (IIб).

Получали из 0.412 г (1.34 ммоль) 4-метоксикарбонилдецилоксибензальдегида (Ia) в 3.7 мл (53.76 ммоль) пиррола аналогично соединению (IIa). Выход 0.45 г (86%); R_f 0.6 (хлороформ–гексан–триэтиламин, 4:1:0.1). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3380 (ν_{NH} пиррол); 3100 (ν_{CH} пиррол); 2927 ($\nu_{\text{асим}} \text{CH}_2$); 2854 ($\nu_{\text{сим}} \text{CH}_2$); 1733 ($\nu_{\text{C=O}} \text{COOCH}_3$); 1610 (δ_{NH} пиррол); 1561 ($\nu_{\text{C-C}}$ пиррол); 1468 ($\delta_{\text{асим}} \text{CH}_2$); 1364 ($\text{C-C}_{\text{мет}}$); 1245 ($\nu_{\text{асим}} \text{R-O-R'}$); 1027 ($\nu_{\text{сим}} \text{R-O-R'}$); 841 ($\delta_{\text{CH}} \text{Ar}$); 717 ($\delta(\text{CH}_2)_{10}$). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.55 (12H, ушир. m, $(\text{CH}_2)_6$), 1.63 (2H, m, $J=7$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{-COOCH}_3$), 1.97 (2H, m, $J=7$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 2.35 (2H, t, $J=7$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 3.69 (3H, s, OCH_3), 4.23 (2H, t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 6.75-7.01 (4H, d, ArH), 7.90 (2H, ушир. d, NH).

5,10,15,20-Тетра(4-(10-метоксикарбонилпентил)оксифенил)порфирин (IIIa).

Раствор 375 мг (1.5 ммоль) 4-метокси-карбонилпентилоксибензальдегида (**Ia**) и 100 мг (1.5 ммоль) пиррола в 150 мл безводного дихлорметана с каталитическим количеством этанола насыщали при перемешивании инертным газом в течение 5 мин. Затем добавили 20 мкл (0.15 ммоль) эфирата трехфтористого бора. После 1 ч перемешивания в атмосфере инертного газа добавляли 300 мг (1.35 ммоль) DDQ и перемешивали еще 30 мин. Для очистки продукта проводили флэш-хроматографию на силикагеле (система А) и колоночную хроматографию на силикагеле (элюент – хлороформ). Кристаллизовали из петролейного эфира. Выход: 138 мг (31%); R_f 0.9 (CHCl_3). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): –2.81 (2H, s, NH), 1.63 (8H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.78 (8H, m, $J=7$ Гц, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 1.95 (8H, m, $J=7$ Гц, OCH_2CH_2), 2.37 (8H, t, $J=7$ Гц, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 2.47 (8H, t, $J=7$ Гц, OCH_2), 3.67 (12H, s, $J=7$ Гц, COOCH_3), 7.21 (4H, d, $J=7$ Гц, (ArH)), 8.18 (4H, d, $J=7$ Гц, (ArH)), 8.82 (8H, m, β -H пиррол).

5,10,15,20-Тетра(4-(10-метоксикарбонил-децил)оксифенил)порфирин (IIIб).

Получали аналогично (**IIIa**), используя 460 мг (1.5 ммоль) 4-метоксикарбонил-ундецилоксибензальдегида (**Iб**), 100 мг (1.5 ммоль) пиррола, 20 мкл (0.15 ммоль) эфирата трехфтористого бора, 300 мг (1.35 ммоль) DDQ. Выход: 189 мг (34%); R_f 0.9 (CHCl_3). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): –2.72 (2H, s, NH), 1.31 (40H, уш. m, $(\text{CH}_2)_5$), 1.60 (4H, m, $J=7$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5$), 1.93 (8H, m, $J=7$ Гц, $(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$), 2.01 (8H, m, $J=7$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5$), 2.75 (8H, t, $J=7$ Гц, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$), 3.91 (12H, s, COOCH_3), 4.27 (8H, t, $J=7$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5$), 7.46 (8H, d, 2,6-(ArH)), 8.22 (8H, d, 3,5-(ArH)), 8.9 (8H, s, пиррол).

5,15-Бис(4-(5-метоксикарбонил-пентил)оксифенил)-10,20-дифенил-порфин (IVa).

К раствору 0.40 г (1.59 ммоль) соединения (**IIa**) и 0.22 г (2.08 ммоль) бензальдегида в 50 мл хлороформа в атмосфере инертного газа прибавляли 20 мкл (0.16 ммоль) эфирата трехфтористого бора и 20 мкл абсолютного этанола при комнатной температуре. Реакционную массу перемешивали 1 ч, добавляли 0.23 г (0.99 ммоль) DDQ и перемешивали еще 1 ч. Олигомерные продукты отделяли флэш-хроматографией, элюировали системой А. Целевой продукт очищали колоночной хроматографией, элюировали системой А. Выход: 0.084 г (12%); R_f 0.25 (CHCl_3). Электронный спектр (λ_{max} , нм): 418.2; 515.0; 550.4; 590.4; 646.0. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): –2.81 (2H, s, NH), 1.63 (4H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$), 1.78 (4H, m, $J=7$ Гц, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 1.95 (4H, m, $J=7$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$), 2.37 (4H, t, $J=7$ Гц, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 3.67 (6H, s, $J=7$ Гц, OCH_3), 2.37 (4H, t, $J=7$ Гц, OCH_2), 7.21 (2H, d, $J=7$ Гц, 5,15-(ArH)), 7.69 (8H, m, $J=7$ Гц, 10,20-(ArH)), 8.04-8.18 (6H, d, $J=7$ Гц, 5,15-(ArH)), 8.18 (2H, m, $J=7$ Гц, 10,20-(ArH)), 8.82 (8H, m, β -H пиррол). Найдено, %: C 79.67; H 5.98; N 6.72; $\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: C 77.14; H 6.03; N 6.2.

5,15-Бис(4-(10-метоксикарбонил-децил)оксифенил)-10,20-дифенил-порфин (IVб).

Получали аналогично (**IVa**), используя 0.70 г (1.60 ммоль) соединения (**IIб**) и 0.22 г (2.08 ммоль) бензальдегида. Выход: 0.27 г (52%); R_f 0.3 (CHCl_3). Электронный спектр (λ_{max} , нм): 418.2; 515.0; 550.4; 590.4; 646.0. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.56 (24H, уш. m, $(\text{CH}_2)_6$), 1.66 (4H, q, $J=7$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 1.99 (4H, q, $J=7$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 2.33 (4H, t, $J=7$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 3.67 (6H, s, OCH_3), 4.25 (4H, t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 7.77 (10H, d, $J=7$ Гц, 10,20-(ArH)), 8.2 (8H, d, $J=7$ Гц, 5,15-(ArH)), 8.84 (8H, m, β -H пиррол). Найдено, %: C 78.17; H 6.61; N 5.57; $\text{C}_{68}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: C 78.28; H 7.14; N 5.37.

5,15-Бис(4-(5-карбоксипентил)-оксифенил)-10,20-дифенилпорфин (V).

К раствору 0.039 г (0.081 ммоль) порфирина (**IVa**) в 10 мл ТГФ приливали 50% водного раствора КОН. Реакционную массу перемешивали при 60°C в течение 16 ч, добавляли конц. HCl до полного перехода продукта в органическую фазу. Органическую фазу сушили безводным сульфатом натрия и упаривали. Кристаллизовали из диэтилового эфира. Выход: 0.032 г (85%); R_f 0.27 (хлороформ–метанол, 30:1). Электронный спектр (λ_{max} , нм ($\times 10^{-3}$)): 418.2 (374.5); 514.8 (15.6); 550.4 (6.38); 590.4 (3.73); 645.8 (3.15).

5,15-Бис(4-(5-карбоксидецил)окси-фенил)-10,20-дифенилпорфин (VI).

Получали из 0.084 г (0.043 ммоль) порфирина (IVб) аналогично (V). Выход: 0.067 г (82%); R_f 0.31 (хлороформ–метанол 30:1). Электронный спектр ($\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$)): 418.2 (660); 515.5 (23.2); 550.2 (9.81); 590.4 (6.09); 646.0 (0.49). Найдено, %: С 73.39; Н 6.85; N 5.92; $C_{66}H_{70}N_4O_6$. Вычислено, %: С 78.07; Н 6.95; N 5.52.

5,15-Бис(4-(5-гидроксигексил)окси-фенил)-10,20-дифенилпорфин (VII).

К раствору 0.025 г (0.028 ммоль) порфирина (IVа) в ТГФ (10 мл) в атмосфере аргона добавляли алюмогидрид лития (0.026 г; 0.64 ммоль). Перемешивали 20 мин, добавляли 30 мкл воды. Реакционную массу упаривали, растворяли в хлороформе, отфильтровывали от неорганических примесей, упаривали, кристаллизовали из гептана. Выход 0.019 г (81%); R_f 0.27 (хлороформ–метанол, 30:1). Электронный спектр ($\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$)): 418,2 (455.8); 515,2 (14.4); 550.2 (7.30); 590.2 (4.52); 645.8 (3.79).

5,15-Бис(4-(11-гидроксиундецил)-оксифенил)-10,20-дифенилпорфин (VIII).

Получали из 0.024 г (0.023 ммоль) порфирина (IVб) аналогично (VII). Выход: 0.018 г (79%); R_f 0.65 (хлороформ–метанол, 30:1). Электронный спектр ($\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$)): 418.2 (571.8); 514.8 (19.88); 549.8 (9.79); 590.2 (6.20); 645.8 (5.2).

5,10,15,20-Тетра(4-(6-карбокси-гексил)оксифенил)порфирин (IX).

Получали из 90 мг порфирина (IIIа) аналогично (V). Выход: 75 мг (87%). Масс-спектр, m/z : 1134.5.

5,10,15,20-Тетра(4-(11-карбокси-ундеканоил)оксифенил)порфирин (X).

Получали из 92 мг порфирина (IIIб) аналогично (V). Выход: 76 мг (88%). Масс-спектр, m/z : 1415.5.

5,10,15,20-Тетра(4-(6-гидрокси-гексил)оксифенил)порфирин (XI).

Раствор 65 мг порфирина (IIIа) в 10 мл безводного ТГФ насыщали инертным газом 2 мин, при перемешивании добавляли 25 мг (0.66 ммоль) $LiAlH_4$. После выпадения осадка добавляли 5 мл хлороформа и 1 мл метанола для растворения целевого продукта. Реакционную массу фильтровали, маточник упарили и кристаллизовали из диэтилового эфира. Выход: 60 мг (96%); R_f 0.2 (хлороформ–метанол, 9:1). Масс-спектр, m/z : 1078.6.

5,10,15,20-Тетра(4-(11-гидрокси-ундеканоил)оксифенил)порфирин (XII).

Получали из 65 мг порфирина (IIIб) аналогично (XI). Выход: 61 мг (97%); R_f 0.2 (хлороформ–метанол, 9:1). Масс-спектр, m/z : 1359.7.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Stremberg, E. Porphyrin-based photosensitizers for use in photodynamic therapy / E. Stremberg, D. Dolphin, C. Bruckner // *Tetrahedron*. – 1998. – Vol. 54, № 17. – P. 4151-4202.
2. Hudson, R. Lipophilic cationic porphyrins as photodynamic sensitizers – Synthesis and structure – activity relationships / R. Hudson, H. Savoie, R. Boyle // *Photodiagn. Photodynam. Therapy*. – 2005. – Vol. 2. – P. 193-196.
3. The triplet excited state changes of amphiphilic porphyrins with different side-chain length in AOT reverse micelles / J. Yu [et al] // *J. Photochem. Photobiol. A*. – 2003. – Vol. 156. – P. 139-144.
4. Liposomal delivery of photosensitizers, benzoporphyrin derivative monoacid ring (BPD) to tumor tissue in mouse tumor model / A. Richter [et al] // *Photochem. Photobiol.* – 1993. – Vol. 57. – P. 1000-1006.
5. Neural computing in cancer drug development. Predicting mechanism of action / J. Weinstein [et al] // *Science*. – 1992. – Vol. 258. – P. 447-451.
6. Cornia, M. Facile entry to 5,10,15,20-tetra-C-glycosylporphyrins / M. Cornia, G. Casiragni, S. Binacci // *J. Org. Chem.* – 1996. – Vol. 59. – P. 1226-1236.
7. Interaction of a chirally functionalized porphyrin derivate with chiral micellar aggregates. Construction of a system with stereoselective cytochrome-P450 biomimetic activity / V. Cantonetti [et al] // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2004. – Vol. 15. – P. 1969-1977.

8. Guo, L. UV-visible and fluorescence spectral study on pH controlled transfer process of an amphiphilic porphyrin in nonionic micelle / L. Guo, Y. Liang // *Spectrochimica Acta, Part A*. – 2003. – Vol. 59. – P. 219-227.
9. Self-aggregates of cationic *meso*-tetraphenylporphyrin derivates in aqueous solution / P. Kubat [et al] // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19. – P. 422-428.
10. Chlorophyll *a* behavior formation of nanoscale self-assembled complexes / A. Agostiano [et al] // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – Vol. 106, № 49. – P. 12820-12829.
11. Peng, X. Molecular recognition of amino acid esters by porphyrinatozink (II), observation of a new binding mode / X. Peng, J. Huang, T. Li. // *Inorg. Chim. Acta*. – 2000. – Vol. 305. – P. 111-117.
12. Yin, Y. Aggregation of two carboxylic derivaties of porphyrin and their affinity to bovine serum albumine / Y. Yin, Y. Wang, J. Ma // *Spectrochimica Acta, Part A*. – 2006. – Vol. 64. – P. 1032-1038.
13. Pegylated tetraarylporphyrin entrapped in liposomal membranes. A possible novel drug – carrier system for photodynamic therapy / M. Kepczynski [et al] // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2006. – Vol. 49. – P. 22-30.
14. Синтез, равновесная растворимость, электронные и ПМР спектры *мезо*-тетра(алкоксифенил)порфинов / А.С. Семейкин [и др.] // *Журн. общ. химии*. – 1984. – Т. 54, вып. 7 – С. 1599-1603.
15. Сырбу, С. А. Синтез (гидроксифенил)порфиринов / С. А. Сырбу, А. С. Семейкин // *Журн. орг. химии*. – 1999. – Т. 35, № 10 – С. 1262-1265.
16. Федулова, И. Н. Синтез *мезо*-арилзамещенных дипирролилметанов с длинно-цепочечными гидрофобными заместителями с целью получения *транс*-замещенных порфиринов / И. Н. Федулова, Н. А. Брагина, А. Ф. Миронов // *Вестник МИТХТ*. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 50-52.
17. Синтез *мезо*-арилзамещенных липопорфиринов с целью создания наноразмерных ансамблей с липидами / И. Н. Федулова [и др.] // *Вестник МИТХТ*. – 2006. – Т. 1, № 4. – С. 67-70.
18. Refined synthesis of 5-substituted dipyrromethanes / B. Littler [et al] // *J. Org. Chem*. – 1999. – Vol. 64. – P. 1391-1396.
19. Lindsey, J. Synthesis of tetraphenylporphyrins under very mild conditions / J. Lindsey, H. Hsu, I. Schreiman // *Tetrahedron Lett*. – 1986. – Vol. 27, № 41. – P. 4969-4970.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИОДИДОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С КАРБАМИДОМ И ИОДОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 0°С

Н.С. Рукк

Приведен альтернативный, в сравнении с опубликованным в научно-техническом журнале «Вестник МИТХТ» (2006, №1, сс. 66-70), подход к описанию фазовых равновесий в четверных системах $MI_2 - Ur - I_2 - H_2O$ при 0°С.

На основании результатов изучения фазовых равновесий в тройных системах типа $MI_2 - I_2 - H_2O$ и $MI_2 \cdot nUr - I_2 - H_2O$ при 0°С ($M = Mn, Co, Ni, Ur$ – карбамид), данных рентгеноструктурного анализа некоторых карбамидных производных иодидов переходных элементов состава $[Co(Ur)_6][I_8]$ и $[M(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$ ($M = Co, Ni$), а также литературных данных, экстраполированных на температуру, равную 0°С, авторы [1] попытались представить «центральные проекции четверных диаграмм на плоскость $MI_2 - Ur - I_2$, показывающие области кристаллизации комплексных иодидов и полииодидов при 0°С». Следует отметить, что центральные проекции не отражают составов тройных систем, составляющих четверную систему, так как проекции тройных систем совпадают со сторонами треугольника, лежащего в основании тетраэдра [2, 3]. Кроме того, для выяснения особенностей данной фазовой диаграммы необходимо построение еще и вертикальной водной проекции, «так как положение фигуративной точки не может быть однозначно относительно поверхностей и объемов трехмерной диаграммы» [2, с. 158]. Используемый в указанной статье упрощенный подход не позволил показать взаимное расположение областей кристаллизации соединений, указать нонвариантные точки, линии и поверхности насыщения. Дело осложняется еще и тем, что для построения центральных проекций использованы как данные, полученные в условиях достижения равновесия, так и результаты препаративных синтезов при нефиксированной температуре ([1], с. 66),

а также результаты, полученные экстраполяцией литературных данных. Другими словами, фазовые диаграммы не отнесены к какой-то определенной температуре ([1], рис. 1, 2, 3), поля на диаграммах показаны без указания состава фаз и обсуждения причин появления пунктирных линий; не указано также, каким образом выражается состав системы (в массовых или мольных долях (процентах)). Кроме того, даже для тех соединений, структура которых известна, составы приведены в виде аддуктов. Состав и протяженность области твердых растворов ([1], рис. 1, с. 67) не обсуждаются, хотя название статьи ориентирует на выяснение и такого рода подробностей.

Следует отметить, что рассмотрение фазовых равновесий в указанных четверных системах имело своей целью разработку методов синтеза полииодидов карбамидных производных марганца(II), кобальта(II) и никеля(II) ([1], с. 68). К сожалению, области кристаллизации комплексных полииодидов не показаны на рисунках. Между тем, размер и взаимное расположение областей кристаллизации комплексных соединений является определяющим, поскольку «соотношения реагентов выбраны таким образом, чтобы фигуративная точка, отвечающая реакционной смеси, попадала в область кристаллизации комплексного полииодида» ([1], с.69, 70). Данные химического анализа выделенных инконгруэнтно растворимых соединений, а также доказательства их фазовой чистоты подтвердили бы правильность предлагаемой методики синтеза, но, к

сожалению, эти сведения не приведены.

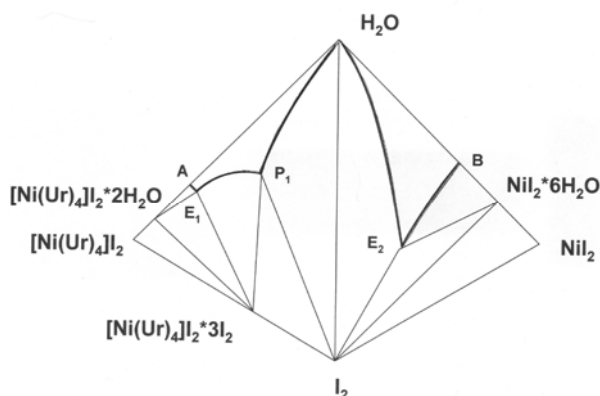


Рис. 1. Диаграмма растворимости четверной системы $\text{NiI}_2\text{--}[\text{Ni}(\text{Ur})_4]\text{I}_2\text{--I}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 0°C (составы даны в масс. %).

Возможно, большую наглядность имело бы графическое изображение диаграммы (или ее части) четверной системы в правильном тетраэдре или в трехгранной призме, или на соответствующих вертикальных и горизонтальных проекциях.

Например, для системы с участием иодида никеля, карбамида, иода и воды при 0°C в области составов с большим содержанием иода можно было бы показать соответствующую область на изотермической диаграмме растворимости

четверной системы, образованной $\text{NiI}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{Ur})_4]\text{I}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, I_2 , H_2O , принимая во внимание данные, полученные в равновесных условиях [4], а также дать схематичное представление ее центральной проекции (рис. 1 и 2).

Следует отметить, что изучение систем типа $\text{MI}_2 - \text{Ur} - \text{I}_2 - \text{H}_2\text{O}$ несомненно представляет большой научный интерес, однако хотелось бы порекомендовать использование более информативных и, вместе с тем, доказательных способов представления результатов.

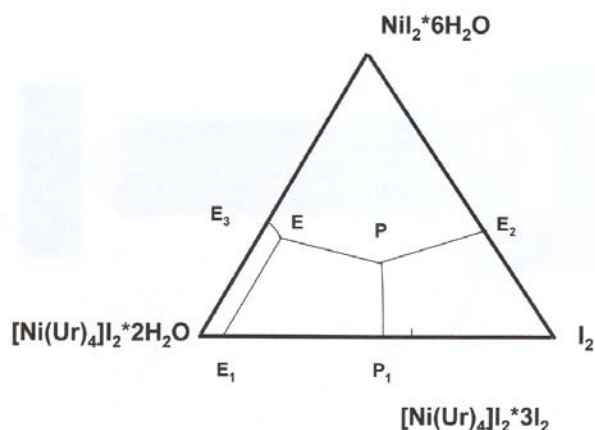


Рис.2 Схематичное представление центральной проекции диаграммы растворимости четверной системы $\text{NiI}_2\text{--}[\text{Ni}(\text{Ur})_4]\text{I}_2\text{--I}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 0°C .

ЛИТЕРАТУРА:

1. Савинкина, Е.В. Уточнение состава и областей кристаллизации полииодидов в четверных системах $\text{MI}_2\text{--Ur--I}_2\text{--H}_2\text{O}$ / Е.В. Савинкина, М.Н. Давыдова // Вестник МИТХТ. — 2006. — № 1. — С. 66-70.
2. Викторов, В.В. Графические расчеты в технологии неорганических веществ / В.В. Викторов. — Л.: Химия, 1972. — 464 с.
3. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. — М.: Наука, 1976. — 504 с.
4. Савинкина Е.В. Синтез полииодоидатов карбамидных и ацетамидных комплексов марганца, железа, кобальта и никеля, обладающих повышенной электропроводностью: дис...канд. хим. наук: 02.00.01: защищена: 14.11.89 / Савинкина Елена Владимировна. — М., МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1989. — 147 с.

ABSTRACT

- I.M. Agayants. 175-th anniversary of Russia rubber industry 3
The work looks at a number of crucial stages in the development of Russia rubber industry that is celebrating its 175-th anniversary this years
- A.V.Artemenko, V.I.Loginov, V.A. Glagolev, L.R.Lusova, J.A.Naumova. Development elastomer diaphragms with ability to stay against aggressive environments 26
Aspects of creation of elastomeric membranes widely applied as sensitive elements and regulators power elements are considered
- I.V. Gorelkin, I.M. Agayants. New solutions for error analysis in investigation of elastomer system properties 32
Variety of graphic representations invoked by error presence in solving of single-factor and multiple-factor tasks, important in elastomer system properties optimization, is considered here
- S.V. Kotova, L.R. Lusova, V.A. Glagolev, S.G. Karpova, N.M. Livanova. About effect of chloride- and nitro-bearing polymers interaction in adhesion compositions 38
The opportunity of modification of adhesives based on nitrile-butadiene rubber with chlorinated PVC is shown
- I.B. Kravchenko, E. Kornev, V.G.Nikolskii, I.A. Krasotkina, J.A. Naumova. Influence factional composition of elastic filler on properties of rubber mixes and vulcanizates 42
Ecological and economic problems of rubber goods recycling are considered. In this paper we shall present results of research of influence rubber crumbs on technological and physico-mechanical properties of elasromeric materials
- L.R. Lusova, V.A. Glagolev Some aspects of adhesion elastomeric composition 47
The influence of polymer molecular weight on adhesion properties and role of adhesion promoter are shown
- N.J. Ovsyannikov, A.E. Kornev. Creation of electrical conductivity rubbers by using of carbon black combination 52
Positive influence on a complex of technological, physico-mechanical and electric elastomeric material properties at use of a combination of carbon black and the certain order of their introduction was established
- K.L. Kandyrin, A.A. Semenov, A.K. Dremin. IPPD influence on the efficiency of cobalt containing brass-to-rubber adhesion promoters 56
Influence of IPPD on brass-plated steel cord bonding to rubber, in presence of cobalt salts as adhesion promoters, was investigated. It was found that adhesion of 3L30 steel cord to breaker rubber, containing Co stearate and naphtenate as adhesion promoters, increased in presence of IPPD
- I. Ster, Yu.P. Miroshnikov. Effect of interface mobility on coalescence of the dispersed phase domains upon processing of 20/80 EPDM/PP melt blends 60
The effect of crosslink density (N_c) of the inner EPDM rubber phase on the coalescence of its domains during capillary extrusion of 20/80 EPDM/PP blends has been studied. The EPDM phase was preliminary loaded with varying amounts of vulcanization agents followed by the reactive blending with PP matrix on a roll mill at 185 °C. The samples were extruded through a capillary rheometer at 185 °C. It is demonstrated that even at low shear rate the convergent flow results in strong coalescence efficacy of droplets in raw blends and in complete suppression of coalescence at low N_c .

- S.P. Knyazev, E.G. Gordeyev, E.A. Chernyshev. Theoretical research of selective splitting of *closo*-dicarba-dodecaboranes(12) under action of ammonia 66
Reaction of splitting of carboranes (12) under action of ammonia were investigated by the B3PW91/6-31G(d,p) method. Separate stages of process are found and quantitatively characterized. Thermodynamic and kinetic parameters of reactions were calculated
- I.A. Kotareva, I.V. Oshanina, G.M. Kuz'micheva, T.V. Tyrkova, E.R. Khaidarova, S.M. Zhanaveskina, L.G. Bruk, O.L. Kaliya, O.N. Temkin. The choice of support for catalyst of low-temperature carbon monoxide oxidation 72
The effect of support nature on activity of low-temperature carbon monoxide oxidation catalysts was studied. It is shown on the base of X-ray Diffraction, that γ -Al₂O₃ is the best support for Pd-Cu catalyst
- K.V. Martynova, Yu.G. Kirillova, I.U. Nagaev, V.P. Shevchenko, S.I. Shram, V.I. Shvets. Synthesis of photoaffine arylazide semax derivative 78
The photoaffine arylazide semax derivative has been synthesized using p-aminobenzoic acid and semax as starting compounds
- I.N.Fedulova, N.V.Novikov, O.A.Ugolnikova, N.A.Bragin, I.P.Ushakov, A.F.Mironov. Synthesis and properties amphiphilic *meso*-arylsubstituted porphyrins 83
Synthesis of amphiphilic meso-arylsubstituted porphyrins with hydrophobic long chain groups and with terminal carboxylic and hydroxylic groups via dipyrrolylmethanes and with the use of monopyrrolic condensation is described. The synthesized porphyrins will allow studying the influence of fragments of amphiphilic structures of porphyrins on self-aggregation of porphyrins in micellar and bilayer model membrane systems
- N.S. Rukk. About interaction of some transition metal iodides with carbamide and iodine in aqueous medium at 0°C 90
An alternative approach for description of phase equilibria in quaternary systems $MI_2 - Ur - I_2 - H_2O$ at 0° C as compared with the published one («Vestnik MITHT», 2006, №1, pp.66-70) is given

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ)

- К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

- Электронная версия журнала (CD-ROM и Интернет) выходит с февраля 2006 г.

- Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.