

В.Ф. Каблов, А.Ю. Александрина

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛИМЕРНОЙ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИИ

Учебное пособие

Волжский
2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.Ф. Каблов, А.Ю. Александрина

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛИМЕРНОЙ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИИ

Электронное учебное пособие



2018

УДК 678.7(07)
ББК 24.7
К 122

Рецензенты:
генеральный директор ОАО «Интов-Эласт», к.т.н.
Куцов А.Н.,
главный технолог АО «Волтайр-Пром»
Тиркашева О.В.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета.

Каблов, В.Ф.

Современные проблемы полимерной науки и технологии
[Электронный ресурс] : учебное пособие / В. Ф. Каблов,
А.Ю. Александрина ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Электрон. текстовые дан.
(1 файл: 5,5 МБ). – Волжский, 2018. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. –
Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-2896-0

В учебном пособии рассмотрены современные научные, технические и технологические проблемы синтеза и переработки полимеров, защиты полимеров от старения. Проанализировано состояние производства полимеров и эластомеров в России и за рубежом. Описаны возможности информационных технологий в создании полимерных материалов.

Учебное пособие может быть использовано студентами направления 18.04.01 – «Химическая технология» при изучении дисциплин «Технология переработки полимеров», «Резины со специальными свойствами», «Учебная практика (практика по получению первичных профессиональных умений и навыков, в том числе первичных умений и навыков научно-исследовательской деятельности)», «Производственная практика (практика по получению профессиональных умений и опыта профессиональной деятельности)», «Производственная практика (научно-исследовательская практика)», «Преддипломная практика».

Учебное пособие может быть полезно студентам направления 18.03.01 – «Химическая технология» в дисциплинах «Общая технология полимерных материалов», «Производственная практика (практика по получению профессиональных умений и опыта профессиональной деятельности)», «Производственная практика (научно-исследовательская работа)», «Преддипломная практика».

Ил. 21, табл. 1, библиограф.: 100 назв.

ISBN 978-5-9948-2896-0

© Волгоградский государственный
технический университет, 2018
© Волжский политехнический
институт, 2018

Оглавление

Предисловие	5
Введение	6
<i>Библиографический список</i>	11
Глава 1 Общие проблемы полимерной науки и технологии	14
1.1 Основная задача науки о полимерах и пути ее решения	14
1.2 Взаимосвязь науки о полимерах (химии и физики полимеров) и технологии	17
1.3 Полимеры и нанотехнологии	22
1.4 Жидкокристаллические полимеры	23
1.5 Наука о полимерах и живая материя	24
1.6 Полимеры в медицине	26
1.7 Полимерные материалы нового поколения	27
<i>Библиографический список</i>	28
Глава 2 Синтез и модификация полимеров	30
2.1 Основные вопросы синтеза полимеров	30
2.2 Успехи синтеза и состояние промышленности синтетических каучуков	33
2.3 Новые направления синтеза полимеров	42
2.4 Биосинтез полимеров	43
2.5 Использование различных физико-химических и энергетических воздействий при синтезе и модификации полимеров	46
<i>Библиографический список</i>	47
Глава 3 Конструкционные пластмассы: основные направления создания и развития производства	53
3.1 Основные тенденции в современной отрасли производства пластиков	53
3.2 Динамика производства и структура потребления пластмасс	55
3.3 Пластики биологического происхождения	58
3.4 Совершенствование оборудования производства пластмасс	61
3.5 Полимерные композиционные материалы	63
<i>Библиографический список</i>	63
Глава 4 Резиновая промышленность: из настоящего к будущему через прошлое	65
4.1 Основные научно-технические проблемы создания эластомерных материалов	65
4.2 Состояние резиновой промышленности в Российской Федерации	76
4.3 Технологические аспекты производства шин и резинотехнических изделий (РТИ)	80

<i>Библиографический список</i>	88
Глава 5 Защита полимеров от старения и горения	94
5.1 Защита полимеров от старения	94
5.2 Огнетеплозащитные материалы	99
<i>Библиографический список</i>	105
Глава 6 Применение информационных технологий при разработке полимерных материалов	109
6.1 Автоматизация расчетов, вычислительный эксперимент и оптимизация на различных стадиях разработок	109
6.2 Информационно-поисковые системы (ИПС) и автоматизированные банки данных (АБнД)	111
6.3 Компьютеризация процесса создания новых технических решений при создании многокомпонентных полимерных материалов	112
6.4 Эвристическая поддержка компьютерных технологий	113
6.5 Графическая визуализация физико-химических и технических эффектов	113
6.6 Компьютерный дизайн полимерных материалов	115
6.7 Механика эластомеров, резинокордных композитов, шин и резинотехнических изделий	123
6.8 Аддитивные технологии, 3D-печать полимерных материалов с заданной структурой	126
6.9 Проблема параметрического определения резины как конструкционного материала	128
6.10 Обучающие системы	130
6.11 Сетевые технологии и Интернет	130
6.12 Некоторые новые перспективные технологии: Грид, нейро-технологии, искусственный интеллект, «Индустрия 4.0»	131
<i>Библиографический список</i>	135

Предисловие

В пособии приведена актуальная информация о современных направлениях развития полимерной науки и технологии: рассмотрены современные научные, технические и технологические проблемы синтеза и переработки полимеров, защиты полимеров от старения; проанализировано состояние производства полимеров и эластомеров в России и за рубежом.

Особое внимание уделено применению информационных технологий (ИТ), так как в настоящее время при разработке полимерных композиций широко применяется компьютерная техника и информационные технологии, используемые для создания банков данных по рецептуре резин, планирования эксперимента, компьютерного дизайна полимерных материалов и других направлений деятельности инженера технолога в области синтеза и переработки полимеров.

В пособии приведена обширная библиография по современным направлениям полимерной науки и технологии, в том числе приведены ссылки на учебники и монографии ВолгГТУ, других вузов и научных организаций (НИИШПЕ, НИИЭМИ, ВНИИСКе, МГУ, МГТУ (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), КНИТУ, Томского политехнического университета и др.) и электронные ресурсы.

Материалы данного пособия находятся в тесной связи с другими пособиями, монографиями и периодическими публикациями и разработками кафедры ВТПЭ ВПИ (ф-л) ВолгГТУ по проблемам получения и применения полимерных материалов.

Учебное пособие может быть использовано студентами направления 18.04.01 – «Химическая технология» при изучении дисциплин «Технология переработки полимеров», «Резины со специальными свойствами», «Учебная практика (практика по получению первичных профессиональных умений и навыков, в том числе первичных умений и навыков научно-исследовательской деятельности)», «Производственная практика (практика по получению профессиональных умений и опыта профессиональной деятельности)», «Производственная практика (научно-исследовательская практика)», «Преддипломная практика».

Учебное пособие может быть полезно студентам направления 18.03.01 – «Химическая технология» в дисциплинах «Общая технология полимерных материалов», «Производственная практика (практика по получению профессиональных умений и опыта профессиональной деятельности)», «Производственная практика (научно-исследовательская работа)», «Преддипломная практика».

Введение

Современные представления о полимерах и сама физикохимия полимеров как наука об их структуре и свойствах возникли в начале прошлого века на основе работ Г. Штаудингера. Ранее (начиная с работ Т. Грэхэма еще в 1861 г.) растворы полимеров относили к коллоидам.

Считалось, что высокая вязкость и опалесценция растворов полимеров являются следствием того, что малые молекулы вещества ассоциируют в крупные частицы, существующие за счет сил межмолекулярного притяжения (теория ассоциации).

Начиная с 1910 г. Г. Г. Штаудингер начал систематическое исследование процессов химического взаимодействия молекул с двойными связями друг с другом под действием света или тепла. Через 10 лет он пришел к выводу, что теория ассоциатов неверна и в 1926 г. изобразил молекулу полистирола как большую замкнутую петлю, состоящую из двух параллельных ветвей (прядей). Только после того как в 1929 г. были экспериментально обнаружены концевые группы макромолекул, исчезли последние сомнения относительно существования длинных цепных молекул.

На съезде Немецкого общества естествоиспытателей в 1926 г. и на съезде Фарадеевского общества в 1935 г. была широко поддержана идея о макромолекулах. Возникла наука о полимерах. Начались дискуссии по поводу наилучших методов полимеризации и поликонденсации. Г. Штаудингер ввел термин «макромолекула» и разработал теорию строения полимеров; в 1953 г. он был удостоен за это Нобелевской премии. Выступая на церемонии вручения высокой награды, один из членов Нобелевского комитета сказал: «Хотя Штаудингер не принимал непосредственного участия в развитии полимерной промышленности, ее развитие было бы невозможно без его новаторских идей и инноваций».

В 1930 г. В. Кун впервые количественно рассчитал свойства гибкой цепной макромолекулы на основе статистической теории. В последующие годы сформировалось современное представление о том, почему равновесный модуль эластомера растет с ростом температуры (представление о «газовой природе» упругости каучуков).

Следует отметить также бурное развитие физики и физикохимии полимеров, начиная с 40-х гг. XX в., в частности, связанное с изучением структуры и свойств полимерных сеток в теории эластичности полимеров (Е. Гут, Х.Джеймс и позднее П. Флори, создавший, по существу, новую теорию этого важного вида полимерных структур). В 1974 г. П. Флори был удостоен Нобелевской премии за достижения в области теоретической и экспериментальной физической химии макромолекул.

Синтез полимеров тесно связан с их формирующейся структурой и ее связи с главнейшими физическими и механическими свойствами, присущими полимерному состоянию вещества, гибкостью макромолекул,

высокоэластичностью, стеклообразным и вязкотекучем физическими состояниями.

Важными направлениями являются изучение химических реакций в полимерных цепях и возможность направленного изменения на основе этих реакций физической и химической природы полимеров с целью модификации их свойств и защиты от различных видов агрессивных воздействий (теплового, радиационного, окислительного, механического и др.), а также пути перехода растворимых и плавких полимеров в нерастворимое термоустойчивое состояние за счет создания в них сетчатых структур.

Впоследствии успехи в науке и промышленности полимеров определялись успехами их синтеза и модификации. Первые систематические исследования радикальной полимеризации на примере получения поливинилхлорида провел И. И. Остромысленский в 1910 – 1930 гг. сначала в Москве, а затем в США. В 1930 – 1940 гг. в лабораториях различных фирм было синтезировано много полимеров разного химического строения. Однако настоящий бум промышленного производства начался в послевоенные годы (начиная с 1947-1948 гг.).

Становление науки о полимерах связано с именами выдающихся ученых: А.М. Бутлерова, Г. Штаудингера, Н.Н. Семенова, С.С. Медведева, С.В. Лебедева, Х.С. Багдасарьяна, К. Циглера, Дж. Натта, У. Карозерса, Г.С. Петрова, В.В. Коршака, В.А. Каргина, их учеников и многих химиков и физиков.

В настоящее время развитие науки о полимерах продвигается, главным образом, по пути создания гетерофазных структур (получение наполненных, нанонаполненных и армированных композитов, полимерных смесей и сплавов, синтез привитых и блоксополимеров) [1-2].

Практически сразу же промышленное производство полимеров развивалось в двух направлениях – путём переработки природных органических полимеров в искусственные полимерные материалы и путём получения синтетических полимеров из органических низкомолекулярных соединений.

В первом случае крупнотоннажное производство базируется на целлюлозе. Первый полимерный материал из физически модифицированной целлюлозы – целлулоид – был получен ещё в середине XIX века. Крупномасштабное производство простых и сложных эфиров целлюлозы было организовано до и после Второй мировой войны и существует до настоящего времени. На их основе производят плёнки, волокна, лакокрасочные материалы и загустители. Необходимо отметить, что развитие кинематографии и фотографии оказалось возможным лишь благодаря появлению прозрачной плёнки из нитроцеллюлозы.

Производство синтетических полимеров началось в 1906 году, когда Лео Бакеланд запатентовал так называемую бакелитовую смолу – продукт конденсации фенола и формальдегида, превращающийся при нагревании в

трёхмерный полимер. В течение десятилетий он применялся для изготовления корпусов электротехнических приборов, аккумуляторов, телевизоров, розеток и т. п., а в настоящее время чаще используется как связующее и адгезивное вещество.

Перед первой мировой войной началось бурное развитие автомобильной промышленности сначала на основе натурального, затем – и синтетического каучука. Производство последнего было освоено накануне Второй мировой войны в Советском Союзе, Англии, Германии и США. В эти же годы было освоено промышленное производство полистирола и поливинилхлорида, а также полиметилметакрилата – органического стекла под названием «плексиглас» – без него было бы невозможно массовое самолётостроение в годы войны.

После войны возобновилось производство полиамидного волокна и тканей (капрон, нейлон), начатое ещё до войны. В 50-х годах XX века было разработано полиэфирное волокно и освоено производство тканей на его основе под названием лавсан или полиэтилентерефталат. Полипропилен и нитрон – искусственная шерсть из полиакрилонитрила – замыкают список синтетических волокон, которые использует современный человек для одежды и производственной деятельности. Эти волокна очень часто сочетаются с натуральными волокнами из целлюлозы или из белка (хлопок, шерсть, шёлк).

Эпохальным событием в мире полимеров явилось открытие в середине 50-х годов XX столетия и быстрое промышленное освоение катализаторов Циглера-Натта, что привело к появлению полимерных материалов на основе полиолефинов и, прежде всего, полипропилена и полиэтилена низкого давления (до этого было освоено производство полиэтилена при давлении порядка 1000 атм.), а также стереорегулярных полимеров, способных к кристаллизации. Затем были внедрены в массовое производство полиуретаны – наиболее распространенные герметики, адгезивные и пористые мягкие материалы (поролон), а также полисилоксаны – элементоорганические полимеры, обладающие более высокими по сравнению с органическими полимерами термостойкостью и эластичностью.

Список замыкают уникальные полимеры, синтезированные в 60 – 70 годы XX века. К ним относятся ароматические полиамиды, полиимиды, полиэфиры, полиэфиркетоны и др.; непременным атрибутом этих полимеров является наличие у них ароматических циклов и (или) ароматических конденсированных структур. Для них характерно сочетание выдающихся значений прочности и термостойкости. Примером является знаменитый кевлар – ароматический полиамид, который идет на изготовление бронежилетов и сверхпрочных волокон.

Благодаря ценным свойствам полимеры применяются в машиностроении, текстильной промышленности, сельском хозяйстве, медицине, автомобиле- и судостроении, авиастроении и в быту (текстильные и кожаные изделия, посуда, клей и лаки, украшения и другие предметы). На основе

высокомолекулярных соединений изготавливают резины, волокна, пластмассы, пленки и лакокрасочные покрытия. Все ткани живых организмов также представляют собой высокомолекулярные соединения [2].

По мнению профессора А. Оганова, полимеры – это удивительный, уникальный класс химических веществ, которые можно с некоторой долей справедливости назвать венцом эволюции неживого мира, потому что это класс веществ, который породил жизнь. Это вещества, которые обладают поразительным разнообразием, изменчивостью физических свойств, структуры и химического состава. К полимерам принадлежат не только такие вещества, как пластик, но и белки, из которых состоит человек, полисахариды типа целлюлозы, ДНК и РНК, которые программируют наследственность в живом мире. Это неживая материя, которая получила способность самовоспроизводиться, размножаться, передавать информацию и реплицировать себя именно благодаря способности полимеров быть изменчивыми.

Так что полимеры, можно сказать, – это мост между неживой и живой природой. Тот самый венец неживой природы, который сумел получить возможность самовоспроизводиться благодаря появлению жизни.

Полимерные материалы благодаря уникальным свойствам и их разнообразию получили огромное распространение в технологиях и в нашей жизни. Речь не только о пластике, но и о многих других формах полимеров. Например, тефлон, непригорающие сковородки, такие вещества, как кевлар (кевлар – это полимер, который обладает соотношением прочности к массе, в пять раз превышающим сталь). Полимеры сейчас применяются, например, для создания многих деталей самолетов, поскольку они могут быть очень прочными и в то же время они очень легкие.

Полимеры могут быть двумерными, могут быть даже трехмерными. Примеры тому мы видим в неорганической химии. Например, структуру многих силикатных минералов вполне можно рассматривать как одно-, двух- или трехмерные полимеры. В частности, цеолиты – молекулярные сита, в которых фильтруется вода перед тем, как она поступает в наши дома. Цеолиты можно рассматривать как трехмерные полимеры. Эту трехмерную ажурную сетку, трехмерный ажурный каркас из алюмосиликатных единиц можно рассматривать как трехмерный полимер.

Органические полимеры в подавляющем количестве случаев одномерны. Но эти одномерные цепи в зависимости от того, из чего они состоят, могут быть развернутыми и могут быть свернутыми. Хороший пример этого дают фибриллярные белки, такие как коллаген, из которых состоят наши сухожилия. Треть белковой массы человека – это коллаген – белок неимоверной прочности, он как раз состоит из таких одномерных построек. Белки могут быть глобулярными, когда эта одномерная структура свернута в достаточно плотную глобулу, и эти глобулярные белки могут выполнять ряд интереснейших функций, такие как ферментативная функция.

Самый распространенный полимер на Земле – это целлюлоза. Важно напомнить, что целлюлоза и крахмал – это одно и то же химическое вещество по химической формуле, но различное по структуре. И различие огромное – усвояемый человеческим организмом водорастворимый крахмал и нерастворимый, неусвояемый его брат-полимер – целлюлоза.

Благодаря тому, что в полимерах присутствуют мощные ковалентные связи как минимум в одном направлении, полимеры могут характеризоваться высокой механической прочностью. Полимеры также могут быть очень гибкими. Это обусловлено как гибкостью сочленений между полимерными цепями, так и гибкостью внутри полимерной цепи.

Перечислим лишь некоторые принципиальные достижения в изучении ВМС, сыгравшие поистине революционную роль в развитии фундаментальных и прикладных исследований:

- получение синтетического каучука путем каталитической полимеризации бутадиена (С.В.Лебедев, СССР, 1928—1932);
- разработка методов промышленного получения полиэфиров и полиамидов, известных под торговой маркой «нейлон» (г. Карозерс, США, 1935-1936);
- синтез кремнийорганических полиорганосилоксанов (К.А. Андрианов, СССР, 1937);
- открытие методов стереоспецифической полимеризации, позволяющей осуществлять синтез стереорегулярных полимеров с заданным конфигурационным строением макромолекул (К. Циглер, Германия, и Д. Натта, Италия, Нобелевская премия 1963 г.);
- развитие термодинамики растворов полимеров, статистической механики макромолекул и изучение закономерностей поликонденсации (П. Флори, США, Нобелевская премия 1974 г.);
- разработка и углубление теоретической физики полимеров и биополимеров (И.М. Лифшиц и М.В. Волькенштейн, СССР, 1958—1982);
- формирование науки о полимерах как области знания, объединяющей химию и физику полимеров (В.А.Каргин и его школа, 1955—1969);
- построение скейлинговой теории полимеров и теории жидких кристаллов (П. де Жен, Франция, Нобелевская премия 1991 г.);
- получение электропроводящих полимеров на основе полиацетилена, допированного неорганическими соединениями, — I_2 , BF_3 , AsF_3 (Х. Широкава, Япония; А. Макдиармид, США, и А. Хигер, США, Нобелевская премия 2000 г.).

Итого за чуть более чем полувековой период становления и развития области физикохимии ВМС было получено пять Нобелевских премий, что заставляет признать ее одним из центральных разделов современной химии. Сейчас химия и физика полимеров рассматривается как междисциплинарная область знания, поскольку она неразрывно связана с органической, физической и коллоидной химией, физикой твердого тела и физикой частично

упорядоченных сред (так называемой *softmatter physics*), а также наукой о материалах. Несомненна ее связь и с биологическими дисциплинами, объектами изучения которых служат биополимеры – высокомолекулярные соединения природного происхождения.

Важнейшим направлением полимерной науки и технологии являются создание и модификация полимерных композитных материалов, прежде всего армированных высокопрочными волокнами, а также многослойных и комбинированных материалов [10-11]. Современное состояние техники требует не просто новых полимерных материалов, а полимерных материалов нового поколения [12].

Более подробно общие направления полимерной науки и технологии рассмотрены в гл.1.

Таким образом, круг проблем полимерной науки и технологии весьма разнообразен и актуален.

В ВолгГТУ большую роль в становлении волгоградской научной полимерной школы сыграли А.П. Хардин, А.М. Огрель и их ученики – академик РАН И.А. Новаков, С.С. Радченко, О.И. Тужилов, В.А. Навроцкий, В.Ф. Каблов и другие.

Многие вопросы по современным проблемам науки и технологии полимеров представлены в ряде учебных пособий и монографий, в том числе, изданных сотрудниками ВолгГТУ и ВПИ (филиала) ВолгГТУ, а также учеными МГТУ (МХТИ им. М.В. Ломоносова), КГХТУ, МГУ им. М.В. Ломоносова, НИИШПа, ВНИЭМИ, ВНИИПластмасс, Институте хим.физики, институте синтетических полимерных материалов РАН и др. отечественных организаций.

Следует отметить также публикации зарубежных ученых, переведенные на русский язык и доступные нашим студентам.

Обзор работ по полимерной тематике, выполненных на кафедре ВТПЭ ВПИ представлен в [12], а также в монографиях и учебных пособиях [13-26]. Полезную информацию по теме можно найти в пособиях О.И. Тужилова [27-28]. Книги доступны в электронной библиотеке ВолгГТУ.

Ссылки на публикации и электронные ресурсы представлены в библиографическом списке ниже и в конце каждой главы.

Библиографический список

1. Кулезнев В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева.- СПб.: Лань. - 2014.-368 с.
2. Свободная энциклопедия. Википедия, статья «Полимеры». – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/>
3. Оганов А. Полимеры и биополимеры./ А. Оганов. Видео - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://postnauka.ru/video/38347>
4. Что такое полимеры? - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://sciencepop.ru/chto-takoe-polimery/>

5. Что такое полимеры. Видео - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=5wujkYBklpM>
6. Хохлов А.Р. Умные полимеры. / А.Р. Хохлов. Лекции - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: nano.msu.ru/files/basics/lecture_Khokhlov.pdf
7. Валуев И.Л. Умные полимеры./ И.Л. Валуев. Видео. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=OOPwqfqCuSY&t=774s>
8. Полимерная революция. Видео - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=G8qTFeF-FpY>
9. Проводящие полимеры. Видео - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=bXRCPfOGmAA>
10. Гибкие высокобарьерные полимеры. Видео - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=DEQBNKeJ0vE>
11. Баженов С.Л. Полимерные композиционные материалы: Научное издание / Баженов С.Л., Берлин А.А., Ошмян В.Г.// Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
12. Ульянов Н. Не попасть в технологическое рабство.«Эксперт» 12-18 июня 2017 №24 (1033).
13. Каблов В.Ф. Разработка и исследование полимерных материалов с функционально-активными компонентами. / Каблов В.Ф. // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 13: межвуз. сб. науч. ст. ВолгГТУ. – Волгоград. - 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). - № 3 (198). - С. 7-28.
14. Аксенов В.И. Координационная полимеризация бутадиена-1,3 на различных каталитических системах : монография / В.И. Аксенов, С.С. Галибеев, Р.В. Аширов, И.Н. Тихомирова, Ю.М. Казаков, Д. Максимов, В.Ф. Каблов // ЗАО "Сибур-Холдинг", ООО "НИОСТ", ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та. - 2011. - 322 с.
15. Аксенов В.И. Технология получения мономеров и синтетических каучуков : монография / В.И. Аксенов, Ю.М. Казаков, В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ. - 2013 - 515 с.
16. Каблов В.Ф. Информационные технологии в разработке и в производстве эластомерных материалов: монография / В.Ф. Каблов, И.М. Агаянц // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград. - 2009. - 408 с.
17. Каблов, В.Ф. Механика армированных пластиков и резинордных композитов : монография / В.Ф. Каблов, Ю.А. Гамлицкий, В.Н. Тышкевич // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ. – 2014. - 348 с.
18. Каблов, В.Ф. Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография / В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко, Н.А. Кейбал // под ред. В.Ф. Каблова; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград. – 2010. - 237 с.
19. Каблов, В.Ф. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами: монография / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, О.М. Новопольцева // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ. – 2016. – 203 с.
20. Каблов В.Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии (часть 1): монография / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград. - 2018. – 406 с.
21. Каблов В.Ф. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций. Часть 1. : учеб. пособ. / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М. Я. Логвинова // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград. - 2017. – 194 с.

22. Каблов В.Ф. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций [Электронный ресурс]: учеб. пособие (Часть 2) / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева // Электрон. текстовые дан. (1 файл: 3,5 МБ) – Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - 2017 г.
23. Тужиков О.И. История и методология развития полимерной науки и промышленности: Учеб. пособие/ О.И. Тужиков // М-во общ. и проф. образования Рос. Федерации. Волгогр. гос. техн. ун-т. - Волгоград : Волгогр. гос. техн. ун-т. - 1999. - 69 с.
24. Бондаренко С.Н. Технология мономеров для ВМС. Ч. 1 [Электронный ресурс] : учеб. пособие / С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева// ВПИ (филиал) ВолгГТУ Учеб. пособ. : сб. Сер. "Хим. технол. полимеров и пром. экология" (№ ГР 0321102945, св. № 24017). - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), формат pdf. – Волжский. - 2011. - 60 с.
25. Каблов, В.Ф. Краткий курс лекций по дисциплине «Введение в химическую технологию полимеров» Раздел 2 [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.Ф. Каблов, Аксенов В.И., Н.А. Кейбал, М. Я. Логвинова, Т.В. Крекалева // Сборник «Учебные пособия». Серия «Технические дисциплины». – Выпуск 1. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 1,03 МБ) – Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - 2017 г.
26. Александрина А.Ю. Работа со специализированным программным пакетом ChemOffice [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А.Ю. Александрина, В.Ф. Каблов // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. Учебные пособия : сб. Вып. 3 (№ ГР 0321002597 / ФГУП НТЦ "Информрегистр"). – Волгоград. - 2010. - Формат pdf. - 56 с.
27. Тужиков О.И. История и методология развития полимерной науки и промышленности : [Учеб. пособие] / О. И. Тужиков; М-во общ. и проф. образования Рос. Федерации. Волгогр. гос. техн. ун-т. - Волгоград : Волгогр. гос. техн. ун-т. - 1999. - 69 с.
28. Тужиков О.И. Проблемы промышленности полимерных материалов [Электронный ресурс] : учеб. пособие / О. И. Тужиков; ВолгГТУ. – Волгоград : РПК "Политехник". - 2002. - 57с.
29. Новостной портал Plastinfo - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://plastinfo.ru/> .
30. Статистика мирового производства и потребления полимеров по данным ЕЭК Plastinfo - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mplast.by/novosti/2015-08-11-statistika-mirovogo-proizvodstva-i-potrebleniya-polimerov-po-dannyim-eek/>
31. Портал химфака МГУ Plastinfo - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru>
32. Справочник химика - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chem21.info/page/177064208228056120060009051201208188104061113198/>
33. Химический портал ChemPort.Ru - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.chemport.ru

Глава 1 Общие проблемы полимерной науки и технологии

1.1 Основная задача науки о полимерах и пути ее решения

Основной задачей науки о полимерах и технологии является получение материалов с заранее заданными свойствами.

Решение этой задачи возможно при решении следующих проблем:

- Получение (синтез) собственно полимера, выполняющего роль матрицы, с высокими физико-механическими свойствами.
- Разработка целевых добавок: наполнителей, пластификаторов, структурирующих агентов, красителей, модификаторов, технологических добавок и т.д.
- Старение и стабилизация полимеров и защита их от горения.
- Разработка оптимальной технологии производства самого полимерного материала (ПМ) и изделий из него.
- Определение перспективных областей применения полимерного материала.
- Разработка и применение полимеров медицинского назначения.
- Разработка и применение так называемых функциональных полимеров.
- Исследования биополимеров и биоразлагаемых полимеров и определение перспективных областей применения.
- Использование информационных технологий, нанотехнологий и биотехнологий при разработке ПМ и производстве изделий из них.
- Экологические проблемы производства и применения полимеров.

В современной науке о полимерах продолжает существовать ключевая проблема: взаимосвязь структуры полимера и его свойств. Изучению связи технологических свойств полимерных материалов с их химическим строением, ММР, структурой и другими фундаментальными свойствами посвящена обширная периодическая и монографическая литература. Связь названных свойств с основными характеристиками полимеров на качественном уровне изучена достаточно хорошо. Однако теоретические количественные соотношения, с помощью которых по параметрам химического строения, молекулярно-массовым характеристикам и другим параметрам можно было бы с достаточной для инженерной практики точностью рассчитывать технологические свойства, до сих пор отсутствуют.

Отсутствие общей количественной теории прогнозирования технологических свойств полимерных материалов отрицательно сказывается на формировании строгих и обоснованных технических требований к сырью для получения различных изделий, затрудняет математическое моделирование процессов синтеза и переработки полимерных материалов, и вынуждает, естественно, затрачивать время и средства на изучение полного комплекса технологических свойств материалов в зависимости от основных характеристик

и технологических параметров переработки во всем возможном интервале их изменения. Без такой предварительной работы нельзя дать путевку в жизнь новым полимерным материалам и композициям на их основе, создать близкий к оптимальному марочный ассортимент полимерных материалов.

Применение целевых добавок в ПМ позволяет придать материалам новые свойства. Например, применение различных видов высокодисперсного технического углерода (саж) позволяет увеличить прочность и износостойкость резин в несколько раз. Применяемые добавки позволяют регулировать множество других физико-механических свойств – морозостойкость, электропроводность и т.д.

Новые возможности в этом направлении открывает использование информационных технологий (см. гл. 6).

Важнейшей задачей полимерной науки является разработка способов защиты полимеров от термоокислительного старения и горения. В настоящее время разработано множество высокоэффективных физических и химических противостарителей. Применение противостарителей, по существу, аналогично увеличению выпуска полимеров в несколько раз (так как срок службы полимерных изделий может увеличиваться в несколько раз).

Прогресс полимерной промышленности связан с созданием новых технологий и разработки нового производительного оборудования, применения компьютерных средств, автоматизации технологических процессов и управления производством.

Существенное усложнение современных материалов требует использования системного подхода. Большое разнообразие эксплуатационных сред, широкий диапазон температурных и механических воздействий на полимерные материалы и связанное с этим большое разнообразие технических материалов требует общего концептуального подхода также к проблеме разработки новых эффективных материалов, описания их эксплуатационного поведения и оценке работоспособности.

При реализации научного направления, излагаемого в работе, была разработана концепция системной технологии эластомерных материалов. Системная технология эластомерных материалов использует формализованные методы системного подхода к описанию и разработке материалов как систем, сочетание принципов теории систем и неравновесной термодинамики, особенно термодинамики открытых систем, методы кинетики нелинейных процессов и синергетики, с современными математическими и компьютерными методами обработки информации. Основные положения системной технологии впервые изложены в работах [1-3, 5-6].

Системная технология является дополнительным методологическим подходом к физико-химическим исследованиям. Стратегия разработок на основе взаимодополняющих подходов представляется наиболее эффективной. В значительной степени это будет определяться и теоретической разработкой системной технологии как научного направления.

На рисунке 1.1 показана взаимосвязь основных проблем материаловедения и выбора полимерного технического материала (ТМ) для изделия.

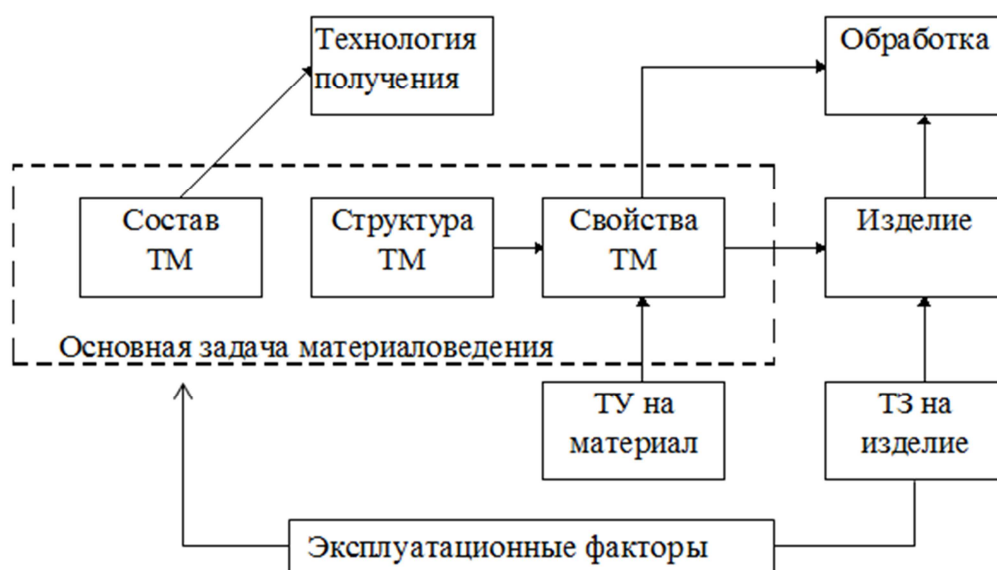


Рисунок 1.1 – Взаимосвязь основных проблем материаловедения и выбора полимерного технического материала (ТМ) для изделия

Системное рассмотрение резиновых смесей как многокомпонентных систем проведено в [2,8]. Каждый из ингредиентов выполняет определенную функцию на стадиях переработки, вулканизации и эксплуатации резиновых изделий.

Одним из методов системного подхода в технике является функционально-физический анализ, при котором многокомпонентный материал рассматривается как техническая система, осуществляющая операции преобразования некоторых входных воздействий в выходные [8]. При этом основное внимание уделяется не материальной структуре объекта, а функциональным преобразованиям потоков вещества и энергии. Формализованное описание позволяет строить потоковые функциональные структуры на базе обобщенных физико-химических операций преобразования, что позволяет в целостном и взаимосвязанном виде представить организацию энергетических и материальных потоков и более целенаправленно создавать новые эластомерные материалы с использованием разнообразных физико-химических эффектов. Важным научным направлением является системная динамика, исследующая поведение систем во времени и в зависимости от структуры элементов системы и взаимодействия между ними, в том числе причинно-следственных связей, петель обратных связей, задержек реакции, влияния среды и других.

В основе системного подхода лежит представление рассматриваемого объекта в виде системы, т.е. целостного множества взаимосвязанных элементов

любой природы. Главным критерием, устанавливающим необходимость данного элемента в системе, является его участие в процессе функционирования системы, приводящее к получению заданного результата. Системный подход допускает функционально обоснованное расчленение любой системы на подсистемы, объем и количество которых определяются составом системы и масштабом рассмотрения. Можно добавить, что один и тот же объект можно представить в качестве разных систем, при этом число способов системного представления объекта не имеет ограничений.

С позиций системного подхода многокомпонентный полимерный материал, в частности, эластомерный материал (резина) может быть рассмотрена как система взаимодействующих компонентов. Системное рассмотрение резиновых смесей проведено в [2].

В современных полимерных материалах используется большое количество ингредиентов. Так, в рецептурах резин используется более тысячи разнообразных ингредиентов различного функционального назначения. При этом происходит непрерывное обновление рецептуры резин и синтез ежегодно порядка 100000 новых соединений, потенциально пригодных в качестве компонентов резин. В тоже время лишь небольшое количество этих соединений внедряется в рецептуры. С другой стороны, в результате унификации и стремления упростить технологический процесс из действующих рецептур выводится ежегодно 15-20 соединений. Как следствие, происходит обеднение рецептурного разнообразия.

1.2 Взаимосвязь науки о полимерах (химии и физики полимеров) и технологии

Основными проблемами химии и физики полимеров являются проблемы строения и физических свойств макромолекул и структуры полимеров, термодинамики последних и их растворов, статистической физики макромолекул и полимерных сеток, релаксационных явлений (механическая, электрическая и магнитная релаксация). Рассматриваются такие состояния полимера, как высокоэластическое, ориентированное и жидкокристаллическое, а также математическое описание теории процессов и явлений, свойственных полимерным системам. Важной проблемой является установление связи между строением макромолекул и свойствами самого полимера.

Весьма важные соображения о развитии полимерной науки высказаны в работах Бартенева Г. М., Френкеля С.Я. [4-5].

Основная задача технологии полимеров состоит в получении «материалов с заранее заданными свойствами». Сформулированная основная задача материаловедения реализуется посредством химической или физической технологии, которые опять-таки никоим образом не сводимы к химии или физике. Можно представить этот тезис следующей схемой:

На первом этапе формулируется общая задача о желаемой структуре – а через нее свойствах – материала, который надо получить, на втором – какими методами технологии (которая зачастую может обернуться «антитехнологией», особенно в случае полимеров – см. [5]) задача решается, причем технология, разумеется, требует знания физики и химии, а на третьем этапе результаты предыдущих этапов подвергаются проверке физическими и химическими методами, и уже после этого наступает этап использования – либо для научных, либо для технических целей.

Таким образом, хотя нельзя сводить физические (или химические) проблемы к материаловедческим и технологическим, но не менее ошибочно отрывать материаловедение и технологию от физики и химии.

Что же до химии высокомолекулярных соединений, то она на протяжении ряда десятилетий «догоняла» технологию, и в еще большей мере отставала от технологии и химии физика полимеров. Поначалу область ее интересов определялась пресловутым использованием полимеров в качестве «заменителей» – в первую очередь, натурального каучука, а развитие теории каучукоподобной эластичности по необходимости породило физику макромолекул, или молекулярную физику полимеров. Лишь сравнительно недавно восстановилась нормальная последовательность, когда технологии стали основываться на химии и физике полимеров, причем этот процесс перестройки продолжается и по настоящее время.

Задачи физики полимеров сводятся не только к изучению их структуры и свойств. Под свойствами чаще всего понимают механические: это все та же дань представлению о полимерах как «универсальных заменителях», используемых, прежде всего, в качестве простых и композиционных пластиков (т.е. конструкционных или даже строительных материалов), каучуков или синтетических волокон. Иными словами, корреляции «структура – свойства» возвращают к материаловедению и, по существу, обрываются на нем.

Физика полимеров определяется как физика реальных систем или тел, состоящих из макромолекул или включающих последние (растворы, композиции). Физика полимеров (как и другие разделы науки «Физика») включает такие разделы, как термодинамика, кинетика, статистическая физика, электродинамика и т.п. Иными словами, задачи ее выходят далеко за пределы механики или материаловедения.

Но если вернуться к истории вопроса, то именно потому, что 40-50 лет тому назад наиболее изучаемым явлением в полимерах была каучукоподобная эластичность (высокоэластичность), из-за которой механические и кинетические характеристики полимеров при разных способах воздействия на них довольно причудливым образом сочетали в себе черты газов, жидкостей и твердых тел, «стартовой площадкой» для современной физики полимеров явились молекулярная физика, физическая кинетика и физика твердого тела в

той ее части, которая связана с механическими свойствами. Именно эти разделы физики полимеров в настоящее время наиболее развиты (количественно и качественно), и именно на них основываются сегодняшние технологии переработки полимеров в изделия, хотя, как указывалось выше, вовсе не это является основной задачей физики полимеров.

Меньше обсуждаются такие проблемы завтрашнего дня, как создание полимерных квазиодномерных металлов, т.е. проводников и даже – в более отдаленном будущем – сверхпроводников (к слову, низкотемпературный полимерный сверхпроводник уже известен: это полимер общей формулы (SN)*), генераторов и преобразователей энергии и т.д. Некоторые такие возможности обсуждаются в [5].

Характерным примером технологии, в которой используются физико-химические эффекты, является технология получения шелковых волокон. Она была известна еще в древнем Китае, где натуральный шелк получали искусственным образом. Суть «процесса» сводилась к следующему. Из гусениц-шелкопрядов выдавливали секрет их желез, состоящий из смеси двух протеинов (белков) – фиброина и серицина. Эту жидкость, представляющую собой очень концентрированный (30%), но маловязкий водный раствор, заливали в некий сосуд (обычно скорлупу ореха), потом бамбуковой палочкой вытягивали струю раствора: при этом растяжении происходил очень своеобразный фазовый переход, в результате которого вязкость струи увеличивалась настолько, что ею удавалось вытянуть из сосуда все содержимое. Разумеется, работнику для этого приходилось бежать, причем на довольно большую дистанцию, ибо струя была очень тонкая – порядка десятков микрометров. Наряду с подскоком вязкости в этом «процессе» из струи практически вся вода выжималась, и струя, таким образом, превращалась в волокно, почти неотличимое от тех волокон, которые получали обычным способом: при разматывании коконов шелкопряда.

Обо всем этом в Европе до сравнительно недавнего времени ничего не было известно, но еще в XVII в. Гук, а веком позже Бюффон, а также Реомюр, наблюдавшие за пауками и шелкопрядами, высказали предположение, что если каким-либо образом удастся отыскать «клейкую жидкость», подобную той, из которой образуется паутина, то из этой жидкости можно будет изготовить паутиноподобные нити. Клейкая жидкость нашлась только в прошлом веке — это была нитроцеллюлоза, которую тогда не называли «полимером», ибо само это понятие пришло позже (хотя считается, что впервые ввел его Берцелиус). Шардонне на оборудовании, в принципе очень похожем на современное, впервые получил искусственные волокна, отличающиеся по структуре от существующих в природе. С этого времени (т.е. примерно 100 лет тому назад) и возникла технология полимеров в истинном значении этих слов – т.е. машинная технология.

Джоуль интересовался другим натуральным полимером – каучуком, подобие технологии переработки которого тоже уже существовало. Именно

Джоуль тщательно исследовал замеченный еще в 1805 г. Гафом фундаментальный факт, что каучук при растяжении нагревается, т. е. ведет себя подобно сжимаемому газу, но с переменной знака деформации. При желании можно считать, что с этих опытов началась теория каучукоподобной эластичности, хотя в действительности она была разработана лишь в 30-е гг. нашего века такими основателями современной физики полимеров, как Марк, Гут, Кун, Кобеко, Я. Френкель и Бреслер, и развита в 40-50-е гг. Флори и Волькенштейном.

В первой трети XX в. – хотя по-прежнему вокруг природы полимеров (макромолекулы или коллоиды?) велись ожесточенные дискуссии – ассортимент материалов для синтетических волокон пополняется другими эфирами целлюлозы, а также полиамидами, возникает уже реальная промышленность синтетических волокон и синтетических каучуков. В последнем случае решающая роль принадлежит отечественным химикам – Ипатьеву и Лебедеву, который не только впервые синтезировал полибутadiensовый каучук, но и впервые предложил для укрепления каучука при превращении его в резину использовать в качестве наполнителя сажу. Это было фундаментальным физическим открытием.

Одновременно начинается своего рода «пластмассовый бум»: вначале пластмассы применяют в качестве заменителей фарфора или таких материалов, идущих на украшения, как янтарь, кораллы, перламутр и т.п., а потом обнаруживается, что пластмассы можно использовать и для облегчения различных конструкций или сооружений. Особенно эта тенденция усиливается, когда – следуя Лебедеву, но (как это часто бывает) не ссылаясь на него – переходят к усиленным, т. е. сначала наполненным, а потом и армированным полимерам. В тот же период начинают получать и «небыющие» органические стекла, что привлекает пристальное внимание, не ослабевшее и по сей день, – уже физиков – к проблеме стеклования. В связи с этой проблемой для раннего периода физика полимеров уместно перечислить те же фамилии, что и в связи с развитием теории каучукоподобной эластичности. Много внесли в эту проблему и работы школы Каргина.

Не обсуждая более подробно этот вопрос и ограничиваясь только материаловедческими аспектами, можно констатировать тенденцию к переходу на следующий виток развития, когда уже полимеры пытаются заменить минералами. Разумеется, эта замена целесообразна только тогда, когда плотность не имеет большого значения. В равной мере, идея состоит не в том, чтобы сэкономить полимеры, которые, в связи с энергетическим кризисом, оказались не такими уж дешевыми (напомним, что большинство синтетических полимеров получают из нефти или природного газа), а чтобы существенно усовершенствовать технологию переработки.

Типичным примером является принадлежащая Ениколопову идея так называемых норпластов (неорганически-органических пластиков). Её суть в том, что на минеральных частицах наращивается в результате химической

реакции относительно тонкий слой полимера (общая его доля в конечной композиции может составлять лишь 10 %, так что уместно говорить о минерале, модифицированном полимером, а не о наполненном полимере).

Выше температуры плавления или размягчения полимера такие составные частицы проявляют реологические свойства почти чистых расплавов полимеров, что неизмеримо облегчает и упрощает технологию и снижает энергетические (а значит и экономические) затраты, поскольку теперь удастся получать напоминающие бетон строительные или конструкционные материалы теми же способами, что изделия из термопластов, т.е. литьем, прессованием и т.п.

Но все это сегодняшние или легко планируемые проблемы, причем не физики, а материаловедения. Характерно, что научные центры японских университетов и фирм в настоящее время принимают во внимание лишь три «градации» полимеров. Первая – это полимеры, годичное производство которых ограничивается сотнями граммов, вторая – килограммами и третья – до тонны или нескольких тонн. Все так называемые крупнотоннажные полимеры, области применения которых твердо установлены, отданы «на откуп» технологам, ибо считается, что научные проблемы для них решены. Можно предполагать, что полимеры первой градации связаны с проблемами биологии, микроэлектроники и кибернетики, второй – с собственно энергетическими проблемами (полимерные металлы, генераторы и преобразователи энергии) и разработкой запоминающих или воспроизводящих информацию систем, а третьи – с биотехнологией, экологией или весьма специальными техническими проблемами, где снова доминируют не статические свойства, а превращения.

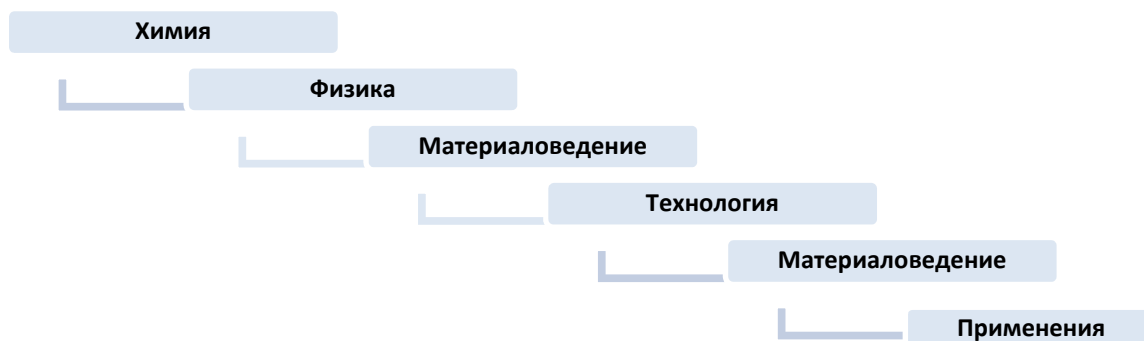
Следуя Де Женну, можно установить три этапа в развитии физики полимеров:

- период «начального накопления», когда технологию тормозило отсутствие ясности в вопросах каучукоподобного состояния и стеклования, без решения которых невозможно было разобраться в механических свойствах;
- период бурного развития молекулярной физики полимеров, причем самым важным результатом этого периода было доказательство принципиально различных физических свойств гибкоцепных и жесткоцепных полимеров и открытие жидкокристаллического состояния полимеров;
- современный период, когда появились новые методы исследования (рассеяние тепловых нейтронов, позволяющее «видеть» макромолекулы или более сложные системы в окружении себе подобных, неупругое рассеяние лазерного света и оптическое гетеродинамирование, позволяющие наблюдать макромолекулы и полимерные системы в динамике, т.е. следить именно за процессами и явлениями) и были развиты новые теоретические подходы, облегченные использованием ЭВМ. В современный период обнаружились многие черты сходства процессов в полимерных системах с фазовыми переходами второго рода, что и послужило толчком к применению принципов

скейлинга в физике полимеров и информационного подхода к самой технологии).

Поскольку информация закладывается в макромолекулы на стадии их синтеза, это соотношение показывает, что химия полимеров может, в принципе, обеспечить развитие «безэнергетических» технологий, напоминающих процессы, происходящие в биологических системах.

Из этого следует, по существу, нормальная последовательность:



Успехи физики и химии полимеров сулят в обозримом будущем развитие принципиально новых технологий и возникновение совершенно новых областей применений, где полимеры уже не будут только конструкционными или строительными материалами или составными элементами существующих технологий (ионообменные смолы, мембраны и т. п.), а станут неотъемлемыми компонентами новых энергетических устройств, кибернетических схем, биотехнологических линий, объектами использования в медицине («активные протезы») и т.д.

Новое всегда рождается в борьбе со старым; история науки и техники дает много примеров «технологической инерции», тормозившей развитие как науки, так и самой технологии или техники, достаточно напомнить, что в 30-е гг. занятия ядерной физикой, по меньшей мере, не поощрялись, как «технически бесперспективные», а занятия жидкими кристаллами считались формой «физического снобизма» – в то время как сегодня трудно назвать области так называемой новой техники, где жидкие кристаллы бы не применялись. Поэтому следует с большой осмотрительностью относиться к тем новым направлениям химии и физики полимеров, которые не приносят сиюминутных результатов [4].

Так стало весьма востребованным в самых разных применениях – от медицины до нефтедобычи – такое направление как полимерные гели [7].

1.3 Полимеры и нанотехнологии

Наиболее ударные направления физики и химии XX века лежали в области меньше нанометра: структура атома, структура ядра, различные атомные и ядерные процессы и так далее. Это было ударное направление науки

XX века. Интервал от 1 нанометра до 400 нанометров фактически оставался неисследованным. Вместе с тем наиболее интересные свойства материалов, (при этом речь не идет о монокристаллах) обусловлены структурой материи на этих масштабах.

Нано структуры в полимерных материалах весьма распространены. Это прежде всего различные наполнители с частицами наноразмера – техуглерод, оксид кремния, оксид цинка и др. Находят применение фуллерены, нанотрубки, графен и другие наночастицы [8 – 12].

По мнению академика А.Хохлова интересные наноструктуры наблюдаются в блок-сополимерах. Существует явление микрофазного расслоения в блоксополимерах. Что такое блоксополимер? Сначала у вас есть цепь одного сорта, потом она оказывается ковалентно пришита к цепи другого сорта. Например, полистирол – ковалентная связь – и цепочка из полибутадиена. Один полимер стеклующийся, другой – эластомер. Если у вас есть расплав таких макромолекул, звено стирола и звено бутадиена отталкиваются друг от друга. Если бы ковалентной связи не было, возникло бы фазовое расслоение: полистирол ушел бы в одну часть сосуда, полибутадиен — в другую. Поскольку есть ковалентная связь, тенденция к расслоению возникает естественным образом, но оно не может пойти до конца, и возникает микрофазно расслоенная структура, то есть наноструктура [12].

Проблемам нанотехнологий в полимерах посвящена многочисленная литература, в т.ч. учебные пособия и публикации [8-11].

1.4 Жидкокристаллические полимеры

Среди различных направлений в науке о полимерах, пожалуй, ни одно не развивалось так быстро и стремительно, как связанное с дизайном, синтезом и изучением жидкокристаллических полимерных систем.

Это направление особенно интенсивно развивается на каф. ВМС МГУ им. М.В. Ломоносова (работы под рук. В.П. Шibaева [16-17]). Особенно интересным и наглядным представляется материал, представленный А.Б.Бобровским [16]. Жидкокристаллические (ЖК) полимеры – это высокомолекулярные соединения, способные при определенных условиях (температуре, давлении, концентрации в растворе) переходить в ЖК-состояние. Последнее представляет собой равновесное фазовое состояние, занимающее промежуточное положение между аморфным и кристаллическим, поэтому его так же часто называют мезоморфным или мезофазой. Мезофаза характеризуется наличием ориентационного порядка в расположении макромолекул (или их фрагментов) и анизотропией физических свойств при отсутствии внешних воздействий. ЖК-фаза образуется самопроизвольно, тогда как сам ориентационный порядок в полимере может быть легко «наведен» принудительно – путем простого растяжения образца за счет высокой анизодиаметрии (асимметрии) макромолекул. Если ЖК-полимеры переходят в

мезофазу в результате термического воздействия (нагревания или охлаждения), их называют термотропными, а если при растворении в определенных растворителях, то лиотропными.

От подвижных гибкоцепных соединений, как уже говорилось, ожидать образования ЖК-фазы трудно. Зато макромолекулы жесткоцепных полимеров можно изобразить в виде цепочки длинных жестких стержней и в определенном смысле рассматривать как мезогены. Однако большинство таких жесткоцепных полимеров характеризуются высокими температурами плавления, близкими к температурам их химического разложения, что исключает формирование термотропной ЖК-фазы. Тем не менее, согласно теории, при их растворении в ряде растворителей в некотором концентрационном интервале может образовываться лиотропная ЖК-фаза.

Для получения термотропных ЖК-полимеров было найдено компромиссное решение, заключающееся в соединении и гибких, и жестких (мезогенных) фрагментов в одной макромолекуле. В зависимости от способа связи этих фрагментов образуются ЖК-полимеры либо линейного строения, когда мезогенные группы, моделирующие структуру низкомолекулярных жидких кристаллов, включены в основную цепь (*mainchain LC polymers*), либо разветвленного, когда эти группы химически связаны с основной цепью с помощью гибких, обычно алифатических, развязок (спейсеров). Такие ЖК-полимеры называют гребнеобразными (*combshaped* или *sidechain LC polymers*). Впрочем, гибкие развязки нужны и в линейных структурах – они понижают жесткость макромолекул за счет их своеобразного «разбавления», уменьшают температуры плавления полимеров, придавая жестким мезогенным группам достаточно высокую автономию, необходимую для их кооперативного взаимодействия с образованием мезофазы. Полимеры с мезогенами в основных цепях обычно используются для получения конструкционных материалов, а на основе гребнеобразных ЖК-полимеров изготавливают функциональные материалы.

1.5 Наука о полимерах и живая материя

Вероятно, самая впечатляющая новая область – молекулярная биология, которая в принципе сможет контролировать саму жизнь. Люди, работающие в этой области, шаг за шагом анализируют структуру и роль молекул первичных структур жизни – белков, ферментов, гормонов, нуклеиновых кислот, антител – и пытаются разгадать, как природа собрала эти молекулы и как они работают вместе. Как только человек научится уверенно синтезировать в лаборатории гигантские молекулы, подобные ферментам, медицина будет способна справиться со многими болезнями [3].

Сейчас особое значение приобретает задача предсказания структуры белков. Когда мы говорим о белках, о структурах белков, то речь идет о нескольких уровнях структуры белка. Первичная структура – это

последовательность мономерных блоков; вторичная структура – это куски структуры белка, реальной структуры белка, каким-то образом упакованные в пространстве в некие стандартные единицы. Это может быть спираль или кусок листа, и эти куски (кусочек спирали, кусочек листа или кусочек глобулы) могут каким-то образом сочетаться в пространстве. Это сочетание их в пространстве, реальная трехмерная структура уже называется третичной структурой.

Бывает еще четвертичная структура, когда несколько белковых молекул вместе переплетаются. Третичная и четвертичная структура – это реально то, что нам нужно. Мы задаем первичную структуру, мы ее не меняем, и это наше основное упрощение задачи, наша стартовая модель. Затем мы смотрим, во что эта первичная структура сворачивается в пространстве, чтобы обеспечить наибольшую устойчивость, или, как говорят физики, минимальную энергию.

Используются упрощенные модели, которые по счастливому стечению обстоятельств оказываются достаточно точными. И с помощью этих моделей можно рассчитывать энергию и прощупывать, какая из этих третичных и четвертичных структур будет обеспечивать максимальную устойчивость. Но задача эта комбинаторная и оказывается исключительно сложной, потому что у обычной белковой молекулы, состоящей из порядка 100 аминокислот, огромное число степеней свободы, просто колоссальное. Речь идет о сотнях степеней свободы, и обычные алгоритмы с этим не справляются или же справляются с огромным трудом.

Время от времени по всему миру организуется международный тест по предсказанию белковых структур. Тест достаточно суровый, и год от года видно, что есть определенный прогресс в решении этой задачи.

Но мы все еще очень далеки от того, чтобы рутинно уметь предсказывать структуру белка всего лишь по аминокислотной последовательности.

Если мы когда-нибудь научимся это делать с высокой точностью и быстро, то это позволит нам колоссально продвинуться в решении многих биологических и медицинских задач. Именно нарушение структуры белка часто приводит к болезням, к молекулярным болезням, таким как болезнь Альцгеймера и многие другие. Поняв структуру белка, мы можем понять, какое лекарство может лечить от той или иной болезни.

Экспериментальное решение структуры белков достаточно сложное, требует много времени, и если можно было бы его предварить теоретическим решением, то это бы значительно ускорило прогресс в этой области [18].

Синтез биополимеров

В сфере чистого синтеза уже сейчас в принципе можно изготовить в лаборатории съедобные полимеры. Но стоимость синтеза не даст им, к сожалению, конкурировать со съедобными природными белковыми продуктами. Пока что более значительны заслуги химии в деле упаковки и консервации продуктов, а также в синтезе приправ.

Удастся ли синтезировать когда-либо очень сложные вещества, например, кусок мяса? Ответить на этот вопрос нелегко, хотя бы потому, что молекулярный вес белков достигает нескольких миллионов. Но свойства молекулы зависят от ее структуры, от того, как скомпонованы друг с другом ее аминокислоты. Число возможных вариантов, в которых можно разместить 18 аминокислот, равно примерно шести квадриллионам (6000 000000 000 000), а число сочетаний 526 аминокислот вообще невероятно велико. Тем не менее, некоторые химики полагают, что синтез мяса или кожи удастся лет через двадцать или даже меньше [3]. Этот прогноз был сделан Г.Марком в 70-годах прошлого века, однако он пока до сих пор не реализован. Большие успехи достигнуты в получении искусственных продуктов, в т.ч. мяса из растительных белков и полисахаридов [19].

Исходным материалом для любой синтетической кожи, как и для любого другого белка, должна быть, несомненно, какая-то полиаминокислота; конечный же продукт синтеза произведет революцию в пластической хирургии. Заживление ран и ожогов чрезвычайно ускорится, болезненное приживление и снятие лоскутов собственной кожи будет упразднено. Проблема состоит, однако, и в том, чтобы сделать синтетическую кожу нетоксичной и неспособной вызвать реакцию отторжения. В этой области медицины большой опыт уже накоплен при конструировании пластиковых протезов различных частей тела.

1.6 Полимеры в медицине

Медицина все чаще использует полимеры для улучшения обмена веществ пациента. Целлофановые мембраны служат в аппаратах «искусственная почка» для фильтрации из крови продуктов распада, их осаждения и последующего удаления. Инженеры-медики надеются, что им удастся сделать искусственную почку, достаточно компактную, чтобы ввести ее в тело больного. Предвидят полную замену больного сердца на долгоживущее синтетическое, не вызывающее сворачивания крови и позволяющее периодически удалять жировые отложения или соединения кальция из крови с помощью полимерных сорбентов.

Наконец, сродство определенных полимеров, проявляемое ими по отношению к другим молекулам, может быть использовано для создания селективных агентов, способных нести специфические лекарства в определенные места организма без потери их в других органах. Это означало бы, что с побочным отравляющим действием медикаментов удалось бы покончить – такие исследования уже ведутся [3].

Исследователи экспериментируют с различными типами полимеров, нацеливаясь на применение их не только в промышленности, но и в медицине, биотехнологии, электронике и других областях.

Искусственная кожа, сделанная из силикона (который, к слову, тоже полимер), может стать будущим в отрасли борьбы со старением. Кремы на основе полимеров должны помочь в подтягивании кожи, а значит, прощайте, морщины и мешки под глазами. Кроме того, искусственная кожа должна помочь людям с заболеваниями кожи, например с экземой, а также может быть использована для защиты от солнца [4].

1.7 Полимерные материалы нового поколения

Одно из самых ярких направлений современной науки о полимерах – так называемые «умные полимеры» [4-8]. Следует упомянуть также проводящие полимеры [9].

Интересным примером является использование полимеров для развития голограмм. Ученые из Университета Пенсильвании создали голограмму на гибком полимерном материале, в который были включены золотые наностержни. Новое устройство может поддерживать несколько изображений вместо одного. Теперь можно записывать несколько голографических изображений и менять их, просто растягивая полимер.

Современное состояние техники требует не просто новых полимерных материалов, а полимерных материалов нового поколения. В этой связи директор ВИАМ, академик РАН Е. Каблов считает, что будущее за «экономикой знаний», а идеология потребления должна уйти в прошлое [20].

Он уточняет: «мы сформулировали основные принципы создания материалов. Не новых материалов, а материалов нового поколения. Это не игра слов» [20]. Принципиальное отличие заключается в том, что в основу разработки материалов нового поколения закладывается четыре принципа:

- глубокие фундаментальные и фундаментально-ориентированные исследования, выполняемые РАН, государственными научными центрами и исследовательскими университетами.

- «зеленые» технологии. Нельзя создавать материалы так, как это делалось в восьмидесятые годы. Мы нашу планету превращаем в свалку, используя полимерные композиционные материалы, которые в силу своего состава не разлагаются. Если мы не найдем технологии их переработки, мы завалим землю мусором.

- цифра. Цифровые технологии должны охватывать весь цикл, начиная с создания материала, его проектирования, эксплуатации до ремонта утилизации.

- принцип единства «материал – технология – конструкция».

Сейчас в мире идет необъявленная война. Но война не пушек и канонерок, идет война за знания и за доступ к технологиям. Есть три категории государств. Первая, элита, те, кто создает знания. Во главе этой группы США. Вторая – те, кто на основе новых знаний создают технологии для себя и для первой группы. Ну и третья – те, кто будет обеспечивать первые две группы

ресурсами: человеческими, сырьевыми, энергетическими. Нам надо решить, где мы. Понятно, что мы не хотим быть сырьевым придатком. Но, чтобы не попасть в это технологическое рабство, нам надо развивать науку, создавать технологии, внедрять их в производство.

Бывший Президент США Барак Обама в свое время официально провозгласил, что инструментом достижения глобального превосходства Соединенных Штатов в области технологий будет аддитивное производство. Фактически аддитивные технологии – это предвестник новой технологической революции. Шестой технологический уклад будет построен на аддитивных технологиях. Эти технологии дают преимущества в производительности в 30 раз, а также огромную экономию в энергозатратах, в использовании материала. И если упустить момент, как это было в случае с генетикой и кибернетикой, то тогда уже никогда не успеть «сесть в этот поезд», никогда не создать ни мощной оборонной промышленности, ни гражданского сектора.

Таким образом, круг актуальных и практически важных проблем, которые призваны решать полимерная наука и технология, чрезвычайно широк.

Библиографический список

1. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. - СПб.: Лань, 2014,. - 368 с.
2. Каблов, В.Ф. Разработка и исследование полимерных материалов с функционально-активными компонентами. / Каблов В.Ф. // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 13: межвуз. сб. науч. ст. ВолгГТУ. – Волгоград. - 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). - № 3 (198). - С. 7-28.
3. Марк, Ф. О полимерах — примерно до 2000 года / Ф. Марк // Химия и жизнь. – 1974. - №1. - с.25-28.
4. Бартенев, Г. М. Физика полимеров / Г. М. Бартенев, С.Я. Френкель Под ред. д-ра физ.-мат. наук А. М. Ельяшевича. — Л.: Химия, 1990,. - 432 с.
5. Френкель, С.Я. Полимеры. Проблемы, Перспективы, Прогнозы. Физика сегодня и завтра. /С.Я. Френкель. - М.: Наука, 1975, 1973,. - с.176-270
6. Кларк, А. Черты будущего./А. Кларк. - М.: «Мысль», 1965.
7. Хохлов, Р.А. Восприимчивые гели / Р.А. Хохлов // Соросовский образовательный журнал. – 1988. - №11. - с.138-142.
8. Нано-микрорегетерогенные эластомерные материалы [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.П. Спиридонова, А.Ф. Пучков, В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, С.В. Лапин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Вып. 2. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волгоград, 2015. - 76 с.
9. Каблов, В.Ф. Введение в наноматериалы и нанотехнологии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.Ф. Каблов, М.П. Спиридонова, О.М.

Новопольцева // ВПИ (филиал) ВолгГТУ Учебные пособия : сб. Вып. 5. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волгоград, 2015. - 92 с.

10. Уткина, Е.Е. Получение наноматериалов методом золь-гель технологии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Е.Е. Уткина, В.Ф. Каблов // - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волгоград, 2015. - 91 с.

11. Новаков, И.А. Микро- и наноструктура и свойства эластомерных материалов. Учеб. пособие (гриф). Допущено УМО по образованию химической технологии и биотехнологии / И.А. Новаков, В.Ф. Каблов, И.П. Петрюк //; ВолгГТУ.– Волгоград, 2012.– 119 с.

12. Хохлов, А. Полимеры и нанотехнологии. Видео /А.Хохлов. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://postnauka.ru/video/36492>

13. Портал химфака МГУ - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/shibajev-nauchpop/shibajev-priroda-2012-6.pdf>

14. Шибаев, В.П. Полимерные кентавры./ В.П. Шибаев // Природа. – 2012. - №6. - с.12-24.

15. Шибаев В.П. Жидкокристаллические полимеры / В.П. Шибаев - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/341.html>

16. Бобровский, А.Б. Жидкие кристаллы и ЖК-полимеры полимеры - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://polit.ru/article/2010/12/10/bobrovsky/>

17. Михайлин, Ю.А. Жидкокристаллические полимеры. Полимерные материалы/ Ю.А. Михайлин - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.polymerbranch.com/2050e03ca119580f74cca14cc6e97462/8e75bee4356c67018c1b6283da1bffc7/magazineclause.pdf>

18. Оганов, А. Полимеры и биополимеры/А.Оганов - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://postnauka.ru/video/38347>

19. Мясо из нефти или как накормить 2 миллиарда человек - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://vseonefti.ru/etc/myaso-iz-nefti.html>

20. Ульянов, Н. Не попасть в технологическое рабство/ Н.Ульянов. //Эксперт. - 12-18 июня 2017. - №24 (1033).

Глава 2 Синтез полимеров

2.1 Основные вопросы синтеза полимеров

Синтез макромолекул и химические реакции в полимерах – традиционная область исследований в химии высокомолекулярных соединений. Так, область ионной и ионно-координационной полимеризации вошла в новый этап своего развития, когда богатейший арсенал структурных представлений и механизмов стал реально использоваться в современной макромолекулярной инженерии.

Синтез полимеров со строго заданными молекулярными характеристиками, реакционноспособных и функциональных полимеров, блок- и привитых сополимеров, соединяющих в себе существенно разные синтетические и природные макромолекулярные фрагменты – вот далеко не полный перечень возможностей, доступных методам ионной и ионно-координационной полимеризации и обогативших препаративную полимерную химию. Развитие этой области принципиально важно для разработки новых полимеров и их композиций, создания материалов и изделий биомедицинского назначения. К актуальным задачам здесь относят исследование механизмов действия новых катализаторов, например редкоземельных элементов [1].

Следует отметить определяющее влияние структуры макромолекул на свойства полимера.

По мнению профессора Бруклинского политехнического института Г. Ф.Марка, три кита, на которых держится и будет держаться химия и технология высокомолекулярных соединений, – это производство мономеров, поиски новых реакций получения полимеров и превращение полимеров в готовые изделия [2].

Множество простых и дешевых веществ можно использовать для синтеза полимеров, проблема лишь в том, с какой скоростью они полимеризуются. Время полимеризации может быть уменьшено еще в сотни раз, если увеличить чистоту мономеров, повысить их реакционную способность, подобрать эффективные инициаторы полимеризации, вести реакцию в более благоприятных условиях. В лабораториях уже изучают такие процессы, когда полимерную нить или пленку вытягивают прямо из мономерной массы со скоростью до 5000–6000 метров в минуту при обычной температуре.

В начале 20 века Иван Лаврентьевич Кондаков – ученик А.М. Бутлерова – разработал способ полимеризации 2,3-диметилбутадиена, а в 1912 г. издал первую в истории химии и технологии синтетического каучука (СК) монографию «СК, его гомологи и аналоги». В то же время И.И.Остромысленский исследовал возможность получения СК из этанола. В 1912г. он получил патенты на способ получения полимеров на основе виниловых соединений, а в следующем году опубликовал книгу «Каучук и его гомологи».

Лео Бакеланд создал из двух обычных химических веществ – фенола и

формальдегида – смолу (позднее в честь его названную бакелитом), способную формоваться в твёрдое негорючее изделие.

Академик Сергей Владимирович Лебедев (1874-1934) в 1910г. впервые в мире получил образец синтетического дивинилового (бутадиенового) каучука. Исследования, проведённые С.В. Лебедевым, легли в основу современных методов получения бутилкаучука и полиизобутилена.

В 1931 г. на опытном заводе в Ленинграде был получен первый блок СК весом 260 кг, а в 1932 г. создано первое промышленное производство СК, в основу которого положен способ, разработанный С.В. Лебедевым и его школой.

В 1907-1914 гг. профессор Г.С. Петров положил начало производству синтетических твёрдых материалов на основе конденсации фенола с альдегидами. Именно Петрову принадлежит честь именоваться изобретателем первой русской пластмассы. Метод русских химиков, в отличие от метода Бакеланда, заключался в двухфазной конденсации. На первой стадии происходила конденсация 2-х молей фенола с 1-м молем формальдегида в присутствии значительного количества «контакта Петрова», т.е. нефтяных сульфокислот. Именно в этих условиях получался термопластичный новолачный олигомер, после обезвоживания которого в присутствии избытка формальдегида и «контакта» на второй стадии образовывался термореактивный резольный олигомер. С 1914 года в г.Орехово-Зуево началось производство фенолформальдегидной смолы под названием «карболит». Это же название имел и завод. Был получен пуд карболита, что означало начало производства синтетических смол в России.

В становлении химии и химической технологии в России и в мире в целом неocenим вклад учёных и технологов, работавших в Казани. Ещё в 1890 году там было открыто Казанское промышленное училище. В Казани работали А.М. Бутлеров, Б.А. Арбузов, С.В. Лебедев, В.С. Абрамов, П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович и многие другие. Имена этих замечательных учёных можно найти на обложках большого количества монографий, учебников по химии и технологии пластмасс и эластомеров.

В 1930-1934 гг. академик Н. Н. Семёнов впервые сформулировал теорию разветвлённых цепных реакций: о реакционной способности свободных атомов и радикалов, малой энергии активации этих реакций, о лавинообразном наращивании числа свободных валентностей, об обрыве цепи на стенках и в объёме сосудов, о возможности вырожденных разветвлений и др.

Представления Н.Н. Семёнова были перенесены на реакции полимеризации ненасыщенных соединений в растворах. Эти эксперименты были сделаны С.С. Медведевым. Он доказал, что полимеризация – цепной процесс, заложил основы теории полимеризации и способствовал разработке методов синтеза многих полимеров. В частности, в его работах была доказана свободно-радикальная природа активных центров реакций при инициировании полимеризации перекисями и сформулировано понятие «передача цепи».

В 30-е годы развивается получение полимеров методом полимеризации: полистирол, ПВХ, полиметилметакрилат и другие.

1939 год принёс химии полимеризационных процессов важное открытие: академиком Б. А. Долгопловым обнаружено явление окислительно-восстановительного инициирования радикальных процессов. На этой основе им были созданы системы, способные инициировать свободнорадикальную полимеризацию при -50°C , и разработана технология синтеза каучуков методом эмульсионной полимеризации.

В 40-е годы 20 века создаётся промышленное производство таких полимеров, как кремнийорганические, полиуретановые и полиамидные. В создании элементарных полимеров пальма первенства принадлежит академику К. А. Андрианову. В 1937 году он описал синтез полиорганосилоксана.

В 1940 году было начато производство полиэтилена – одного из распространённых в настоящее время полимеров.

Фундаментальное значение для развития теории и технологии поликонденсации имели работы американского химика Уоллеса Хьюма Карозерса. В 1929-1936 годах им был разработан метод получения найлона-66, дано обоснование равновесной поликонденсации, введены понятия функциональности мономера, линейной и трёхмерной поликонденсации.

С начала 40-х годов 20 века исследования поликонденсационных полимеров переместился из США в СССР, под руководством В. А. Коршака были установлены закономерности реакций поликонденсации, открыты неравновесные процессы поликонденсации и полициклизации. Под руководством Коршака разработаны технологии производства волокон анид и лавсан.

Большое число технологий поликонденсационных полимеров: полиуретанов, ароматических полиамидов, ароматических полиэфиров самого различного строения были разработаны во Всесоюзном НИИ синтетических смол (г. Владимир).

В настоящее время исследования поликонденсационных процессов ведутся во многих странах мира и направлены на синтез жидкокристаллических полимеров.

Освоение процессов быстрой полимеризации может привести и к другим важным достижениям в технике, например, к созданию красок, которые мгновенно высыхают при контакте с бумагой.

Изучение процессов сополимеризации открыло возможность для управляемого распределения индивидуальных мономерных звеньев в сложных полимерных цепях. Уже созданы синтетические сополимеры, обладающие не только отличными физическими свойствами – прочностью, эластичностью и устойчивостью к трению, но наделенные еще и великолепными качествами.

Одной из основных научных задач при синтезе полимеров является применение высокоэффективных катализаторов, в частности, катализаторов стереоспецифической полимеризации или ионно-координационной полимеризации.

Эпохальное событие в химии полимеризационных процессов произошло в 1954 г., когда Джулио Натта открыл каталитическую стереоспецифическую полимеризацию ненасыщенных углеводородов, установил типы стереорегулярности полимеров – синдиотактический и изотактический и осуществил синтез всех возможных структурных модификаций полипропилена. В 1957 году благодаря его исследованиям впервые получен в промышленности изотактический полипропилен.

Начиная с 60-х годов 20-го столетия каталитическая стереоспецифическая полимеризация становится одним из основных методов получения высококачественных карбоцепных полимеров самого различного назначения.

Эти открытия открыли новую эпоху в науке о полимерах и в промышленности ознаменовало открытие. К. Циглер в 1950-1952 гг. опубликовал метод синтеза высоко кристаллического полиэтилена, а Дж. Натта в 1954 г. предложил метод получения стереорегулярного полипропилена. За эти открытия К. Циглер и Дж. Натта были удостоены Нобелевской премии в 1964 г. Сегодня металлоорганические (металлоценовые) катализаторы – основа синтеза многих, в том числе крупнотоннажных, полимеров. Эти катализаторы называют катализаторами Циглера–Натта.

Аналогичные разработки, проводимые в СССР, позволили получить полиизопреновый каучук, близкий по свойствам к натуральному. Более того, уже в 60-е годы в г. Волжский был построен завод по производству стереорегулярного полиизопренового каучука (СКИ).

Большое значение имели работы по получению стереорегулярного полибутадиенового каучука (СКД). Первая отечественная технология синтеза стереорегулярного полибутадиена разработана под руководством академика Б.А. Долгоплюска.

В решение задачи создания резин нового поколения одно из ведущих мест должен занимать синтез новых марок эластомеров. Известно, что в структуре производства шин и РТИ доля каучуков составляет значительную часть -40-50% от общего объема потребляемых материалов.

2.2 Успехи синтеза и состояние промышленности синтетических каучуков

В Российской Федерации (РФ), как и во всем мире, промышленность синтетического каучука (СК) является одной из важнейших и сложнейших (наукоемких) завершающих стадий трансформации углеводородного сырья в высокотехнологическую продукцию широкого спектра применения для потребительского рынка. Уровни производства, потребления и ассортиментный

ряд каучуков являются индикаторами развития резиновой промышленности (т.е. шинной, РТИ и других изделий), а сравнительные сведения о текущих количествах и изменениях в динамике выпуска по СК в РФ, равно как и СК+НК в мире, пока имеют важное индикативное значение для оценки состояния всей экономики в государстве.

Спрос на СК в мире в период 2005-2015 гг. вырос почти на 35%, достигнув практически 16,7 млн.тонн, а суммарное потребление СК и НК составило около 27 млн.тонн, т.е. рост на 29 % (таблица 1).

Таблица 1 – Мировое производство и потребление каучуков, Кт

Наименование	Год						
	2009	2013	2014	2015	15/14, %	15/13, %	15/09, %
Натуральный каучук:							
Производство	9723	12281	12111	12267	101,3	99,9	126,2
Потребление	9280	11430	12134	12348	101,8	108,0	133,1
Синтетический каучук:							
Производство	11488	14199	14179	14435	101,8	101,7	125,6
Потребление	11288	14164	14270	14431	101,1	101,9	127,8
Синтетический и натуральный каучук:							
Производство	21211	26480	26290	26702	101,6	100,8	125,9
Потребление,	20568	25594	26404	26779	101,4	104,7	130,2
в т.ч. производство в РФ	1125	1446,2	1315,8	1404,8	106,8	97,1	124,9

В общем объеме мирового производства и потребления доля СК выросла за указанный период с 55,7 до 59,3 %. В 2015 году по сравнению с 2014 г. потребление каучуков увеличилось немного на 1,4 % (1,1 % за счет роста СК и 1,8 % НК). Необходимо отметить, что для производства шин в РФ каучука идет примерно до 73-75 %, в отличие от мирового, где это значение (без НК) сейчас чуть больше половины и, вероятно, сохранится на этом уровне, т.е. 51-53 %. Потребление синтетических каучуков в среднесрочной перспективе может увеличиться до 19,5-20 млн.тонн/год, и одновременно предполагается значительное повышение использования натурального каучука до 15,5-16,0 млн.тонн, т.е. суммарно прогнозируется рост еще на 26 % к 2020-2022 гг. При позитивном сценарии в РФ спрос также может повыситься на 200-250 тыс.тонн.

Цис-1,4-полиизопреновый каучук

Данный вид каучука является наиболее важным синтетическим каучуком общего назначения. Обычно его называют «синтетическим натуральным каучуком». Этот каучук является химическим аналогом натурального каучука и практически дублирует его поведение и свойства – химическая формула и структура одинакова с натуральным каучуком. Цис-1,4-полиизопрен производится полимеризацией изопрена. Впервые он был получен в 1954 году

при использовании катализатора Циглера-Натта, который представлял собой тетрахлорид титана в сочетании с триалкил алюминием.

Синтетический полиизопреновый каучук был промышленно представлен в 1960 году компанией «Shell Chemical Company» под названием «Shell Isoprene Rubber». Компания «Goodyear» начала промышленное производство этого каучука в 1962 под названием «Natsyn», а «Ameripol Inc.» в 1968 году под названием «Ameripol SN». В настоящее время цис-1,4-полиизопреновый каучук представлен 14 различными видами: общего назначения, легкой переработки, высокой чистоты, маслonaполненный и в латексной форме. С содержанием цис-1,4-полиизопрена более чем 90 %, каучук получают по методу растворной полимеризации при использовании координационных катализаторов. Цис-1,4-полиизопреновый каучук заданного молекулярного веса может быть также получен анионной полимеризацией.

Полибутадиен

Полибутадиен – продукт стереоспецифической растворной полимеризации бутадиена.

Микроструктура полибутадиенов оказывает решающее влияние на физико-механические свойства резин на их основе. В зависимости от порядка раскрытия двойных связей при полимеризации бутадиена возможно образование следующих типов звеньев (рисунок 2.1).

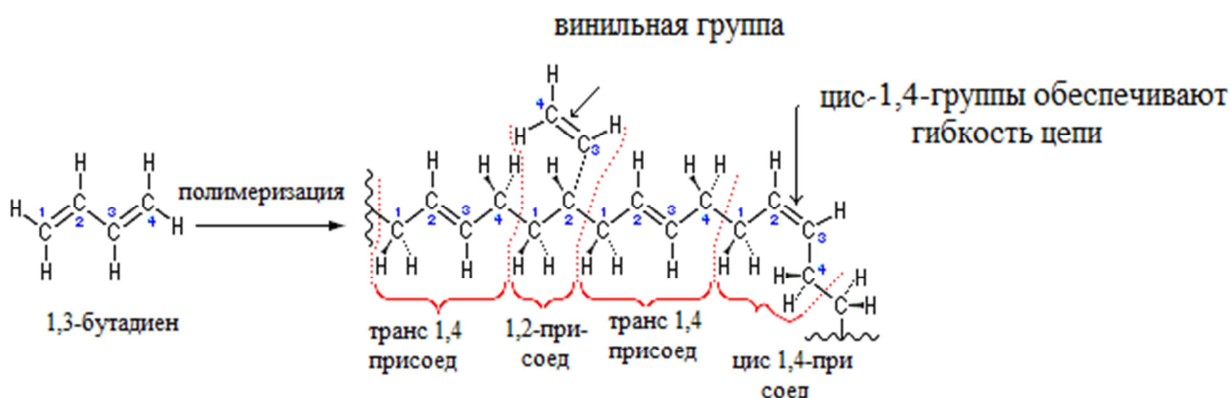


Рисунок 2.1 – Структура возможных изомерных звеньев бутадиена в полимерной цепи

Строение и состав звеньев в полимерной цепи (микроструктура) зависит от многих факторов, но определяющую роль играет катализатор. Условно полибутадиен можно разделить на бутадиен с высоким содержанием цис - (транс-)1,4- звеньев, бутадиен с преимущественным содержанием 1,2- (винильных) звеньев и бутадиен смешанной структуры, когда наличие какой-то одной формы не является преобладающим.

Благодаря работам академика С. В. Лебедева, 1,3-бутадиен явился первым мономером, на примере которого были изучены многие проблемы полимеризации, структуры и свойств полимеров, а также создано первое в мире промышленное производство СК. Этот доступный и дешевый мономер

сохраняет свое значение и в настоящее время. Помимо каучуков, синтезируемых с помощью щелочных металлов (СКВ, СКВ и СКБМ), на его основе получается большая группа нестереорегулярных сополимерных материалов (СКС, СКМС, СКН и др.), а также стереорегулярные эластомеры (СКД). Наиболее широкое распространение в настоящее время получил *цис*-1,4-полибутадиен (ЦПБ), промышленное производство которого организовано во многих странах мира. В последние годы вновь возник интерес и к полибутадиенам с повышенным содержанием 1,2-звеньев. Такие полимеры могут использоваться взамен СКВ, СКС и комбинаций последнего с ЦПБ.

Открытое Циглером и Натта явление стереоспецифического катализа позволило синтезировать высокомолекулярные полимеры моно- и диолефинов, отличающиеся исключительно высокой регулярностью построения цепи, в том числе все четыре стереорегулярных полибутадиена: изотактический и синдиотактический 1,2-полибутадиены, *транс*- и *цис*-1,4-полибутадиены.

Наибольшее внимание исследователей, работавших в области стереоспецифической полимеризации бутадиена, привлекали, естественно, катализаторы, способствующие синтезу *цис*-1,4-полибутадиена. Из всего многообразия каталитических систем, предложенных различными авторами для получения *цис*-1,4-полибутадиена, лишь катализаторы на основе титана, кобальта и никеля нашли практическое применение и привели к созданию промышленных производств этого каучука.

Стереоспецифичность титановых систем существенно зависит от природы галогена, связанного с атомом титана: в ряду $\text{TiCl}_4 - \text{TiBr}_4 - \text{TiI}_4$ содержание *цис*-1,4-звеньев в полибутадиенах возрастает от 60 до 90 %. Наличие атомов йода оказалось необходимым условием создания катализаторов на основе титана, направляющих процесс полимеризации бутадиена в сторону образования *цис*-1,4-звеньев. Йодсодержащие титановые катализаторы получают либо путем взаимодействия алкилалюминийгалогенидов с тетраиодидом или смешанными иодидхлоридами титана (TiI_2Cl_2 , TiI_2Cl_3), либо на основе тетрахлорида титана с добавкой молекулярного йода, йодида алюминия или алкилалюминиййодида.

Каталитические системы на основе соединений кобальта и алкилалюминийгалогенидов дают возможность получать полибутадиены, содержащие до 98 % *цис*-1,4-звеньев. Чаще всего используют растворимые в углеводородах комплексы хлорида кобальта с этанолом или пиридином, соли органических кислот и т. д.

Никелевые каталитические системы для получения *цис*-1,4-полибутадиена включают две группы катализаторов: на основе солей никеля и на основе π -аллильных комплексов никеля.

Представителем первой группы является каталитическая система, образующаяся путем взаимодействия нафтената или октоата никеля с триалкилалюминием и эфиром трехфтористого бора. Активность такого катализатора определяется в первую очередь соотношением его компонентов.

Образующийся полибутадиен содержит до 98 % цис-1,4-звеньев и имеет широкое молекулярно-массовое распределение (ММР). В присутствии такого катализатора выпускается каучук BR-01.

В последние годы был открыт новый класс органических производных переходных металлов – π -аллильные комплексы, в которых связь металл – углерод является многоцентровой и строение которых моделирует структуру концевой звена при полимеризации диенов. π -аллильные комплексы обладают каталитической активностью в ряде процессов органического синтеза, в том числе при стереоспецифической полимеризации диеновых углеводородов. В зависимости от природы применяемого переходного металла, атомов и групп, связанных с ним, π -аллильные комплексы могут инициировать полимеризацию бутадиена в сторону образования 1,2-, транс-1,4- или цис-1,4-звеньев.

В конце 70-х годов прошлого столетия в нашей стране появились новые каучуки общего назначения, получаемые полимеризацией в растворе в присутствии катализаторов на основе редкоземельных f -элементов подгруппы лантана. Они создавались, в первую очередь, как для замещения в ряде позиций импортного натурального каучука, так и для замены каучуков СКИ-3 и СКД, выпускаемых на традиционной «титановой» каталитической системе. В работе [19] представлено изучение свойств и систематизация общих особенностей и преимуществ «лантаноидных» эластомеров, резиновых смесей и вулканизатов на их основе для дальнейшего продвижения и повышения их конкурентоспособности на потребительском рынке.

Следует отметить работы по получению растворных бутадиенстирольных каучуков ДССК, представляющих собой новое поколение каучуков [1].

Появление на рынке полибутадиена с повышенным содержанием винильных звеньев в полимерной цепи, а также растворного статистического сополимера бутадиена со стиролом (р-БСК) содержащего 20-25 мас.% стирола и до 50 % 1,2- звеньев в бутадиеновой части объясняется в первую очередь возрастающими требованиями потребителей шин.

Это высокое сцепление с дорожными покрытиями, низкое сопротивление качению, малую изнашиваемость (высокую стабильность формы шины при длительном сроке эксплуатации) и, конечно, хорошее обеспечение комфортности при езде с высокой скоростью, как с точки зрения амортизационных свойств, так и низкого образования шума.

Большие возможности варьирования ММР и, следовательно, свойств БСК даёт способ растворной сополимеризации, протекающий по анионному механизму, чем используемый эмульсионный способ получения сополимеров.

Каучуки с новыми структурами цепи

Из-за высокого интереса к энергосберегающим технологиям, требований по соблюдению установленных государством нормативов, усилия разработчиков направлены на создание каучуков для шин, которые решали бы одновременно несколько противоречивых задач – низкое сопротивление

качению, высокую силу сцепления и повышенную износостойкость. Кроме того, при разработке новых типов (марок) СК необходимо учитывать и другие требования к свойствам получаемого продукта:

- технологичность при переработке;
- термоокислительная стойкость;
- низкая скорость разрастания порезов;
- срок окупаемости и ряд других специфических показателей.

В связи с этим первые работы по получению новых типов и марок эластомеров (особенно, (со)полимеров растворной сополимеризации по причине хороших возможностей регулирования свойств в промышленности) проходили и проводятся в настоящее время по следующим основным направлениям:

- регулирование макроструктуры (ММР, присутствие, количество и распределение ответвлений в составе основной сополимерной цепи, мономерный состав и контроль над блочностью);
- модификация за счет функционализирующих концевых агентов и/или сомономеров и функционализация по длине цепи для обеспечения необходимого взаимодействия каучука с наполнителями различной природы на стадии приготовления резиновой смеси (ТУ или БС).

Считается, что использование звёздчатых СК в смесях с линейным натуральным или синтетическим каучуком в качестве компонентов протекторов автомобильных шин в качестве существенно улучшает ряд показателей. В частности, характеризуются низким сопротивлением качению при повышенных значениях сцепления с мокрой дорогой и износостойкости.

Звёздчатые сополимеры являются простейшими представителями нелинейных сополимеров регулярного строения, имеющих, как правило, один центр разветвления. Основной характеристикой данного класса сополимеров является степень разветвлённости, которая во многом определяется количеством активных центров разветвляющего агента. В зависимости от состава звёздчатые сополимеры разделяют на симметричные и несимметричные. Симметричные сополимеры образованы одинаковыми по составу сополимерными цепями. Получение разветвлённых (или графт-(со)полимеров, в случае большой степени разветвлений) и звёздчатых структур эластомеров является одним из современных видов модификации СК и получения других полимеров с уникальными свойствами. Структуры такого типа образуются либо в результате прививки на основную цепь многочисленных боковых ответвлений (графт-сополимеры), либо при введении в полимеризат связывающих агентов (в случае звёздчатых сополимеров) и другими приемами, которые позволяют получать в зависимости от условий процесса соединений типа «фуллеренов».

Характер (степень) разветвлённости каучуков влияет на такие их характеристики как кристалличность, вязкоэластичные свойства, эластичность растворов, вязкость расплавов и т.п., давая возможность создания новых

эластомерных материалов с улучшенными свойствами. В настоящее время наибольшее количество исследований (и публикаций различного рода) в области синтеза разветвлённых СК и их применения в рецептуре шинных резиновых смесей связано с получением р-БСК (и отчасти, с «неодимовыми» марками цис-1,4-полибутадиена (изопрена), хотя макроструктура каучуков (в части степени и характера разветвления) всегда была важна.

Работы по получению других каучуков также интенсивно развиваются.

Так в последние годы научно-исследовательские работы в Воронежском филиале ФГУП НИИСК проводились по четырем главным направлениям [20]:

1. Совершенствование технологии производства эмульсионных каучуков, используемых в изделиях специального назначения.
2. Разработка ассортимента модифицированных каучуков растворной каталитической полимеризации.
3. Разработка новых полимеров и химикатов.
4. Разработка технологии получения искусственных латексов, высококонцентрированных гетерополимерных латексов и организация малотоннажного производства товарных латексов.

Основными каучуками эмульсионной полимеризации, выпускаемыми опытным заводом Воронежского филиала ФГУП НИИСК, являются бутадиенстирольные и бутадиеннитрильные каучуки широкого ассортимента с минимальным содержанием некаучуковых примесей. Эти каучуки требуют больших энергозатрат, расхода материалов и сырья.

Кроме этого, с возросшими экологическими требованиями к сточным водам остро стоит вопрос по снижению выбросов в сточную воду сульфосодержащих и других примесей. Проводятся работы по сокращению потерь мономеров, расхода и сброса хлорида натрия в сточные воды, созданию локальной очистки сточных вод от примесей.

Разработаны способы регулирования молекулярной массы каучуков, позволяющие получать полимеры с более узким молекулярно-массовым распределением и более однородным составом сополимера.

Реанимируются условия синтеза и применения связанного антиоксиданта для масло-бензостойких изделий на основе бутадиеннитрильного каучука.

Разрабатывается бутадиен-нитрильный каучук серии СЖН-СНТ с повышенной морозостойкостью.

Получены и испытаны каучуки с содержанием звеньев НАК в сополимере от 10 до 15%.

Наиболее актуальные проблемы химии и производства РБСК:

— в связи с использованием его в основном шинной промышленностью — получение каучуков с регулируемой микроструктурой диеновой части; данная проблема решается с использованием сокатализаторов этилен-диаминной структуры, простых эфиров гликолей, циклических эфиров, алколюлятов щелочных металлов (так, разработан ассортимент на базе производных лапрамола);

– разработка модифицированных РБСК либо статистически расположенными функциональными группами, вводимыми методами полимераналогичных превращений, либо концевыми amino-, гидроксил-, серусодержащими фрагментами (в первом случае обеспечивается эффективное взаимодействие с наполнителем, во втором – концепция непрерывной вулканизационной сетки).

Продолжается работа по синтезу адгезионных добавок, позволяющих увеличить адгезию термоэластопластов в составе битумов к минеральному наполнителю в дорожных покрытиях.

Разрабатываются новые марки бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации (ДССК). Наибольший интерес представляют ДССК СС повышенным содержанием винильных звеньев.

Для функционализации разработан ряд модификаторов и организовано их серийное производство на опытном заводе Воронежского филиала ФГУП НИИСК. Усовершенствована технология получения термоэластопластов (ТЭП) и реконструирована установка по их синтезу:

- бутадиен-метилстирольного ТЭП (ДМСТР);
- бутадиен-стирольного ТЭП с высокими индексами текучести расплава (ДСТ-30 814);
- изопрен-стирольных ТЭП (ИСТ-15, ИСТ-20, ИСТ-30).

Разработаны новые полимеры:

- бутадиен-нитрилстиролкарбоксилатный каучук для изделий электроизоляционной промышленности, обеспечивающий хорошие диэлектрические свойства и адгезию к медной фольге;
- ассортимент жидких бутадиен-нитрилкарбоксилатных каучуков для клеевых и лакокрасочных покрытий, в том числе специального назначения;
- жидкий каучук СКД-ГТРК с концевыми гидроксильными группами;
- низкомолекулярные каучуки, полученные термодинамической деструкцией отходов СКД-НД, полиизопрена, бутадиен-нитрильного каучука;
- сверхмолекулярный полигексен, с молекулярной массой 10-30 млн. может использоваться в нефтепроводах, обеспечивая повышение пропускной способности нефтепроводов и увеличение общей энергоэффективности трубопроводного транспорта, а полимер с более низкой ММ может использоваться в комбинациях с другими полимерами (ДСТ, СКИ, СКД);
- продолжают работы по синтезу адгезионных добавок к дорожным покрытиям;
- продолжают работы по модифицированию «белой сажи».

Усовершенствуется технология синтеза н-бутиллития с целью наращивания объемов его производства.

Разработан синтез димеров альфа-метилстирола, как линейного, так и циклического, начато его малотоннажное производство.

Латексы

С целью импортозамещения и восстановления утраченных технологий проводятся исследования по:

- усовершенствованию технологии и организации серийного производства на опытном заводе Воронежского филиала ФГУП НИИСК ряда бутадиен-стирольных латексов, выпуск которых прекращен ОАО «Воронежсинтезкаучук»;
- разработке технологии получения искусственных латексов на основе термоэластопластов, полиизопрена, бутилкаучука для маканых изделий и клеев;
- разработке технологии получения искусственных латексов на основе термоэластопластов с положительным зарядом частиц для модификации битумных эмульсий;
- разработке технологии высококонцентрированных гетерополимерных латексов, получаемых методом химической агломерации частиц;
- усовершенствованию технологии и организации серийного производства на опытном заводе Воронежского филиала ФГУП НИИСК ассортимента гетерополимерных и высококарбоксилированных латексов;
- восстановление утраченных технологий по синтезу модифицированных марок каучуков, разработанных совместно с НИИШП, НИИЭМИ, БШК «Белшина» – это, прежде всего, каучуки, модифицированные гидроксильными группами: СКС (МС>30АРКП-МЭГ, СКС-30 АРКМ-27 МЭГ, «Резиласт М-1», модифицированный метилметакрилатом, «Резиласт 2», модифицированный НАК. СКС-30АРК или СКС-30 АРКМ-15, модифицированные амидными группами). Эти каучуки могут широко использоваться в производстве «зелёных» шин.

Кроме того, целесообразно реанимировать старые разработки по синтезу эмульсионных каучуков:

- с высоким содержанием звеньев стирола (30-40 %);
- со светлым маслом-наполнителем (зарубежный аналог БСК- 1778);
- БСК, модифицированные и наполненные поливинилхлоридом;
- БСК диэлектрический для кабельной промышленности;
- -БСК (СКС-30 АКО) для асбесто-технических изделий (паронитов, тормозных колодок и др.) [20].

В докладе на торжественном заседании Академии наук СССР в 1932 г. «О синтетическом каучуке и о создании промышленности синтетического каучука в СССР» С.В. Лебедев говорил: «Существует два источника каучука — эксплуатация каучуконосов и синтез. Растительные каучуки, независимо от того, из какого каучуконоса они получены, по существу представляют один и тот же изопреновый каучук. Поэтому, будучи носителями определённой шкалы свойств, они не могут дать резиновой промышленности широкого разнообразия

свойств. Синтез каучуков – источник бесконечного разнообразия. Теория не кладёт границ этому многообразию. А так как каждый новый каучук является носителем своей оригинальной шкалы свойств, то резиновая промышленность, пользуясь наряду с натуральным, также и синтетическими каучуками, получит недостающую ей сейчас широкую свободу в выборе нужных свойств. Для одного каучука характерна большая механическая прочность, для другого – сопротивление истиранию, для третьего – стойкость при повышенных температурах, для четвёртого – сохранение эластичности при низких температурах и т. д.».

Эти замечательно верные слова в настоящее время полностью оправдываются. Удовлетворяя все растущие запросы резиновой промышленности, заводы синтетического каучука производят целый ряд синтетических каучуков [21].

Обзор достижений в области синтеза, производства и модификации каучуков, а также их свойств приведен в [16-26, 49-51].

2.3 Новые направления синтеза полимеров

В области поликонденсации важной задачей является поиск новых эффективных катализаторов. В этом плане интересные перспективы может открыть использование ферментативного катализа. Своего решения ждут проблемы стереоспецифической поликонденсации.

Продолжаются исследования по синтезу металлоорганических полимеров. Помимо полимеров, в которые вводили металлы в виде солей или комплексов ионного типа, все больше внимания уделяется металлоорганическим комплексам, в которых металлы связаны с органической частью макромолекул σ - и π -связями. Получаемые на этом пути полимеры могут обладать каталитическими свойствами, проводимостью и т. д.

Зарождается новая смежная с органическими и элементарноорганическими полимерами область – полимеры со связью металл-металл в основной цепи.

Развивается направление, которое назвали химией самоорганизующихся систем или «надмолекулярной» химией. Типичными самоорганизующимися системами являются молекулы с мезогенными группами, либо поверхностно-активные и липидоподобные вещества. Последние образуют мицеллы, представляющие собой высокоорганизованные надмолекулярные системы коллоидных размеров, структурно подобные биологическим мембранам. К настоящему времени синтезирован широкий круг поверхностно-активных мономеров с различной структурой гидрофильной и гидрофобной частей молекул и различной локализацией реакционноспособных групп по цепи.

К перспективным отнесены работы, направленные на развитие биотехнологических методов синтеза полимеров. Речь идет не только о таких водорастворимых полимерах, как полисахариды и полифосфаты, но и о полимерах, которые могут быть использованы в качестве конструкционных

материалов, например, полимеры производных пропиолактама.

Среди важнейших задач, решение которых требует серьезных усилий ученых – микробиологический синтез полимерных материалов, комбинация обычного и микробиологического синтезов, разработка биоразлагаемых материалов на основе природных полимеров.

Весьма интересную тенденцию в химии мономеров и полимеров представляет путь синтеза смешанных химических и биотехнологических функционализированных веществ. Суть заключается в том, что некоторые стадии многоступенчатого процесса синтеза (например, окисление, ацилирование и др.) осуществляют микроорганизмы или ферменты, выделяемые из них, а дальше включаются обычные каталитические процессы синтетической полимерной химии.

В общей проблеме тонкого органического синтеза заслуживает внимания использование полимерных катализаторов и реагентов, которые могли бы служить для целей органического синтеза и в гетерофазных процессах в проточном и колоночном режиме, сохраняя свою активность длительное время.

Интересным направлением является синтез полимерных катализаторов. Они растворяются в самых разнообразных растворителях, обладают каталитической или ингибирующей способностью и даже потенциальными биохимическими свойствами. Уже синтезированы полимеры, которые по своему каталитическому действию подобны ферментам, но работают в более разнообразных условиях по сравнению с ферментами (известно, например, что в Северо-Западном университете США проф. И. Клотц с группой сотрудников синтезировали сополимер полиэтиленimina, ускоряющий реакцию гидролиза эфиров серной кислоты в 1000000 000 000 раз. Это в 100 раз больше, чем скорость гидролиза эфиров под действием специфичен кого фермента арилсульфатазы (синтетический энзим) [2].

Новым направлением является применение наночастиц в синтезе полимеров, в частности, фуллеренов [27].

2.4 Биосинтез полимеров

В природе синтез полимеров осуществляется по другим механизмам – при невысоких температурах, при отсутствии давления и токсичных растворителей, как правило, в водных средах. В связи с этим в данной главе приведены схемы получения биополимеров в живых системах, рассмотренные в работах [1, 28-31].

Фирма Гудьер вместе с биоинженерной компанией ведут работы по получению полиизопренового каучука методом генной инженерии. НК синтезируется в изолированных тканях (или бактериях) в специальных реакторах.

Изопрен, являющийся мономерной единицей изопреновых биополимеров, относится к одноименному классу изопреноидов – веществ

вторичного происхождения, объединяющих свыше 50 тысяч разнообразных метаболитов. Основным элементом изопреноидов является пятиуглеродный мономер (C_5) – изопрен, или 2-метил-1,3-бутадиен. Поскольку каучук представляет собой биополимер, то для его формирования в растениях под действием целого ансамбля ферментов при участии ряда белковых факторов из мономерных единиц происходит образование высокополимерных молекул. Ключевой молекулой изопреноидного метаболизма является изопентенилпирофосфат (IPP), который может нарабатываться как мевалонатным (ядерным или эукариотическим), так и метилэритритолфосфатным (пластидным или прокариотическим) путем. После образования IPP с него начинаются пути метаболизма каротиноидов, терпеноидов, биосинтез хинонов, стероидов, зеатина и других соединений.

В синтезе каучукового полимера задействован целый комплекс из ферментов и прочих белков (оказывающихся в итоговом каучуке-сырце, а затем и в резине), в результате чего формируются особые гидрофобные каучуковые полимерные частицы, локализующиеся или в латексе или в паренхимных клетках в зависимости от типа латексонакопления, присущего конкретному виду растения. В состав таких каучуковых частиц, помимо самого полиизопрена, входят жирные кислоты, фосфолипиды и стеролы, а также некоторое количество разнообразных белков, в том числе гликозилированных, спектр которых фактически уникален для каждого каучуконосного вида.

Именно присутствие значительных количеств белков придает натуральному каучуку ту или иную степень аллергенности. Однако белки и другие природные органические соединения придают натуральному каучуку и ряд ценных свойств – повышенную прочность когезии и сопротивление раздиру, адгезионные свойства, сопротивление термоокислительному старению и ряд других свойств. Прививка белков на синтетический НК является до сих пор нерешенной задачей.

Таким образом, добываемый из растений каучук не является чистым химическим веществом, а несет составные части, представленные целым комплексом различных соединений разного молекулярного веса и природы, на что еще в 1826 г. указал М.Фарадей.

Синтез и свойства гибридных полимеров, содержащих звенья пептидов и углеводов и холимолекулярных комплексы хитозана

Особый интерес представляет новый класс полимеров – гибридные полимеры, содержащие звенья органической и неорганической природы и сополимеры на основе синтетических полимеров и биополимеров. Данные полимеры могут сочетать свойства полимеров и наночастиц, синтетических полимеров и биополимеров, проводников и изоляторов и др. Биосинтетические гибридные полимеры, содержащие звенья природных соединений, благодаря доступной возобновляемой сырьевой базе для их синтеза (белки, углеводы), а

также нетоксичности, высокой функциональности, сорбционной активности, пониженной горючести и естественной деградации в природных условиях являются перспективными для использования во многих областях. В разработку данного направления большой вклад внес Кондруцкий Д.А.

Так, в частности, была разработана технология получения огнетеплозащитного композиционного материала темплатным синтезом нерастворимых гидроксосоединений бора и алюминия в матрице природных полипептидов.

Методами фосфонометилирования аминокрупп белковых субстратов в мягких условиях получены новые гидрофосфорильные производные полипептидов (фосфорсодержащие полипептиды). Метод темплатного синтеза фосфорсодержащих полипептидов позволил получить продукт с селективными сорбционными свойствами к данному металлу. Темплатные фосфорсодержащие полипептиды рекомендованы в качестве сорбционных материалов для селективного разделения растворов, содержащих катионы меди и никеля и других металлов, в том числе редких и драгоценных металлов, например, в гидрометаллургии [3, 32-37].

Полимолекулярные комплексы хитозана

Хитозан является перспективным биоматериалом будущего; интерес к нему связан с уникальными свойствами, такими как биосовместимость, биодеструкция, физиологическая активность при отсутствии токсичности, доступность сырья (хитин беспозвоночных) для его получения. Поскольку хитозан обладает большей способностью к межмолекулярным взаимодействиям, то одним из наиболее эффективных способов улучшения его характеристик является образование полимолекулярных комплексов (ПМК) с другими биополимерами и синтетическими полимерами.

Получены и исследованы ПМК на основе хитозана с синтетическими и биополимерами – поливиниловым спиртом, метилцеллюлозой, белками молочной сыворотки и желатином. ПМК обладают повышенной сорбционной способностью к ионам металлов и органическим соединениям, огнестойкостью и повышенными теплозащитными свойствами. Проведено компьютерное моделирование конформационных и геометрических характеристик ПМК. Показано, что процесс сорбции ионов металлов и органических веществ происходит в макромолекулярных полостях наночастиц ПМК. Разработаны сорбенты на основе ПМК для очистки воды от ионов металлов, нефтепродуктов, токсичных органических веществ и извлечения белков из молочной сыворотки. Полученные пленки из полимолекулярных комплексов способны долгое время удерживать воду (до 85 %), что позволяет использовать их в качестве эффективных огнезащитных покрытий. Получены кормовые добавки из ПМК для рыбы и птицы, увеличивающие выживаемость и привес,

разработаны ПМК на основе хитозана и белков для получения кремов и средств защиты кожи [3, 38-40].

2.5 Использование различных физико-химических и энергетических воздействий при синтезе и модификации полимеров

Кроме того, важной задачей при синтезе полимеров является использование различных физико-химических и энергетических воздействий на сам процесс полимеризации (применение СВЧ-, плазменного воздействия и т.д.).

На кафедре ВТПЭ проводились работы по использованию микроволнового (СВЧ), лазерного и плазмохимического воздействия при создании и вторичной переработке полимерных материалов [41-48].

В связи с расширением использования новых способов энергетического, волнового воздействия в различных частотных диапазонах, плазменной обработки и других способов физического и физико-химического воздействия, появляется возможность в создании новых высокотехнологичных способов модификации каучуков и компонентов полимерных материалов. Предложена физико-химическая модификация каучуков с использованием микроволнового и плазмохимического воздействия

Исследовано влияние микроволнового и плазмохимического воздействия на физико-механические и адгезионные свойства каучуков и композиций на их основе. Воздействие микроволнового излучения на каучуки способствует активации химических превращений в эластомерных материалах, в том числе избирательного воздействия на полярные модифицирующие агенты. СВЧ-обработка существенно ускоряет реакции поликонденсации и реакции фосфорбразотсодержащих соединений в эластомерной матрице.

Разработана модификация СВЧ-установки, позволяющая проводить регулируемое импульсное воздействие на материал. Установлено влияние на скорость нагрева полимеров непрерывного и импульсного режимов микроволнового воздействия, а также мощности излучения, удельной энергии, получаемой образцом, времени обработки и массы образца. Показано, что плазмомодифицированные каучуки более интенсивно активируются СВЧ-воздействием, что позволяет улучшить их адгезионные свойства.

Разработаны энергоэкономичные и скоростные способы вторичной переработки резин действием СВЧ излучения, а также получения эластомерных материалов из резиновой крошки.

Проводились также работы по использованию других видов физического воздействия, в том числе, проводилась разработка и исследование антифрикционных полимерных покрытий, полученных с использованием излучения лазера и модификация фторэластомерной композиции под воздействием ИК и УФ излучения.

Современные технологии синтеза полимеров требуют высокой технологической культуры, высокой чистоты мономеров, соблюдения пожаровзрывобезопасности и экологических стандартов (ИСО14000).

В работах [49-52] рассмотрены многие другие аспекты, связанные с химией полимеров и использованию полимеров в технических материалах (см. также гл. 3 и 4)

Чрезвычайно важным направлением в химии полимеров является модификация полимеров с использованием метода полимераналогичных превращений, термоокислительной деструкции и других методов. Особенно следует отметить ставшую классической работу [53], в которой подробно рассмотрены механизмы реакций модификации и межфазные явления на границе раздела резины с кордом, описаны основные структурные превращения молекулярных цепей эластомеров и сеток вулканизатов под влиянием модификаторов, приведены пути улучшения пластоэластических, физико-механических и адгезионных свойств резин с применением модификаторов, а также работу [54] по поверхностной модификации полимеров.

В заключение следует отметить, что серьезные задачи встают в связи с экологическими проблемами из-за применения при синтезе многих полимеров токсичных и пожароопасных веществ, наличия большого количества газовых выбросов и сточных вод, быстро возрастающих объемов отходов полимерных материалов.

Библиографический список

1. Каблов, В.Ф. Краткий курс лекций по дисциплине «Введение в химическую технологию полимеров» Раздел 2 [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.Ф. Каблов, Аксенов В.И., Н.А. Кейбал, М. Я. Логвинова, Т.В. Крекалева // Сборник «Учебные пособия». Серия «Технические дисциплины». – Выпуск 1. – Электрон. текстовые дан. (1 файл:1,03 МБ) – Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - 2017 г.
2. Марк , Ф. О полимерах — примерно до 2000 года / Ф. Марк // Химия и жизнь. – 1974. - №1. - с.25-28.
3. Каблов, В.Ф. Разработка и исследование полимерных материалов с функционально-активными компонентами / В.Ф. Каблов // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 13: межвуз. сб. науч. ст. ВолгГТУ. – Волгоград. - 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). - № 3 (198). - С. 7-28.
4. Аксенов, В.И. Технология получения мономеров и синтетических каучуков: монография / В.И. Аксенов, Ю.М. Казаков, В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ. – 2013. - 516 с.

5. Аксенов, В.И. Координационная полимеризация бутадиена-1,3 на различных каталитических системах : монография / В.И. Аксенов, С.С. Галибеев, Р.В. Аширов, И.Н. Тихомирова, Ю.М. Казаков, Д. Максимов, В.Ф. Каблов // ЗАО "Сибур-Холдинг", ООО "НИОСТ", ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та. - 2011. - 322 с.
6. Аксенов, В.И. Производство синтетического каучука в России / В.И. Аксенов, А. Рахматуллин, Ю.М. Казаков // Резиновая промышленность: Сырьё. Материалы. Технология.: тез. докл. III всерос. конф. (Москва, Экспоцентр, 24–25 апр. 2013 г.). Ч. 2. Стендовые доклады / ООО "НИИЭМИ", МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ООО НТЦ "НИИШП", Москва. - 2013. - С. 37.
7. Гришин, Б.С. В свободном рынке – резиновая промышленность/ Б.С. Гришин, В.И. Аксенов // Химия и бизнес. - 2015. - №7-8. - с.18-23.
8. Аксенов, В.И. Производство синтетического каучука в России в 2015 году / В.И. Аксенов // «Каучук и резина-2016: традиции и новации»: материалы 6-й Всероссийской конференции. – Москва: ООО «Издательство «КИР», 2016.- с.19-20.
9. Ильин, В.М., Бутадиен-стирольный каучук: мощности и фирменная структура производства в мире/ В.М. Ильин, А.К. Резова // Каучука и резина. - 2015.-№2.- С.36-43.
10. Аксенов, В.И. Производство синтетического каучука в России в 2015 году / В.И. Аксенов // «Каучук и резина-2016: традиции и новации»: материалы 6-й Всероссийской конференции. – Москва: ООО «Издательство «КИР», 2016.- с.19-20.
11. Куперман, Ф.Е. Новые каучуки для шин. Натуральный каучук. Синтетические стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Структура, свойства, применение / Ф.Е. Куперман - М.: ООО НТЦ «НИИШП», ч.1, 2005. -329 с., ч.2, 2009.- 606 с.
12. Гришин, Б.С. Материалы резиновой промышленности. ч.1,2. / Б.С. Гришин. - Казань: ФАО «КГТУ», 2010, ч.1 - 506 с.; ч.2 – 488 с.
13. Аксенов, В.И. Российские каучуки: от прошлого к будущему. / В.И. Аксенов, В.Л. Золотарев. – LAP, LambertAcademicPublishing, Saarbrücken, 2013.-317 с.
14. Аксенов, В.И. Производство синтетического каучука в Российскими предприятиями в 2013-2016 годах. / В.И. Аксенов, В.Л. Золотарев. // «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии»: материалы 19-й международной конференции.- М.: ООО НТЦ «НИИШП», 2017.- с.31-34.
15. Гришин, Б.С. Резиновая промышленность РФ - от настоящего, через прошлое к будущему / Б.С. Гришин // «Каучук и резина-2015: традиции и новации»: материалы 5-й Всероссийской конференции. – Москва: ООО «Издательство «КИР», 2015.- с.26.
16. Ильин, В.М. Бутадиен-стирольный каучук: мощности и фирменная структура производства в мире / В.М. Ильин, А.К. Резова // Каучук и резина. - 2015.-№2.- С.36-43.

17. Вагизов, А.М. Промышленная реализация технологии получения бутадиен-стирольного диблок-сополимера / А.М. Вагизов // Каучук и резина. 2015.- №5. -С.4-7.
18. Вагизов, А.М. Новые синтетические каучуки / А.М. Вагизов // Каучук и резина. - 2016. - №1. - С.4-7.
19. Ципкина, И.М. «Эмпланты» - эластомерные материалы нового поколения. Свойства и перспективы. Сообщение 1. Лантоноидные цис-полиизопрены. / И.М. Ципкина // Каучук и резина. – 2017. - №4. -с.214-221.
20. Блинов, Е.В. Научно-исследовательские работы по созданию новых типов полимеров и латексов, их модификации и совершенствованию технологии производства «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии» / Е.В. Блинов, В.Н. Папков, В.С. Глуховской, Е.А. Гринфельд материалы 19-й международной конференции.- М.: ООО НТЦ «НИИШП», 2017.- с.16-20.
21. Золотарев, В.Л. Наноструктурированный 1,4-цис-полибутадиен - лучший мировой уровень / В.Л. Золотарев, И.П. Левенберг, Л.А. Ковалева, Л.Р. Люсова // «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии»: материалы 19-й международной конференции.- М.: ООО НТЦ «НИИШП», 2017. - с.30-31.
22. Синтез каучуков — источник бесконечного разнообразия Сайт «Stroitelstvo-New.Ru». - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.stroitelstvo-new.ru/kauchuk/sintez.shtml>
23. СКЭПТ – синтетические каучуки будущего. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.lgz.ru/article/-47-6440-27-11-2013/skept-sinteticheskie-kauchuki-budushchego/>
24. EPDM, EPM, этилен-пропиленовые каучуки. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rezinovy-compensator.ru/ethylene-propylene-rubbers.html>
25. Фторкаучуки (СКФ, FKM, FPM, Витон). - [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.rezinovy-compensator.ru/fluoro-rubbers.html>
26. Технология получения синтетических каучуков. Сайт «Полимерные материалы» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.polymerbranch.com/publ/view/70.html>
27. Игуменова, Т.И. Перспективы применения ряда металлофуллеренов в качестве катализаторов синтеза полимеров / Т.И. Игуменова, В.И. Герасимов, Е.Ю. Дьяконенко. «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии» // материалы 19-й международной конференции.- М.: ООО НТЦ «НИИШП», 2017.- с.61-62.
28. Робертс, А. Натуральный каучук: В 2 ч. Ч.1 / Под ред. А. Робертса // – М.: Мир, 1990. – 656 с.
29. Иманиси, Ю. Биополимеры / Под ред. Ю. Иманиси – М.: Мир, 1988. – 544 с.

30. Гросберг, А.Ю. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики: Учебное пособие / А.Ю. Гросберг, А.А. Хохлов. – Интеллект, 2010. – 304с.
31. Халимская, Л. М. Химический синтез белков и нуклеиновых кислот с использованием автоматических синтезаторов. / Л.М. Халимская // Соросовский образовательный журнал. -2000. - №10. – Т.6. -С. 37-42.
32. Каблов, В.Ф. Синтез и исследование свойств фосфопротеидов - селективных сорбентов ионов металлов / В.Ф. Каблов, Д.А Кондруцкий, М.В. Судницина // Перспективные полимерн. композиционные материалы: Междунар. конф. "Композит-2007", 2007 г. Саратов. гос. техн. ун-т., Саратов, 2007. - С. 472-473.
33. Каблов, В.Ф. Термочувствительные огне- и теплозащитные материалы с биополимерной матрицей / В.Ф. Каблов, Д.А Кондруцкий, И.Н. Сенько // Перспективные полимерные композиционные материалы: докл. междунар. конф. "Композит-2007", 3-6 июля 2007 г. / Саратов. гос. техн. ун-т [и др.]. - Саратов, 2007. – С. 262-263.
34. Kablov, V. Synthesis and properties of biodegradable hybrid polymers based on peptides and synthetic substances / V. Kablov, D. Kondrutsky // 1ST International Conference on Biodegradable Polymers and Sustainable Composites: Scientific papers – Alicante, Spain, 2007, - P. 216.
35. Каблов, В.Ф. Особенности синтеза и свойства фосфорсодержащих полипептидов: межвуз. сб. научн. статей / В.Ф. Каблов, Д.А Кондруцкий, М.В. Судницина // Известия ВолгГТУ Сер. Химия и технология элементоорг. мономеров и полимерных материалов. Вып. 5. – Волгоград., 2008. - С. 121-125.
36. Каблов, В.Ф. Селективные свойства ионообменных материалов, полученных темплатным синтезом / статей / В.Ф. Каблов, Д.А Кондруцкий, М.В. Судницина // Фундаментальные исследования, 2011. - № 8, Ч.3. - С. 637-640.
37. Каблов, В.Ф. Новые композиционные и сорбционные материалы на основе полисахаридов и белков / В.Ф. Каблов, Ю.П. Иощенко, Д.А. Кондруцкий // Наукоемкие технологии, 2004. - № 4. – С. 87-88.
38. Каблов, В.Ф. Использование хитозана как флокулянта в процессах выделения белка из молочной сыворотки / В.Ф. Каблов, Ю.П. Иощенко // Успехи современного естествознания, 2005. - № 7. – С. 59-60.
39. Иощенко Ю.П. Получение и исследование полимерных комплексов хитозана с белками и гидроксилсодержащими полимерами / Ю.П. Иощенко, В.Ф. Каблов, Г.Е. Заиков // Журнал прикладной химии, 2008. - Т. 81, вып. 8. - С. 1358-1364.
40. Каблов, В.Ф. Получение полимолекулярных комплексов хитозана с биоразлагаемыми полимерами и исследование их свойств / В.Ф. Каблов, И.М. Агаянц, Ю.П. Иощенко, Д.А. Кондруцкий // Вестн. МИТХТ, 2006. - №5. – С. 17-23.
41. Провоторова, Д.А. Модификация непредельных каучуков в низкотемпературной плазме как способ улучшения их адгезионных свойств /

Д.А. Провоторова, В.Ф. Каблов, А.Н. Озерин, А.Б. Гильман, М.Ю. Яблоков, В.И. Аксёнов, Н.А. Кейбал // Клеи. Герметики. Технологии, 2013. - № 9. - С. 06-08.

42. Каблов, В.Ф. Влияние микроволнового излучения на прочностные свойства эластомерных композиций на основе неопределённых каучуков / Н.А. Кейбал, Д.А. Провоторова, А.Е. Митченко // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://www.science-education.ru/119-14866>. Современные проблемы науки и образования. - М., 2014. - № 5; URL: <http://www.science-education.ru/119-14866>.

43. Каблов, В.Ф.. Вторичное использование вулканизованных резиновых отходов с применением различных физико-химических эффектов / В.Ф. Каблов, А.В. Перфильев, В.П., Шабанова, В.А. Егоров, А.Л. Суркаев // Каучук и резина. - 2014. - № 1. - С. 50-52.

44. Каблов, В.Ф. Инновационная технология изготовления эбонитовых изделий из резиновой крошки, активированной СВЧ-излучением / В.Ф. Каблов, А.В. Перфильев, В.П., Шабанова // Инновационная наука. - 2016. - № 10, ч. 2. - С. 56-58.

45. Каблов, В.Ф. Перспективные способы активации резиновой крошки / В.Ф. Каблов, А.В. Перфильев, В.П., Шабанова // Каучук и резина. - 2016. - № 3. - С. 44-47.

46. Каблов В.Ф. Особенности активации резиновой крошки из неполярных каучуков микроволновым излучением / В.Ф. Каблов, А.В. Перфильев, В.П., Шабанова // VI Всероссийская конференция Каучук и резина, 2016: традиции и новации. П.10.

47. Тескер, С.Е. Разработка и исследование антифрикционных полимерных покрытий на основе фторэластомера СКФ-32, полученных с использованием излучения лазера: Автореферат дис. канд. тех. наук: 05.02.01 / Тескер Сергей Ефимович // ВолгГТУ. – В., 2001. – 16 с.

48. Кокорина, С.В. Модификация фторэластомерной композиции под воздействием ИК и УФ излучения: автореферат дис. канд. тех. наук: 02.00.06 / Кокорина Светлана Владимировна // ВолгГТУ. – Волгоград., 2006. – 19 с.

49. Каблов, В.Ф. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций. Часть 1 : учеб. пособ. / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М. Я. Логвинова // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 194 с.

50. Каблов, В.Ф. Введение в химическую технологию полимеров : краткий курс лекций [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волжский, 2016. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - 101 с.

51. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций [Электронный ресурс]: учеб. пособие (Часть 2) / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, // Электрон. текстовые дан.(1 файл: 3,5 МБ) – Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2017 г.

52. Справочник резинщика / под редакцией Резниченко С.А. , Морозова Ю.Л. – М.:НИИЭМИ, 2012. – 987 с.
53. Титорский, И.А. Химическая модификация эластомеров / И.А. Титорский, Е.Э. Потапов, М. Шварц. - Химия, 1993. – 304 с.
54. Модификация поверхности структурированных полимеров [Электронный ресурс]: монография / О. О. Тужиков [и др.] // ВолгГТУ. - Волгоград : ВолгГТУ, 2015. - 224 с.
55. Аверко-Антонович Л.А. и др. Химия и технология синтетического каучука/ Под ред. Л.А. Аверко-Антонович.- М.:Химия, КолосС, 2008. - 357 с.

Глава 3 Основные направления создания и развития производства конструкционных пластмасс

3.1 Основные тенденции в современной отрасли производства пластиков

Все современное развитие человечества неразрывно связано с развитием индустрии пластмасс – созданием новых и развитием существующих полимеров, способов их переработки, созданием изделий с новыми свойствами. Сегодняшний мир уже давно невозможно представить без пластмасс – начиная от предметов, окружающих нас в наших домах, и заканчивая деталями космических спутников и ракет. И эти пластмассовые предметы и детали поражают воображение и своими свойствами, и спектром своего применения, и размерами (от части корпуса трансатлантических авиалайнеров до наночастей медицинских устройств, вживляемых в организм человека).

Профессор Хельмар Франц отмечает следующие тенденции в современной полимерной отрасли [1].

Во-первых, это связь между всем развитием пластмасс и глобальными мировыми изменениями. Пластмассы стали основной составляющей нашей повседневной жизни и наиболее важным материалом из всех применяемых человечеством, и именно поэтому пластмассы и технологии их переработки (создания продукции из них) играют ключевую роль в стратегиях развития человечества, направленных на решение глобальных задач. А значит, будет существенно увеличиваться количество продукции (как по видам, так и по свойствам, и по назначению) в отраслях, связанных с решением глобальных вызовов. Основные вызовы стоят сейчас перед человечеством на таких направлениях как «Здоровье и Пища»; «Климат и Энергия»; «Коммуникации»; «Строительство»; «Безопасность»; «Транспорт».

И ни в одном из перечисленных выше направлений развития человечества невозможно представить себе жизнь без пластмасс. Это и медицинские устройства, сохраняющие многие тысячи жизней, и упаковка, сберегающая миллионы тонн продуктов, и части устройств, помогающих получать энергию из альтернативных источников, и средства связи, и детали и части автомобилей, самолетов и космических ракет.

Во-вторых, конечно же, надо обратить внимание на развитие самих полимеров. Ведь для решения глобальных проблем будут требоваться новые подходы, новые изделия (или новые компоненты существующих) с новыми назначениями и свойствами. Все это влечет за собой бурное развитие отрасли по пути создания новых полимеров и поиску технологий по переработке уже существующих, но трудно перерабатываемых. Именно поэтому появляются полимеры со свойствами, которые раньше было трудно, или вообще невозможно, себе представить. Это пластмассы различной тепло- и электропроводности, пластмассы, стойкие к воздействию агрессивных сред, к

механическим, ударным или тепловым нагрузкам, пластмассы, способные пропускать или блокировать свет определенной длины волны. И еще десятки, сотни, если не тысячи материалов с различными свойствами. При этом, надо сказать, многие полимерные материалы были созданы десятки лет назад, но, в силу своих специфических свойств, так и не нашли широкого распространения в виду крайней сложности обработки. Есть ведь пластмассы, способные работать при температурах более 400С°, но при этом настолько неудобные в обработке, что сейчас изделия из них делают на металлообрабатывающих станках, выбрасывая в отходы львиную долю весьма дорогостоящего материала.

В-третьих, конечно же, всех волнует вопрос – что будет, когда закончатся ресурсы нефти?! И здесь надо отметить, что на данный момент производство полимерных материалов использует лишь около 5% (!) от всей потребляемой в мире нефти. И это все материалы, идущие на изготовление всех изделий, включая все миллионы квадратных метров упаковки, включая все миллионы километров труб и все миллионы тонн пластиковых изделий во всем мире! И при этом, существенная часть изделий из пластмасс перерабатывается вторично, превращаясь либо в сырье для новых изделий, либо в топливо для производства энергии.

Кроме того, уже давно синтезированы полимеры из биоресурсов. Это полимеры из растений, дерева, целлюлозы, лактозы, крахмала и т. д. И объем производства этих пластмасс растет ежегодно на 80% (!) последние 5 лет. Но, пока еще стоимость производства биополимеров высока, поэтому основные пластмассы, потребляемые в мире, делаются по-прежнему из нефти и нефтепродуктов.

И, конечно же, на первый план выходит такой аспект проблемы, как защита окружающей среды. Тут, справедливости ради, надо сказать, что многие современные защитники среды, призывая сократить использование полимерной упаковки, в частности, пластиковых пакетов, обращают внимание на стоимость утилизации готовой упаковки (сравнивая, например, утилизацию пластикового, бумажного и текстильного пакетов). При этом они начисто забывают о том, что производство самой этой упаковки также может наносить вред окружающей среде. Так вот, при анализе всего цикла жизни упаковки (включая ресурсы и энергию на производство и на утилизацию упаковки) наименьший вред окружающей среде наносит именно полимерная упаковка. Но, разумеется, в обществе должна прививаться культура правильной утилизации отходов. Более того, сравнительный анализ применения полимерных и альтернативных (металл, стекло, дерево, минеральная вата, резина и пр.) материалов во многих отраслях показывает существенное (от 30 до 300% в зависимости от изделий и отрасли) сокращение потребления энергии и снижение выброса парниковых газов (а, соответственно, и нанесение вреда окружающей среде) в случае применения именно полимерных материалов.

Кроме того, уже многие годы идет создание и совершенствование биоразлагаемых полимеров. И это зачастую не биополимеры, созданные на базе биоресурсов, а полимеры, созданные на основе нефтепродуктов.

Основные направления исследований и инновационных разработок в области пластмасс можно свести к следующим:

- Трудногорючие и термостойкие пластики;
- Электропроводные, электроизоляционный и радиозащитные пластики;
- Конструкционные пластики на основе жидкокристаллических полимеров (см. гл.1);
- Биоразлагаемые пластики;
- Пластмассы для электроники и медицины;
- Полимерные композиты и пластики с нанонаполнителями;
- Добавки для улучшения свойств пластмасс;
- Пластмассы на основе смесей и сплавов полимеров.

Свойства пластмасс

Пластмассы характеризуются малой плотностью (0,85—1,8 г/см³), чрезвычайно низкими электрической и тепловой проводимостями, не очень большой механической прочностью. При нагревании (часто с предварительным размягчением) они разлагаются. Пластмассы нечувствительны к влажности, устойчивы к действию сильных кислот и оснований, отношение к органическим растворителям различное (в зависимости от химической природы полимера). Физиологически почти безвредны. Свойства пластмасс можно модифицировать методами сополимеризации или стереоспецифической полимеризации, путём сочетания различных пластмасс друг с другом или с другими материалами, такими как стеклянное волокно, текстильная ткань, введением наполнителей и красителей, пластификаторов, термо- и светостабилизаторов, облучения и др., а также варьированием сырья, например, использованием соответствующих полиолов и диизоцианатов при получении полиуретанов [2-5].

3.2 Объем производства и структура потребления пластмасс

Производство полимерных материалов (ПМ) развивается значительно интенсивнее, чем таких традиционных конструкционных материалов, как металлы.

Среднемировое потребление полимеров на одного жителя в 2004 г. составило 31 кг и до 2010 г. увеличилось до 37 кг. Наибольший рост наблюдался в Восточной Европе (до 24 кг в 2010 г.), в Северо-Восточной Азии и Латинской Америке (до 25 кг в год). Потребление полимеров на одного жителя в Северной Америке к 2010 г. составило 133 кг (124 в 2004 г.), в Европе

- 125,5 кг (99 кг в 2004 г.) и в Японии 105 кг (85 кг в 2004 г.). Китай в настоящее время остается крупнейшим в мире производителем пластмасс и превосходит по объему производства Европу и Северную Америку[6]. Структура мирового потребления полимеров представлена на рисунке 3.1.

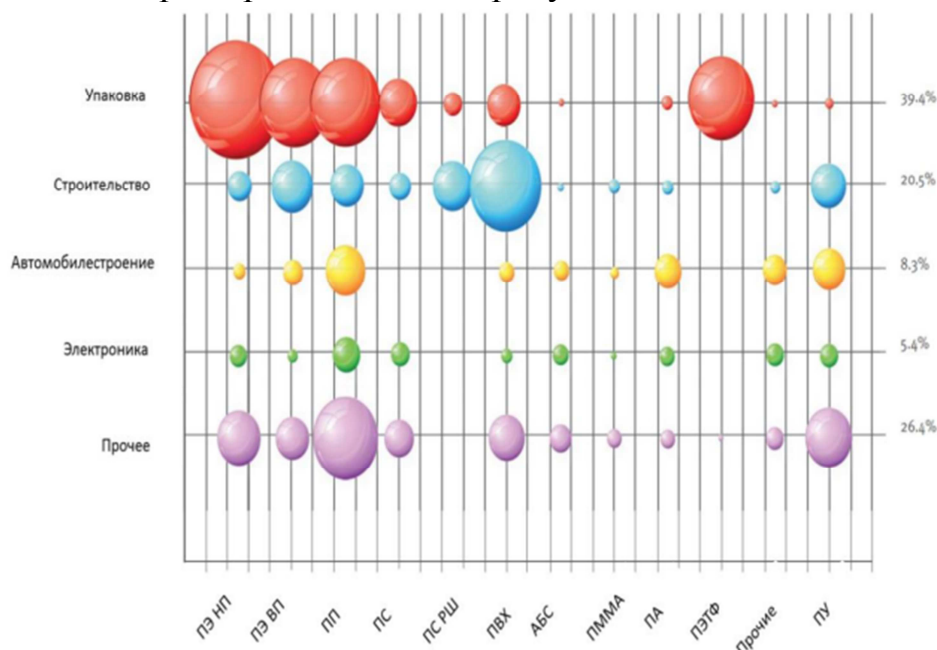


Рисунок 3.1 – Структура мирового потребления пластмасс

Отрасль производства полимеров и полимерной продукции является одной из самых динамично развивающихся, а количество отраслей потребления полимерных материалов охватывает практически все сферы промышленного производства (рисунок 3.2). По статистике, 1 рабочее место в нефтехимической отрасли создаёт ещё 4,5 дополнительных рабочих места, и 1 рубль валового внутреннего продукта в нефтехимической отрасли создаёт ещё как минимум 1,9 рубля дополнительных средств ВВП в экономике.



Рисунок 3.2– Отрасли применения полимерной продукции

Мировое производство полимеров в 2013 г. составило 245 мегатонн, а с 2016 объем производства превышает 300 млн. тонн [7].

Выбор термопласта, пригодного для изготовления того или иного конкретного изделия, определяется очень многими факторами. Среди них на первом месте стоят условия эксплуатации данного изделия и технологические свойства полимера. Далее возникает целый ряд факторов, которые также необходимо учитывать, и некоторые из них могут оказаться решающими при выборе. Такими факторами являются стоимость пластмассы, ее доступность, способность окрашиваться и т.п. (рисунок 3.3). Иногда определенное значение имеют и соображения патентной чистоты получаемого изделия, т. е. возможность выхода на рынок сбыта.



Рисунок 3.4 – Основные свойства пластиков различных марок

Несмотря на множество указанных факторов, играющих роль при выборе пластмассы, все-таки самое главное – это знание свойств пластмасс, умение предсказать их поведение в производстве и эксплуатации уже на основе формулы строения полимера и выпускаемого марочного ассортимента.

Дальнейшее развитие производства термопластов направлено на создание материалов из тех же полимеров, но с новыми сочетаниями свойств, применением эластификаторов, порошковых и высокомолекулярных коротковолокнистых наполнителей.

Путем модификации (наполнением, пластификацией, сшиванием, вспениванием, а также смешением с другим полимером, со стабилизатором, антистатиками, антипиренами и т.д. – рисунок 3.4) можно в значительной

степени изменить как эксплуатационные, так и технологические характеристики полимеров [2-5].



Рисунок 3.4 – Наиболее часто применяемые добавки в пластмассах (ОАО «Полипластик»)

3.3 Пластики биологического происхождения

Больше 99% всех полимеров и пластмасс делают из нефти, газа или угля. А значит, всё, что окружает нас, – упаковка, стройматериалы, детали автомобилей, ткани, электронные устройства – сделаны из невозобновляемых ресурсов. Однако в последние годы производство полимеров из растений резко выросло, и тому есть несколько причин. С одной стороны, всем известно про рост цен на нефть и истощение её запасов. Но кроме этого, промышленники и общественность стали подсчитывать выброс CO_2 при любом производстве, пластики из растений сравнялись по свойствам с синтетическими, а во всём мире стало модно «зеленеть». Многие эксперты считают, что биопластики переживают бум [8].

При этом их «природное» происхождение и название с приставкой «био» не означает, что все они биоразлагаемы и безопасны для окружающей среды.

Это важный момент. Например, из углеводородного сырья научились получать и прочные полимеры, которые не разлагаются в почве больше 200 лет, и биоразлагаемые – они содержат специальные добавки, благодаря которым соответственно ГОСТ распадаются за 180 дней на компоненты, нетоксичные для растений (поэтому их часто также называют биопластиками). А из растений можно получить и стандартные блоки, из которых делают обычные полимеры (этилен, амид и другие), а можно и биоразлагаемые пластики. Скажем, полиэтилен, используемый для упаковки, получают гидролизом и последующей ферментацией сахара из сахарного тростника; полиамид, из которого делают ткани, выделяют из касторового масла, а его получают из растения клещевины. И оба эти полимера ничем не отличаются от своих собратьев, сделанных из

нефти. Разница только в том, что сырье на следующий год вновь вырастет на поле или в море – ведь сырье может иметь и животное происхождение, к примеру, хитозан (его добавляют в некоторые пластики) получают из хитина панциря ракообразных.

Как сделать из кукурузы пластиковую бутылку для молока? Выращивают специальные сорта (в основном на биомассу идут кукуруза, пшеница, картофель, сахарный тростник и свекла), потом собирают урожай, извлекают из биомассы крахмал (полисахариды) или сахар. Если это масличные культуры (клеверина, соя, рапс), то выделяют триглицериды – сложные эфиры глицерина. Затем начинаются очистка и переработка, включающие не только химические стадии, но и биотехнологические – с участием ферментов и микроорганизмов. Каждому конечному продукту соответствует своя технологическая цепочка. Конечный продукт – или мономер для дальнейшей полимеризации (это может быть обычный этилен, амид, эфир, молочная кислота), или чистая природная биомолекула, пригодная для дальнейшей модификации (например, крахмал).

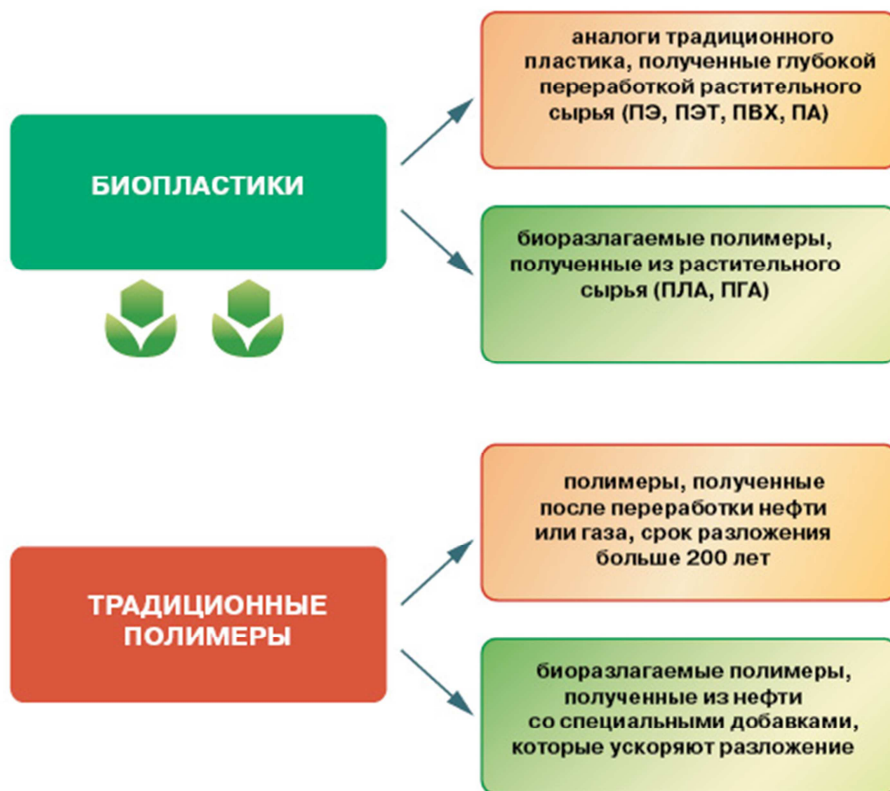


Рисунок 3.5 – Пути получения биопластиков

Некоторые компании идут другим путем, смешивая традиционные полимеры с природными молекулами. Например, компания Roquette модифицировала крахмал из пшеницы, пришив к нему гидрофобные группы, и стала добавлять его к полиэтилену или полипропилену. Получается

композитный материал, из которого делают упаковку для косметики, стаканчики для йогуртов и даже панели автомобиля.

Поэтому огромное число исследователей ставят на биоразлагаемые пластики, полученные из растительного сырья, – собственно, они составляют 80% всего рынка биопластиков. Условно их можно разделить на следующие большие группы: полилактиды (ПЛА), то есть полимеры на основе молочной кислоты, образующейся после молочнокислого брожения сахаристых веществ; полигидроксиалканоаты (ПГА) – продукты переработки растительного сахара микроорганизмами; и материалы на основе крахмала. Существуют также материалы, сделанные на основе лигнина, целлюлозы, поливинилового спирта, капролактона и других.



Рисунок 3.6 – Общая схема производства полимеров из растений

Еще одна группа, полигидроксиалканоаты (ПГА) – третьи по значимости биоразлагаемые полимеры (в промышленном масштабе ПГА производят около 8% компаний). Самые значительные представители этого семейства – полигидроксибутират (ПГБ) и полигидроксивалерат (ПГВ); их также получают из сахаров. Из них делают упаковочные и нетканые материалы, одноразовые салфетки и предметы личной гигиены, пленки и волокна, связывающие вещества и покрытия, водоотталкивающие покрытия для бумаги и картона.

В общем и целом на упаковку идет примерно 60% биопластиков, причем не только биоразлагаемых. Эти полимеры также используют при производстве одноразовой посуды, в сельском хозяйстве (защитные пленки), электронике (разъемы, оболочка компьютеров, зарядные устройства, мобильные телефоны, клавиатуры). Появляются всё новые приложения.

Разлагаемые биопластики широко применяют и в медицине. Полимеры, сделанные из биомолекул, лучше совместимы с человеческими тканями и рассасываются легче, чем «традиционные» пластики. Например, немецкие хирурги испытали хирургические штифты из полилактидов. Они рассасываются через два года, и больных не надо оперировать повторно, как это сейчас происходит с металлическими штифтами. В США исследуют медицинские импланты из смесей биоразлагаемых полимеров, например для восстановления коленного хряща. А японцы выпустили на рынок почти прозрачную клеящуюся пленку толщиной в десятки нанометров. Она сделана из хитозана и предназначена для быстрого заживления внутренних ран. Теоретически она могла бы заменить медицинские нити или скобы.

Одно из преимуществ биопластиков, которое подчеркивают все их производители, – они существенно уменьшают выбросы диоксида углерода в окружающую среду.

Сегодня биомасса, которая идет на производство биотоплива и химических продуктов, – это не более 5% от всей биомассы, используемой человеком. Распределение выглядит примерно так: 62% биомассы – это сельскохозяйственные культуры (продукты питания), 33% – лес для обогрева, строительства, мебели и бумаги, и только оставшиеся 5% идут на текстиль, химию. Сейчас многие производители стремятся изготавливать биопластики из отходов сельхозпроизводства и целлюлозы, оставшейся от обработки древесины.

В 2010 году было произведено 724 тыс. тонн биопластиков (включая биоразлагаемые пластики из углеводородного сырья), что составляет примерно 0,2% мирового рынка производства пластмасс (250 миллионов тонн в год). Есть оптимистичные подсчеты, согласно которым к 2020 году пятая часть мирового рынка пластмасс будет занята биопластиками (примерно 30 миллионов тонн).

Если подсчитать все затраты на выращивание биомассы, ее переработку и извлечение сахара и крахмала, превращение их в полимеры и изготовление конечных продуктов, то энергии потребуется больше, чем при добыче газа и нефти. Стоимость, очевидно, будет различаться в зависимости от выращиваемой культуры, климата и схемы производства. Где-то и когда-то это выгодно, а в других случаях о выгоде можно говорить с большой натяжкой.

3.4 Совершенствование оборудования производства пластмасс

Важным направлением в производстве пластмасс является совершенствование оборудования [1-5]. Сегодня наметились два основных направления развития – повышение эффективности самих машин и развитие высокотехнологичных комплексов и совершенствование,

Повышение эффективности оборудования

Производители машин, следующих данному направлению, например, инъекционно-литьевых машин (термопластавтоматов/ТПА) фокусируются на

основных преимуществах процесса литья под давлением, таких как: быстрота изготовления изделий; возможность выпуска изделий большими партиями с высокой повторяемостью; легкость производства изделий со сложной геометрией; производство изделий, готовых к использованию или последующей сборке.

Основной плюс подобного подхода в том, что производитель пластмассовых изделий получает постоянно совершенствуемые литьевые машины, способные использовать перечисленные выше преимущества и готовые эффективно работать с появляющимися новыми полимерными материалами. Конечно же, подобные стандартные литьевые машины должны иметь возможность подключения стандартного же дополнительного оборудования. Сегодня это возможно благодаря системе стандартизации посадочных мест, разъемов, интерфейсов и протоколов Евромап (EuroMap).

Развитие высокосложных комплексных систем

Производители оборудования совершенствуют дополнительное оборудование, сопряженное с ТПА, для достижения комплексного решения. Это могут быть и соэкструдеры для подготовки материала, и интегрированные роботы, и системы литья с дополнительными элементами, и т. д. Зачастую в подобных комплексах инжекционно-литьевая машина уже является вспомогательным оборудованием. Основной плюс для производителя продукции в том, что он получает комплекс, решающий его конкретную задачу. Но в этом же и его основные недостатки: повышение эффективности самих машин комплекс может базироваться только на основе специфики производства конкретного переработчика пластмасс, и у подобного комплекса практически полностью отсутствует гибкость и возможность развития дальнейших применений. Кроме того, надо принять во внимание то, что для подобного высокосложного комплекса требуется высококлассный рабочий и сервисный персонал. Ну и, конечно же, стоимость подобного комплекса очень высока.

Все большее распространение получает применение различных технологий литья. Так, одна из наиболее перспективных технологий – нехимическое вспенивание материала. Такая технология позволяет сократить массу изделия, и, зачастую, время цикла, улучшить качество поверхности, снизить необходимое усилие заклипирования литьевой машины. Все это дает существенное повышение эффективности производства пластиковой продукции.

Разумеется, невозможно создавать литьевую машину будущего в отрыве от развивающихся технологий. Именно такое объединение усилий конструкторов, химиков и инженеров позволит создать, например, литьевые машины, способные изготавливать изделия из пластмасс, затрачивая при этом менее 0,1 кВт/ч на 1 кг материала.

3.5 Полимерные композиционные материалы

Важнейшим направлением науки и технологии полимеров является разработка и производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) [9-12]. В работах изложены общие сведения о композитах, описаны принципы создания полимерных композиционных материалов. Приводятся основные технологические методы получения композиционных материалов и методы формования изделий на их основе. Содержатся данные об особенностях структуры и свойствах основных видов полимерных композитов: дисперсно- и газонаполненных, армированных волокнами, смесях полимеров, пластифицированных каучуками и др.

Композиты, в которых матрицей служит полимерный материал, являются одним из самых многочисленных и разнообразных видов материалов. Их применение в различных областях дает значительный экономический эффект. Например, использование ПКМ при производстве космической и авиационной техники позволяет сэкономить от 5 до 30% веса летательного аппарата. А снижение веса, например, искусственного спутника на околоземной орбите на 1кг приводит к экономии 1000 долларов. В качестве наполнителей ПКМ используется множество различных веществ. К основным типам ПКМ относятся стеклопластики, углепластики, боропластики, органопластики, текстолиты.

Кроме того, нельзя забывать о возможности появления новых технологий изготовления пластиковых изделий. Так, например, технология 3D-печати, ранее применявшаяся только для прототипирования, сейчас уже используется для изготовления небольших партий сложных изделий[13-14].

Библиографический список

1. Хельмар, Ф. Тенденции в современной полимерной отрасли. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://plastinfo.ru/information/articles/373/>
2. Кулезнев, В.Н. Основы технологии переработки пластмасс/ С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. – М.: Химия, 2004.– 600 с.
3. Кербер, М.Л. Физические и химические процессы при переработке полимеров. / М.Л. Кербер., А.М. Буканов, С.И. Вольфсон, И.Ю. Горбунова, Л.Б. Кандырин, А.Г. Сирота, М.А. Шерышев. – М.: Научные основы и технологии, 2013. - 402с.
4. Миллс, Н. Конструкционные пластики – микроконструктора, характеристики, применения. Пер. с англ.: Учебно-справочное руководство / Н. Миллс – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 512 с.
5. Объем мирового производства пластмасс продолжает расти [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://plastinfo.ru/information/news/16201>

6. Статистика мирового производства и потребления полимеров по данным ЕЭК. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mplast.by/novosti/2015-08-11-statistika-mirovogo-proizvodstva-i-potrebleniya-polimerov-po-dannyim-eek/>
7. Лешина, А. Пластики биологического происхождения. / А. Лешина // Химия и жизнь. – 2012. - №9. -[Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://elementy.ru/nauchnopopulyarnaya_biblioteka/431802/Plastiki_biologicheskogo_proiskhozhdeniya
8. Полимерные композиционные материалы: основные типы. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://plastinfo.ru/information/articles/110/>
9. Баженов, С.Л. Полимерные композиционные материалы: Научное издание / С.Л. Баженов, А.А. Берлин А.А. Кульков, В.Г Ошмян. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
10. Бондалетова, Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов // Томск: Изд-во Томского политехнического университета. - 2013. – 118 с.
11. Каблов, В. Ф. Аддитивные технологии в производстве полимерных изделий. Учебное пособие [Электронный ресурс]. – Учебное пособие /В. Ф. Каблов, А. В. Синьков // Сборник «Учебное пособие». Электрон.текстовые дан. (1 файл: 2807 Kb) - Волгоград: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2017. - 98с.
12. Е. Каблов рассказал о развитии аддитивных технологий в России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.aviaport.ru/digest/2016/06/02/388062.html>

Глава 4 Резиновая промышленность: из настоящего к будущему через прошлое

4.1 Основные научно-технические проблемы создания эластомерных материалов

В современной технике резина является одним из важнейших конструкционных материалов. Изделия из резины обладают комплексом уникальных свойств и, прежде всего, высокой эластичностью, сохраняющейся в широком диапазоне температур, усталостной выносливостью, устойчивостью к действию многих агрессивных сред и т.д. Важнейшим свойством резин является наличие у резин высоких обратимых деформаций. С приложением нагрузки резина может растягиваться на сотни процентов и вновь приобретать первоначальное состояние после снятия деформирующей нагрузки. Резина может выполнять роль прекрасного уплотнительного материала, работающего не только в обычных, но и во многих агрессивных средах; является прекрасным амортизирующим материалом; является средством для предотвращения проникновения газов в те или иные среды.

Трудно представить область техники, где резина не использовалась бы в качестве конструкционного материала. Применение шин в автомобильной, авиационной промышленности, сельхозтехнике общеизвестно. Но кроме шин в автомобилях и других агрегатах используется огромное количество резинотехнических изделий (РТИ), требующих специальных технических свойств. К примеру, в автомобиле среднего размера используются следующие материалы:

- Металлы-68,0%
- Пластики-8,5%
- Цветные металлы - 6,0%
- Жидкости-5,7%
- Эластомеры-5,2%
- Стекло-3,3%
- Лаки -2,0%
- Другие материалы-1,3%

В автомобилях используется около 40 кг эластомеров, исключая автошины, причём наблюдается устойчивая тенденция роста количества РТИ – в современном автомобиле содержится около 500 наименований РТИ.

В таких сложных изделиях, как автомобильные и авиационные шины, приводные ремни, транспортёрные ленты, гидротормозные шланги применяется два, три и более различных материалов (текстильный и металлический корд, металлическая арматура, пластмассы, керамика и др.). Даже в таких сложных системах основная целевая функция выполняется резиной, а сопутствующие материалы лишь усиливают свойства детали или выполняют армирующую роль. Важным направлением использования резин

является изготовление теплоагрессивных и термостойких изделий для химической, нефтехимической, нефтедобывающей промышленности, авиационной и ракетной техники.

Происходит существенное ужесточение требований к надежности, долговечности изделий и расширению диапазона эксплуатационных параметров резинотехнических изделий. Так, по прогнозам, ходимость грузовых шин достигнет 200 тыс. км, а легковых – 100 тыс. км, температурных предел работоспособности деталей в автомобильных двигателях и нефтетехнике достигнет 200 °С, долговечность резиновых изделий в строительных конструкциях составит десятки лет.

Главной задачей технологии эластомерных материалов (резин) и изделий из них является создание оптимальных рецептов резиновых смесей и технологий изготовления изделий из них.

Основное направление рецептуростроения резин связано с выбором каучуков, ингредиентов и их количества в составе эластомерных композиций, обеспечивающим получение высокотехнологичной резиновой смеси и вулканизатов, удовлетворяющих потребителя по свойствам конечного продукта, конкурентоспособного по цене. Разрабатываемый рецепт должен обеспечивать необходимые эксплуатационные свойства изделия, и при этом композиция должна хорошо перерабатываться на технологическом оборудовании и, наконец, быть экологически безопасной, экономически целесообразной.

В конструкционных изделиях к резинам предъявляются различные технические требования, что, в свою очередь, предполагает специальные рецептурные корректировки для создания необходимой эластомерной композиции с заданными свойствами. Созданию эластомерных материалов, описанию свойств каучуков и других компонентов резин, а также их свойствам и применению посвящено немало публикаций, учебников, монографий, учебных пособий, справочников, в том числе, учебные пособия и монографии кафедры ВТПЭ (см. библиографический список в конце главы).

Резиновые смеси (эластомерные композиции) представляют собой сложные композиционные материалы, включающие до 20 компонентов. В современной резиновой промышленности применяются десятки каучуков различной химической структуры и многие сотни ингредиентов. Применяя различные сочетания каучуков и ингредиентов, можно получить резины с различными, часто уникальными свойствами.

Необходимые технологические свойства и эксплуатационные характеристики вулканизатов могут быть достигнуты за счёт научно-обоснованного и рационального подбора ингредиентов, обеспечивающих как хорошую перерабатываемость эластомерной композиции на технологическом оборудовании, так и гарантирующих получение вулканизатов с высокими техническими свойствами. При этом создаваемая композиция не должна быть слишком дорогой.

Для выполнения таких требований технолог-рецептурщик должен обладать высокой теоретической подготовкой, знанием достоинств и недостатков применяемого сырья и материалов, высокой интуицией. Опытный «рецептурщик», обладая большими теоретическими знаниями, может создать композицию, отвечающую техническим требованиям, не прибегая к применению так называемых «экзотических» материалов. Требуется предусмотреть, как будут взаимодействовать те или иные ингредиенты при их совместном использовании в композиции, а такие взаимодействия могут часто приводить не только к положительному, но и к отрицательному результату. Не случайно существующее мнение о том, что создание нового целевого рецепта эластомерной композиции – наполовину наука, наполовину искусство – остается актуальным и сейчас.

При отработке рецепта необходимо учитывать также способы приготовления резиновых смесей, вулканизации (литьевой метод, вулканизация токами СВЧ, в расплавах солей и т.д.) и способность композиции иметь удовлетворительные технологические свойства при переработке на технологическом оборудовании.

Составные части эластомерных композиций и основные принципы их создания

Основанием для разработки рецепта эластомерной композиции является техническое задание, в котором указывается наименование изделия и перечень условий эксплуатации (окружающая среда, температурный интервал эксплуатации, условия механических воздействий, критические режимы эксплуатации, срок службы изделия и т.д.).

На основании технического задания технолог-рецептурщик должен выбрать необходимые ингредиенты, позволяющие создать композицию для изготовления изделия, полностью удовлетворяющую требованиям технического задания.

Сложность создания новой эластомерной композиции заключается в том, что существует несколько тысяч наименований ингредиентов, из которых необходимо выбрать лишь 10-20, которые смогут обеспечить весь спектр как технических, так и технологических требований.

Процесс разработки рецептов можно разделить на 3 этапа:

- выбор базового или аналогового рецепта, чему может способствовать наличие компьютерного банка рецептурных данных и компьютерное проектирование базового рецепта;
- оптимизация базового рецепта;
- создание принципиально нового рецепта – самый сложный из возможных этапов.

Системное рассмотрение резиновых смесей проведено в [2-3]. Резиновая смесь представляет собой многокомпонентную систему, где каждый из ингредиентов выполняет определенную функцию на стадиях переработки,

вулканизации и эксплуатации резиновых изделий. Резиновая смесь состоит из следующих основных функциональных ингредиентов или подсистем.

Каучуковая матрица – основная, определяющая подсистема резины, через которую "замыкаются" все взаимосвязи остальных ингредиентов. Каучуковая матрица может состоять из нескольких каучуков или из каучука и пластика, каучука и олигомера, каучука и полимеробразующего соединения.

1. Вулканизирующая система (ВС), состоящая из вулканизирующих агентов (АВ), первичных и вторичных ускорителей (У), активаторов вулканизации (А) – для серных вулканизирующих систем, вулканизирующего агента и соагентов вулканизации – для перекисных, смоляных, галогеноакцепторных и других бессерных систем, замедлителей подвулканизации (ЗВ). В результате взаимодействия компонентов вулканизирующей системы образуется "действительный агент вулканизации" (ДАВ). Затем между ДАВ и каучуком протекают межфазные реакции с образованием цепей каучука, модифицированных фрагментами ДАВ, а затем и поперечных связей. Большая часть АВ и других компонентов ВС плохо растворяется или не растворяются в каучуках, поэтому вулканизация протекает как гетерогенный процесс в результате адсорбции АВ и У на поверхности нерастворимых компонентов, чаще всего оксидов металлов, являющихся активаторами. Активирование АВ происходит на поверхности микрочастиц, а жирные кислоты и подобные им соединения с поверхностно-активными свойствами выполняют функции катализаторов межфазных реакций. В связи с этим структура и свойства вулканизатов зависят не только от характера химических реакций, но и от коллоидно-химических факторов.

2. Наполнители – усиливающие и неусиливающие, минеральные или полимерные, физически или химически связанные с каучуковой матрицей.

3. Пластификаторы, в том числе так называемые "временные" пластификаторы, структурирующиеся или химически прививающиеся к каучуку.

4. Противостарители – химические и физические противостарители.

5. Технологические и модифицирующие добавки – диспергаторы, добавки, повышающие когезионную прочность, адгезию, предотвращающие или вызывающие образование пор, уменьшающие коррозию пресс-форм, облегчающие съём изделий при вулканизации и т.д.

В каждую функциональную группу компонентов резиновой смеси, как правило, входят несколько компонентов взаимодействующих ингредиентов.

Иерархическая схема рецепта резиновой смеси показана на рисунке 4.1. Структура взаимодействующих элементов резины с учетом физических и химических взаимодействий показана на рисунке 4.2, из которого следует, что резина в формализованном представлении – это система централизованного типа (центральной подсистемой, на которую «замыкаются» остальные подсистемы, является каучуковая или каучук-олигомерная матрица).

Сложная структура взаимосвязи ингредиентов резиновой смеси показывает, что изменения качеств того или иного ингредиента и, тем более, замена его другим, вызывает изменение по всей системе взаимосвязей.

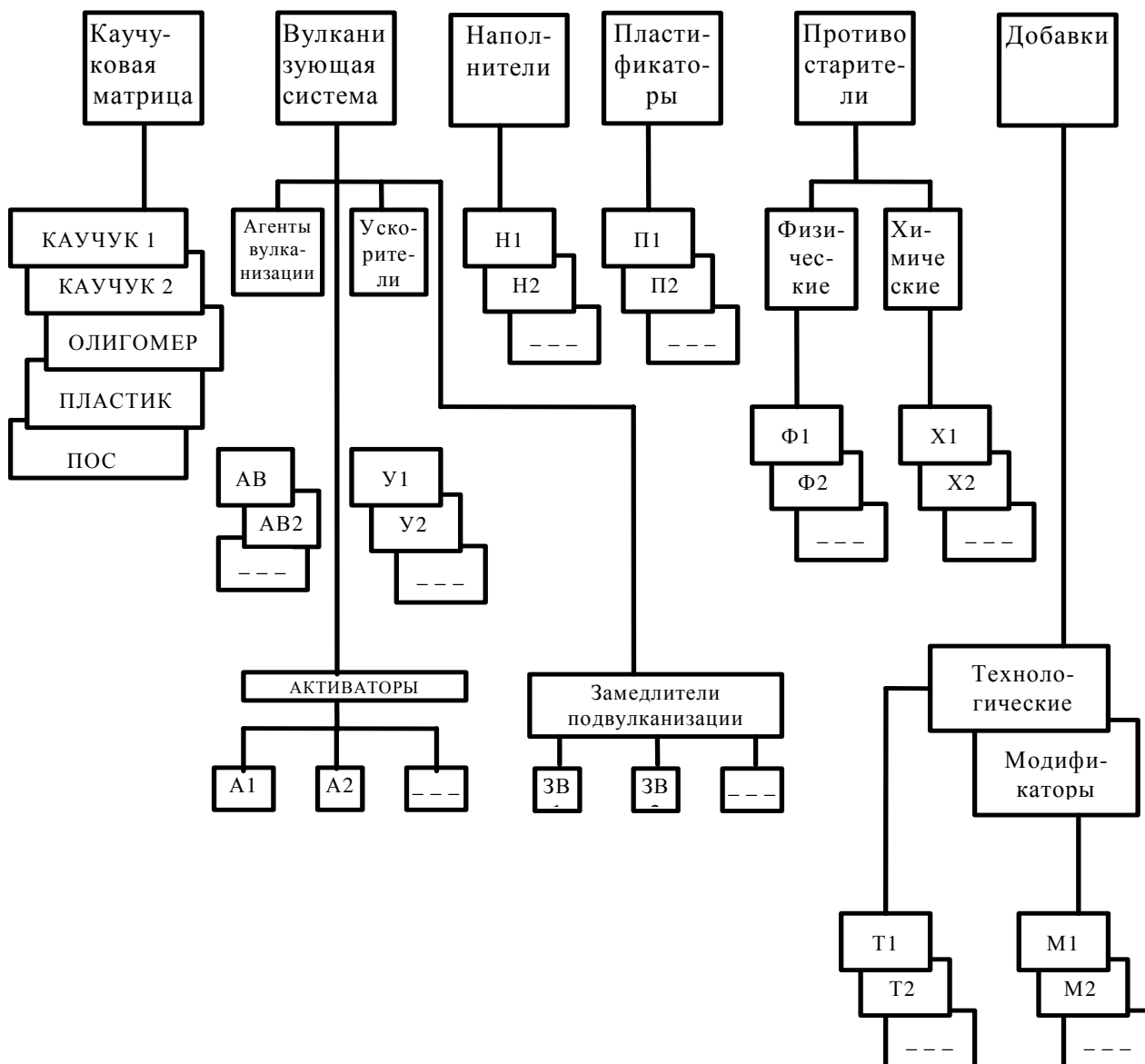


Рисунок 4.1 – Схема состава резиновой смеси

Системный подход предполагает не только декомпозицию изучаемой системы на подсистемы, но и учет как можно большего числа связей не только внутренних, но и внешних (поскольку данная система является подсистемой другой системы). Так, резиновая смесь является подсистемой процесса смешения и улучшения эксплуатационных качеств вулканизатов нельзя добиться без учета технологических свойств.

С другой стороны, вулканизат является техническим конструкционным материалом, эксплуатирующимся в условиях внешних воздействий. В этом случае резина является системой, преобразующей внешние воздействия

вследствие физико-химических процессов, протекающих в резине (деструкции и структурирования, релаксации теплопроводимости, набухания и т. п.).

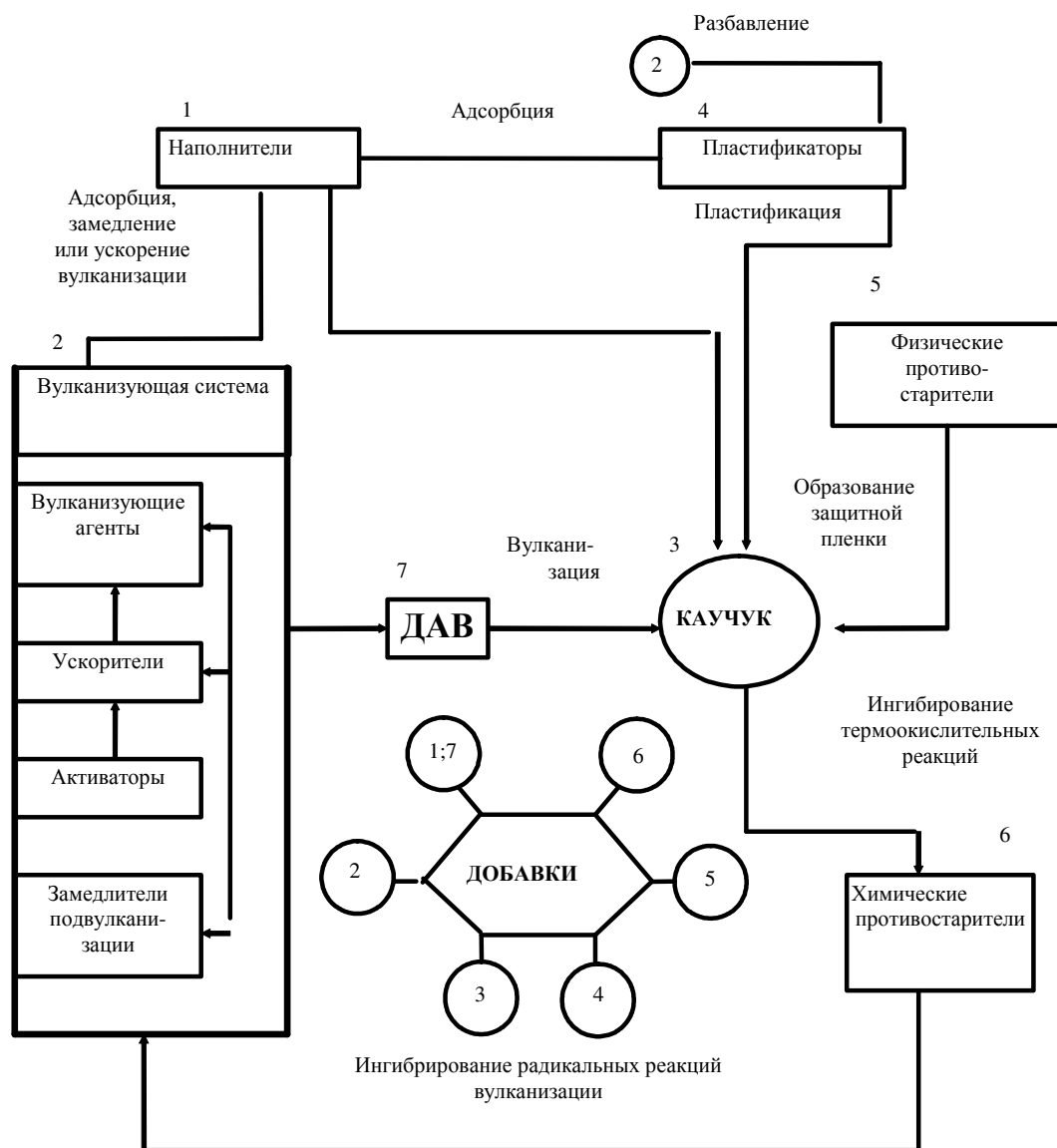


Рисунок 4.2 – Схема взаимодействия основных функциональных групп резиновой смеси

В рецептурах резин используется более тысячи разнообразных ингредиентов различного функционального назначения. При этом происходит непрерывное обновление рецептуры резин и синтез ежегодно порядка 100000 новых соединений, потенциально пригодных в качестве компонентов резин. В то же время, лишь небольшое количество этих соединений внедряется в рецептуры. С другой стороны, в результате унификации и стремления упростить технологический процесс из действующих рецептур выводится ежегодно 15-20 соединений. Как следствие, происходит обеднение рецептурного разнообразия.

Основные, ключевые свойства резине придает каучук, на базе которого она создана. Нередко один тип каучука не может обеспечить весь спектр свойств, которые требуется придать эластомерной композиции. В таком случае часто в композиции включают два и более типов эластомеров. Первым шагом в выборе каучука может послужить знакомство со справочными данными о свойствах каучуков, знакомство с рекламной продукцией фирм-производителей каучуков, изучение информации научно-технических журналов.

Вторым этапом в разработке рецепта является выбор ингредиентов резиновых смесей, позволяющих улучшить свойства каучука и обеспечивающие заданные свойства резиновой смеси и вулканизата.

Описание свойств каучуков и рецептур резин различного назначения подробно описано в учебном пособии [2].

В настоящее время при разработке эластомерных композиций широко применяется компьютерная техника, информационные технологии, которые используются для создания банков данных по рецептуре резин, планирования эксперимента и автоматизированного проектирования, а также для организации контроля качества изделий и технологического процесса. Подробно эти проблемы изложены в книге Каблова В.Ф., Агаянца И.М. «Информационные технологии в разработке и в производстве эластомерных материалов» [2].

Создание резин связано также со следующими проблемами:

- Гигантская ингредиентная комбинаторика при создании рецепта;
- Сложная система взаимосвязи компонентов и межфазные эффекты.
- Необходимость учета нелинейности поведения резин.
- Изменчивость свойств резин во времени.
- Кинетическая природа большинства физико-механических показателей (прочности и др.).
- Быстрые и медленные релаксационные процессы.
- Неравновесная структура (молекулярная, надмолекулярная, фазовая, каучук – наполнитель).
- Термоокислительные процессы и др. реакции в процессе эксплуатации.

Направления прогрессивной эволюции рецепта:

– Направленное воздействие на полимерную матрицу, в том числе применение смесей полимеров, олигомеров, модификаторов, ингибиторов, комплексных вулканизирующих систем.

– Применение новых наполнителей, в т.ч., нанодисперсных, модификация поверхности наполнителя (олигомерами, промоторами наполнения, модификаторами).

– Применение микроволокнистых наполнителей.

– Воздействие на межфазные границы наполнитель – полимер (каучуки, пластификаторы олигомеры, промоторы, модификаторы).

- Воздействие на межфазные границы волокно-полимер (каучуки, пластификаторы олигомеры, промоторы, модификаторы).
- Применение комплексных модификаторов и промоторы.
- Создание гомеостатических процессов.
- Использование внешних энергетических и материальных потоков на организацию стабилизирующих процессов.
- Использование кинетических эффектов – использование нелинейности протекания процессов.
- Увеличение точности дозировок и многофакторная оптимизация.
- Использование принципиально новых компонентов (элементоорганика, биополимеры, полимерные комплексы, новые формы углерода и неорганических материалов).

Реализация указанных мероприятий позволяет:

- Создать оптимальную микрогетерогенную и надмолекулярную структуру.
- Увеличить взаимосодействие компонентов.
- Реализовать защитные физико-химических эффекты и получить резины с адаптационными свойствами.
- Повысить уровень эксплуатационных характеристик.

Отметим основные особенности технологических, модифицирующих и эксплуатационных добавок:

- Выпускная форма в виде частиц микро- и наноразмеров.
- Композиционирование различных функционально-активных компонентов в синергические системы с взаимной активацией.
- Блокирование активных групп на стадии технологической переработки и их высвобождение на стадии вулканизации и эксплуатации.
- Использование эвтектических сплавов для понижения температуры плавления плохо диспергуемых в эластомерной матрице компонентов.
- Активирование реакционной способности компонентов за счет поверхностных эффектов.
- Создание цепочек физико-химических превращений компонентов как по объему резиновой смеси, так и по времени (при технологических процессах и при эксплуатации).
- Реализация структурных и диффузионных эффектов, в том числе, использование сопряжения термодинамических сил и потоков в неравновесных системах.

В результате применения наполнителей обеспечиваются следующие эффекты:

- Влияние на энергоэффективность технологических процессов.
- Ускорение процесса вулканизации, при сохранении индукционного периода.
- Увеличение степени диспергирования наполнителей;

- Снижение энергозатрат на вулканизацию за счет снижения цикла вулканизации.
- Снижение энергозатрат при процессах приготовления смесей.
- Улучшение качества диспергирования ингредиентов.
- Улучшение адгезионных показателей.
- Улучшение термоокислительной стабильности.
- Уменьшение летучести.
- Повышение огнестойкости.

В работе [24] рассматриваются проблемы создания тепло-агрессивостойких эластомерных материалов на базе неравновесных открытых систем с функционально-активными компонентами, способными к целенаправленному изменению и возникновению защитных физико-механических превращений при воздействии внешних эксплуатационных факторов. Разрабатываются технологические, модифицирующие и эксплуатационные добавки для наполнителей, резин и резинокордных композитов нового поколения.

Проведена разработка полимерных материалов с улучшенными показателями и решение технологических проблем и вопросов ресурсосбережения за счет применения нано-микрогетерогенных модификаторов, нанонаполнителей, адгезионных добавок, диспергаторов и других нано- и микрогетерогенных функционально-активных компонентов.

При использовании полученных диспергаторов-активаторов в резинах достигается: ускорение процесса вулканизации, при сохранении индукционного периода; увеличение степени диспергирования наполнителей; снижение энергозатрат на вулканизацию за счет снижения общего цикла вулканизации; снижение энергозатрат на процессы приготовления смесей; улучшение качества диспергирования ингредиентов.

Особое внимание уделено совершенствованию рецептур с кремнеземными наполнителями, в том числе, использованию новых соагентов вулканизации с поверхностно-активными свойствами.

Разработкам в области адгезии посвящен ряд работ кафедры ВТПЭ.

Предложены научно обоснованные принципы создания высокоэффективных клеевых составов и покрытий с улучшенными адгезионными свойствами, модифицированных элементосодержащими соединениями с адгезионно-активными группами, расширены представления о механизмах, протекающих при формировании адгезионного контакта.

Разработаны также промоторы адгезии для полимерных материалов и резинокордных композитов с антипирирующими свойствами и адгезионно-активные добавки со свойствами противостарителей для клеевых составов и покрытий на основе элементоорганических соединений. [2].

Установлены закономерности формирования клеевых структур и их влияние на адгезионную прочность составов на основе модифицированных каучуков, заключающиеся в образовании адгезионно-активных центров на

макромолекуле полимера, способных к различным видам межмолекулярного взаимодействия, приводящих к формированию развитой межфазной поверхности за счет микрофазного расслоения и увеличению глубины диффузионного слоя в зоне адгезионного контакта.

Предложен новый класс адгезионных добавок – соагентов адгезии, диффундирующих в переходный слой и обеспечивающих дополнительное межмолекулярные взаимодействия между адгезионным слоем и подложкой. Разработаны способы усиления клеевого и переходного слоев полимерными, минеральными и углеродными микроволокнами.

Разработаны адгезионные покрытия с высокой динамической выносливостью, озоностойкостью, которые позволяют защищать от озонного и термоокислительного старения боковины сельскохозяйственных, авиационных шин и другие резино-технических изделия и использоваться для «залечивания» микротрещин, образующихся в результате озонного старения.

Результаты работ обобщены в монографии [25], докторской диссертации Кейбал Н. А. [26], а также в ряде публикаций [27 – 29].

Использование микроволнового (СВЧ), лазерного и плазмохимического воздействия при создании и вторичной переработке полимерных материалов

В связи с расширением использования новых способов энергетического, волнового воздействия в различных частотных диапазонах, плазменной обработки и других способов физического и физико-химического воздействия, появляется возможность в создании новых высокотехнологичных способов модификации каучуков и компонентов полимерных материалов.

В работах [67-68] предложена физико-химическая модификация каучуков с использованием микроволнового и плазмохимического воздействия. Исследовано влияние микроволнового и плазмохимического воздействия на физико-механические и адгезионные свойства каучуков и композиций на их основе. Отмечается, что воздействие микроволнового излучения на каучуки способствует активации химических превращений в эластомерных материалах, в том числе избирательного воздействия на полярные модифицирующие агенты. СВЧ-обработка существенно ускоряет реакции поликонденсации и реакции фосфорбозотсодержащих соединений в эластомерной матрице.

Разработаны энергоэкономичные и скоростные способы вторичной переработки резин действием СВЧ излучения, а также получения эластомерных материалов из резиновой крошки [69-72].

Проводились также работы по использованию других видов физического воздействия, в том числе, проводилась разработка и исследование антифрикционных полимерных покрытий, полученных с использованием

излучения лазера и модификация фторэластомерной композиции под воздействием ИК и УФ излучения [73-74].

Разработаны также новые методы испытания полимерных материалов в гипертепловых воздействиях (до температуры 6000 С⁰ и больше), эрозионном воздействии высокотемпературных газовых потоков, СВЧ и плазменном воздействии и другие методы испытаний.

Синтез технологических добавок для эластомеров на основе лактамсодержащих молекулярных комплексов (ЛСМК) и комплексных соединений (ЛКС) в расплаве ε-капролактама

В основе синтеза лактамсодержащих молекулярных комплексов (ЛСМК) и комплексных соединений (ЛКС), разрабатываемых доцентом А.Ф.Пучковым с сотрудниками, лежит неординарная способность к конформизму ε-капролактама ко многим органическим и неорганическим соединениям. Некоторые бинарные и тройные системы ε-капролактама с этими веществами настолько подвижны, что остаются жидкими при отрицательных температурах. При нормальных условиях их вязкость находится в пределах 30-300 сПз. В таком случае, исследуемые системы оказываются весьма пригодными для синтеза ЛСМК и ЛКС. Являясь дисперсионной средой, бинарные расплавы ε-капролактама, способны затем переходить в лигандную сферу ЛКС. Оказывая незначительное влияние на процесс структурирования каучука, они способны, проявляя синергизм в защитном действии, более длительное время сохранять эластомеру свойства при термоокислительном старении.

Синтезированные таким образом в расплаве ε-капролактама ЛСМК и ЛКС в настоящее время нашли применение в производстве шин и РТИ. Наибольшее использование находят противостарители (I), блокированные полиизоцианаты (II), повышающие адгезию в резинокордных композитах и технологические добавки (III): ПРС-1(I), ПРС-1N(I), БКПИЦ-ДБС(II), БКПИЦ-ДБСП(II), НПА-БорZ(II), ПД-1(II1), диспрактол КС-БП(III) [38-43].

Ингредиенты полифункционального действия на основе азометинов

Азометиновые соединения способны проявлять в составе эластомерных композиций полифункциональные свойства, выполняя одновременно функции ускорителей вулканизации, стабилизаторов и промоторов адгезии [44-45].

Применение нано- и микрогетерогенных модификаторов, добавок и новых наполнителей

Были проведены работы по получению и применению нано- и микрогетерогенных модификаторов и добавок, а также новых наполнителей для эластомерных композиций. Изучено применение в ОТЗМ

микродисперсного карбида кремния, катализирующего процесс коксообразования полимерной матрицы при воздействии пламени и образующего в поверхностных слоях материала защитные «чешуйчатые» структуры [98-110]. Одним из перспективных компонентов эластомерных огне-теплозащитных материалов являются алюмосиликатные микросферы, позволяющие снизить плотность и теплопроводность композиций. Перспективным для повышения эффективности ОТЗМ является использование вспучивающегося перлита, микродисперсных углеродных волокон и других функционально-активных наполнителей. Были выполнены также работы по использованию нано- микрогетерогенных добавок в эластомерных материалах и проведено совершенствование технологии смешения резиновых смесей с наполнителями [111-114].

VI технологический уклад и разработка новых материалов

В связи со вступлением современной экономики в VI технологический уклад в шинной и резинотехнической промышленности особенно актуальными становятся следующие направления:

- Биотехнологии – биосинтез каучука генномодифицированными организмами. Биополимерные наполнители.
- Нанотехнологии – модифицированные наполнители, фуллерены, УНТ, блоксополимеры, жидкокристаллические полимеры, наногетерогенные смеси полимеров.
- Экология – «зеленая шина», т.е. шина с высокими экологическими показателями и низкими потерями на качение.
- Энерго-материалосбережение.
- Роботехника – роботизированная сборка с технологией навивки (сборка 3М).
- Лазерный, радиационный контроль.
- Проектирование будущего и управление им. Использование методов форсайта.
- Вложения в человека – подготовка специалистов по современным технологиям и методам управления; целевая подготовка.
- Высокие гуманитарные технологии – развитие творческих способностей и взаимодействие с искусственным интеллектом.

4.2 Состояние резиновой промышленности Российской Федерации

В последнее время значительное внимание уделяется всестороннему анализу состояния резиновой промышленности Российской Федерации. Оценивается ее технологический уровень и конкурентоспособность по сравнению с мировыми достижениями, предлагаются варианты

инновационного развития отрасли [49-59], в том числе развитие интегральных технологий производства усиленных эластомерных композитов.

В работах авторитетного российского специалиста профессора Б.С. Гришина, сыгравшего большую роль в развитии науки и технологии эластомерных материалов в нашей стране, проанализированы основные направления развития резиновой промышленности [10, 49-54].

Требования к ассортименту, показателям качества и объемам потребления материалов предприятиями резиновой промышленности РФ в значительной степени будут диктоваться запросами зарубежных производителей, локализованных на территории РФ, и базироваться на целом ряде законодательных актов, принятых в странах ЕС в отношении защиты окружающей среды и безопасности дорожного движения (Директивы ЕС 661/2009 (или GSR — General Safety Regulation) и 1222/2009 (или Tyre Labeling Regulation и др.).

Законодательные меры экологической и энергосберегающей направленности в сочетании с необходимостью значительного повышения конкурентоспособности продукции резиновой промышленности РФ предполагают достаточно глубокие изменения в материалах, технологии и инфраструктуре секторов промышленного производства.

Шинный сегмент является неотъемлемой частью автомобильного рынка. Ожидается рост автомобильного парка до 2022 г., в первую очередь в сегменте легковых автомобилей (до 44.5-45.2 млн. ед.) – самом емком по потреблению шин. На текущий момент парк легковых автомобилей составляет около 41 млн. ед., легкого коммерческого транспорта – 4.4. млн. ед., грузовиков – 3.7 млн. ед., автобусов – 0.44 млн. ед. Если говорить о структуре легкового автотранспорта, то здесь доминируют зарубежные марки, а отечественные составляют лишь 40%; к 2022 г. их доля сократится до 35%. Гораздо лучше для российских брендов ситуация обстоит в других видах транспорта: они доминируют в сегменте LCV с долей 65%, грузовой техники – 70% и автобусов – 75%.

В 2014 г. емкость российского рынка шин составила 55.3 млн. ед., но в прошлом году сегмент продемонстрировал сильное падение – до 45.8 млн. ед. В 2016 г. нисходящий тренд продолжится, и объем рынка составит около 41-43 млн. ед. При этом стоит отметить, что с 2014 г. в России наблюдается увеличение шинного производства, которое продолжилось в 2016 г. и достигнет порядка 46.6 млн. ед. [60].

Структура игровых рынка стабильна на протяжении нескольких лет. Крупнейшим производителем РТИ в России является холдинг Rubex Group, образованный в 2013 г. Группа включает в себя две производственные площадки – «Курскрезинотехника» и «Саранский завод «Резинотехника» – общей мощностью 60 тыс. т продукции в год. В целом российские производители РТИ в 2016 г. чувствуют себя увереннее, чем в 2015 г. Все компании увеличили выручку и вышли в плюс, в то время, как в прошедшем году многие из них работали в убыток.

Более подробно по сегментам рынок РТИ оценивается следующим образом: тканевая конвейерная лента – 32.1 тыс. т (6 млрд. руб.), тросовая конвейерная лента – 1.35 тыс. т (338 млн. руб.), рукава высокого давления – 11.6 тыс. т (4.15 млрд. руб.), промышленные рукава – 38 тыс. т (10 млрд. руб.), прочие РТИ (ремни, формовые и неформовые РТИ, профили и уплотнения и др.) – 135.7 тыс. т (59.2 млрд. руб) [60].

Ожидается дальнейшее увеличение потребности в грузовых и автобусных шинах: до более 10 млн.шт., с увеличением доли радиальных шин выше 70%. Будет продолжаться дальнейшее увеличение потребности в шинах с бортом 15, 16 и 17,5 дюймов и тяжелых грузовых шин, в том числе бескамерных, преимущественно типа ЦМК. Начался рост производства сельхозшин и мотошин.

Для укрепления своих позиций на внутреннем рынке и, по крайней мере, удержания своих позиций на внешних рынках к 2020 г. в РФ необходимы следующие объёмы производства и потребления основных материалов резиновой промышленности: объём производства СК ~1,-2,0 млн. т; мощности заводов СК — 2,1-2,2 млн. т; объём внутреннего потребления каучуков российского производства 1,0-1,2 млн. т, в том числе на производство шин до 760 ± 40 тыс.т и на производство РТИ — до 410 ± 20 тыс.т; общая прогнозируемая потребность в других компонентах резиновых смесей для внутреннего потребления оценивается в объёмах не ниже 1,1 млн. т, в том числе, усиливающих наполнителей 350- 450 тыс.т, пластификаторов — 70-80 тыс.т, других ингредиентов резиновых смесей — 130-150 тыс.т.

Основными проблемами российской резиновой промышленности являются значительная раздробленность, фрагментация отрасли между поставщиками сырья, материалов и конечными потребителями; избыточность морально устаревших мощностей: недостаток мощностей, соответствующих по ассортименту выпускаемой продукции и техническому уровню производства всё возрастающим мировым стандартам; высокая доля сырья и материалов в себестоимости выпускаемой продукции (70-80% против 40-60% у основных зарубежных производителей), неоправданно высокие цены на внутреннем рынке на все основные виды сырья для производства СК и других материалов резинового производства; приоритетное инвестирование в производство продуктов нефтепереработки низких переделов и приоритет поставки продуктов переработки низких переделов на экспорт перед поставками на внутренний рынок.

Глобальная концепция синтеза резин нового поколения основана на использовании новых эластомеров, новых наполнителей в сочетании с бифункциональными «агентами сочетания», регулирующих процессы межфазного взаимодействия, и понимании важнейшей роли наноструктурных характеристик в формировании свойств наполненных резин: степени сшивания и распределения поперечных связей; степени диспергирования наполнителей и

роли вторичных структур, образуемых наполнителями в резинах; размера и формы фаз каучуков в резинах на основе комбинаций каучуков.

Потенциал улучшения свойств резин за счёт направленного регулирования разномасштабных наноструктурных показателей наполненных резин оценивается весьма высоко.

Традиционная организация и технология производства резиновых смесей методом «сухого» смешения в смесителях периодического действия (разных конструкций) ограничивает реализацию ресурсных возможностей новых материалов, в том числе и новых усиливающих систем и не обеспечивает всё возрастающие требования к показателям стабильности технологических свойств резиновых смесей).

Приоритетными направлениями развития резиновой промышленности в России на среднесрочную перспективу являются: консолидация производственных активов предприятий резиновой промышленности, в первую очередь производителей СК и перспективных усиливающих наполнителей; разработка и организация на новой технологической основе конкурентоспособных на внутреннем и внешнем рынках инновационных материалов для резиновой промышленности на территории РФ (путём создания новых и модернизации действующих производств) – каучуков, усиливающих наполнителей, усиленных эластомерных композитов, химикатов, резиновых смесей и др. полуфабрикатов резинового производства; разработка и организация на новой технологической основе производств шин и наиболее массовых РТИ на модульной основе в регионах и странах, максимально приближенных к растущим рынкам сбыта; создание наиболее благоприятных условий для инвестиций в разработку инновационных материалов для резиновой промышленности и организацию их производства на территории РФ. [51-56].

Достижение высокой степени диспергирования наполнителей в эластомерах до первичных дисперсных единиц усиливающих наполнителей является ключевым фактором в формировании свойств резин. Традиционная технология производства резиновых смесей методом «сухого» смешения ограничивает применение инновационных усиливающих материалов.

Интегральные процессы производства усиленных эластомерных композитов – мастербечей (МБ).

Рассматривается вариант трансформации производства СК в производство усиленных эластомерных композитов (усиленных нанокомпозитов), в состав которого наряду с имеющимися производствами растворов и эмульсий СК (методами растворной и эмульсионной полимеризации) (J) включаются следующие участки производства.

Производство инновационных усиливающих материалов и их последующее использование в форме дисперсий (или эмульсий), таких как ККН, модифицированных ККН; полимерных наполнителей; био-

наполнителей; наномерных модификаторов процессов физического структурообразования.

Жидкофазное смешение эмульсий и (или) растворов СК с дисперсиями и эмульсиями усиливающих материалов, совмещённое с процессами, коагуляции (или выделения) МБ.

Сушка МБ (традиционными методами). Дополнительная обработка МБ в смесителях непрерывного действия (РСНД) с введением (при необходимости) Дополнительно каучуков, технического углерода и других материалов. Придание МБ требуемой выпускной формы: листы, ленты, гранулы, поршкообразная форма.

Наиболее важными направлениями развития инновационных материалов и технологии, по мнению Гришина, являются:

Материалы и технологии для производства протекторных резин для шин (нано-наполнители, полимерные наполнители, функционализированные каучуки).

Технологически специализированные производства наполненных резиновых смесей (мастербечей), в том числе по жидко-фазной технологии. (Lanxess планирует открыть 3 производства мастербечей на основе э - БСК и технического углерода, методом «мокрого» смешения. Sabot в дополнение к имеющимся 4 заводам по производству мастербечей открыл новый завод в Дубае, мощностью 75 тыс. т. в год).

Разработка промышленной технологии производства: биоизопрена и синтетического полиизопрена на его основе (совместный проект Gencor и Goodyear); биоизобутана с последующим его дегидрированием и БК на его основе (совместный проект Gevo Inc. и Lanxess).

Разработка продуктов на базе новых технологий переработки изношенных шин (в том числе, био-технологий) для их повторного использования при производстве новых шин с целью сокращения применения НК (совместный проект Genon и Pirelli).

Разработка технологий, обеспечивающих радикальное (до 50%) сокращение применения НК и продуктов нефтехимии при производстве шин без ухудшения уровня их потребительских свойств (проект Bridgestone, рассчитанный на ближайшие 10 лет).

Новые синтетические и гибридные армирующие материал (новые проекты Du Pont, Goodyear, Kordsa). Новая плёночная технология производства гермослоя бескамерных шин («Airtex-liner», новая технология Yokohama и Exxon Mobil). Экологически «чистые» и безопасные ингредиенты резиновых смесей [51].

4.3. Технологические аспекты производства шин и РТИ

В работах сотрудников НИИШП, НИИЭМИ и др., в докладах на ежегодных симпозиумах рассматривались тенденции развития мировой и

отечественной промышленности производства шин, изменения в технологии и оборудовании, обосновывалась необходимость большего внимания к стабильности качества шин, как обязательного условия успеха в конкурентной борьбе на шинном рынке, как во всем мире, так и в России. [56-57].

К положительным изменениям в отечественной шинной промышленности можно отнести перестройку группового ассортимента шин, который приблизился к мировому:

- доля легковых шин выросла с 33% в 1990 г. почти до 63% при сокращении производства других групп шин.

Доля легковых шин в других странах: США 82%, Япония 71,8%, Франция 89,8%, Германия 86,9%, Юж. Корея 72,9% ;

- ускорились темпы замены шин диагональной конструкции на радиальные;

- существенно увеличилось число размеров и моделей шин;

- произошел сдвиг внутри ассортимента легковых шин увеличились объемы производства и удельный вес шин с бортом диаметром 14, 15 и 16 дюймов, хотя удельный вес 13-дюймовых шин еще составляет 60%;

- в связи с изменением типоразмеров производимых в стране автомобилей, среди грузовых шин увеличилось производство шин с диаметром борта 15,16 дюймов при сокращении выпуска шин 8.25-20; 9 00-20,

- началось на Ярославском заводе массовое производство шин с металлокордом в каркасе и брекре (шин ЦМК) и созданы экспериментальные и мелкосерийные производства этих шин на других предприятиях.

Предусматривается дальнейшее увеличение потребности в легковых радиальных шинах, а на комплектацию новых автомобилей практически требуются только радиальные шины.

Вместе с тем есть ряд факторов, отрицательно влияющих на дальнейшее развитие шинного производства в стране.

- В результате очень значительного снижения производства шин в России и странах СНГ и еще большего уменьшения – вследствие структурной перестройки группового ассортимента шин – потребности в основных материалах: каучуках, техуглероде, кордах, отечественные производители этих материалов отреагировали сокращением поставок на внутренний рынок. В ряде случаев сказалось и увеличение экспорта нефти, что оставляет производство указанных выше и других материалов без базового сырья. В результате возник дефицит сырья и материалов, с острой конкуренцией на рынке, что приводит к простоям производства, к использованию нестабильного по качеству материала и, как следствие, к снижению стабильности качества шин («Tyre boom in Russia slowed by lack of raw materials»).

- Моральное и физическое старение основного технологического оборудования. Подавляющая часть резиносмесительного, каландрового, профилирующего и вулканизационного оборудования эксплуатируется 20-30 и более лет. За последние годы в незначительной мере велись работы по

автоматизации управления технологическими процессами и производством в целом. Таким образом, в целом отечественные шинные предприятия имеют техническую базу, которая не обеспечивает выпуск шин, которые по комплексу свойств и по удельным затратам на производство были бы равноценны импортным шинам из Зап. Европы, США, Юж.Кореи.

– Отрицательным фактором следует признать недооценку показателей качества и их стабильности на конкурентоспособность шин даже на российском рынке. Лишь в последние годы несколько предприятий сумело сертифицировать свое производство на соответствие стандарту ISO-9001.

О конкурентной борьбе свидетельствуют и цены на российском рынке.

Обращает на себя внимание то, что отечественные легковые шины продаются в среднем в 2-3 раза дешевле зарубежных.

Любопытно, что шины “Матадор-Омскшина” также на 21% дороже шин МШЗ, НкШ и ЯШЗ, но значительно дешевле шин, которые изготовлены фирмой “Матадор” в Словакии.

Такое положение отражает, видимо, недоверие потенциальных покупателей к качеству отечественных шин, особенно к стабильности качества.

Говоря о конкуренции, следует также отметить, что без постоянного совершенствования производства, его технического обновления шансы на успех в этой борьбе все время уменьшаются. Иной подход у фирмы «Мишлен» (Франция): даже в годы великого кризиса в конце 80-х - начале 90-х годов фирма «Мишлен» всегда тратила значительные средства на научные исследования и разработки или инвестировала их в технологию, главным образом, в компьютеризацию. При этом жесткая экономия была абсолютным приоритетом.

Современные требования к производству шин

Изготовление шин требуемого качества, шины должны соответствовать требованиям производителей автомобилей и потенциальных покупателей. Тенденции мирового производства шин определяют и отношения Н/В, диаметр обода, тип рисунка протектора и отдельные технические показатели шин. Эти требования в первую очередь учитываются конструкторами шин, а технологии должны обеспечить изготовление шин требуемого качества.

Стабильность качества шин

Объективные факторы – такие как выбранная технология, изготовление изделий, ее технический уровень и технический уровень оборудования; технический уровень и стабильность качества сырья и материалов.

Субъективные факторы – включая ритмичность работы предприятия, уровень технологической дисциплины, организация технического контроля и управления качеством, организация подналадки и стабильной работы оборудования.

• Снижение затрат на производство шин

Снижение затрат без ущерба для качества и его стабильности. Поэтому ориентация на процессы и оборудование с меньшими отходами и потерями

материалов, с экономным расходованием энергоресурсов, с уменьшением затрат труда как на основные, так и на вспомогательные операции.

- **Гибкость**

Требование гибкости производства, то есть быстрой перестройки производства для выпуска других моделей или размеров шин, порождено стремлением быстро реагировать на требования рынка, не создавая, как это было еще 20 лет назад, больших складов шин.

- **Общая и экологическая безопасность производства шин**

Эти требования включают два аспекта:

безопасность на самом производстве (улучшение вентиляции, исключение или ограничение использования вредных для здоровья ингредиентов и т.д.) и

безопасность внешняя: создание малошумных шин и шин, не выделяющих в воздух при эксплуатации вредных веществ, обеспечивающих экономию горючего (“зеленые шины”), уменьшение энергопотребления, сокращения водостоков и т.д.

Имеется два принципиальных пути создания производства шин, удовлетворяющих указанным выше современным требованиям:

1. Дальнейшее совершенствование технологии и организации производства шин в рамках, так называемой, традиционной технологии. Имеется в виду освоение более совершенных технологий, нового высокоэффективного оборудования, автоматизация управления процессами и производством в целом на основе компьютерной техники, а также совершенствование системы качества продукции.

2. Создание нетрадиционных технологий

Определенных успехов в этом направлении добились фирмы “Мишлен”, “Континенталь”, “Пирелли”, “Гудьир” и “Бриджстоун”, опубликованы статьи о заводе ф. “Континенталь”, работающем по методу MMP, и несколько статей о пуске производства на ф. “Пирелли” по методу MIRS (модульная интегрированная роботизированная система).

Рекомендации по совершенствованию традиционных технологий производства шин

Меры эти принципиально известны, отражены в международных стандартах серии ISO-9000.

Имеется ввиду:

Организация нормальной, без простоев, работы предприятий на основе обеспечения поставок сырья и энергии - на основе долгосрочных договоров.

Одновременно должны регламентироваться показатели стабильности качества материалов, ибо без стабильных по качеству резиновых смесей и обрешиненных кордов трудно рассчитывать на однородность качества шин.

Изготовление резиновых смесей

Цель : обеспечение стабильного качества резиновых смесей, в том числе и при использовании новых материалов (например, увеличение дозировок

кремнекислоты) при увеличении гибкости производства и снижении затрат на изготовление смесей.

Конечно, решающее значение для стабильности качества резиновых смесей имеет стабильность качества исходных материалов: каучуков, техуглерода, сыпучих и жидких ингредиентов.

Вместе с тем, при колебаниях в самой технологии, увеличивается разброс показателей качества резиновых смесей.

Необходимо также:

- Повышение точности дозирования компонентов резиновых смесей
- Применение систем транспортировки техуглерода, уменьшающих разрушение гранул и потери материала, исключающих смешение разных марок техуглерода.

- Дальнейшее совершенствование резиносмесителей: главное – возможность изменения числа оборотов роторов в ходе цикла смешения в пределах 15-55 или 20-60 об/мин.

- Дальнейшее совершенствование систем автоматизированного управления линиями смешения, то есть подготовкой, дозированием, загрузкой с разгрузкой и выполнением операций в цикле изготовления резиновых смесей, а также работой дорабатывающих машин. И все в реальном масштабе времени.

Обработка и обрезаживание текстильного корда и металлокорда

Переход к массовому производству легковых и грузовых шин в радиальном исполнении, в том числе расширение производства шин ЦМК, существенно сократили потребность в обрезаженном текстильном корде. В то же время возросла потребность в деталях из обрезаженного металлокорда.

В связи с применением полиэфирного корда в производстве легковых радиальных шин, требуется изменение технологии пропитки и термообработки корда.

Совершенствование систем автоматизированного управления с использованием компьютерной техники и новых типов датчиков: воздушных сенсоров (измеряется толщина слоя резины на валке и общая толщина обрезаженного полотна с точностью 10 микрон); бесконтактных лазерных датчиков, которые располагаются один над материалом, другой под материалом.

Профилирование протекторов и боковин радиальных шин

К линиям профилирования с агрегатами из двух экструдеров типа «дуплекс» - все уже привыкли.

Между тем, создание легковых и грузовых - типа ЦМК - радиальных шин с уменьшенными потерями на качество, то есть обеспечивающих при их эксплуатации снижение расхода горючего, сделало необходимым иметь в протекторе достаточно толстый подканавочный слой, до 3 мм у легковых и до 5 мм у шин ЦМК. Для выпуска таких протекторов требуются агрегаты из трех червячных машин холодного питания – типа «триплекс». При этом в линиях

выпуска протекторов, как правило, сохраняется каландр для наложения на низ протектора тонкой - порядка 0,5 мм - прослойки из резины особого состава.

В линиях с агрегатами четырех экструдеров – типа “квадраллекс” – четвертый экструдер, видимо, заменяет каландр и экструдер, питающий его резиновой смесью.

Следует также отметить, что линии профилирования с агрегатами “триплекс” способны повысить качество легковых шин и шин ЦМК, так как позволяют выпускать подбреккерные детали сдублированными с боковинами. Исходя из сказанного, рекомендуется ориентироваться на преимущественное использование агрегатов типа “триплекс” для выпуска протекторов и боковин, сохраняя в линии и прослоенный каландр.

Заготовительные процессы шинного производства

Совершенствование идет в направлении дальнейшего повышения прецизионности размеров, углов закроя, взаимного расположения деталей при их соединении до процесса сборки шин.

Сборка шин

Повышение прецизионности сборочного оборудования, особенно прочности взаимного расположения деталей, концентричности бортовых колец.

Вулканизация шин

Развитие производства легковых и грузовых шин с параллельным ужесточением требований к стабильности показателей однородности сделало необходимым расширение использования секторных (по-другому - сегментных) вулканизационных прессформ.

Одновременно остается актуальной задача повышения экономической эффективности процесса, которая решается путем, в первую очередь, сокращения энергозатрат на вулканизацию шин. Так, освоение паровых режимов вулканизации шин массового ассортимента позволило на 40% сократить энергозатраты.

Инспекция качества шин

Создание отечественного оборудования для оценки силовой неоднородности шин и дисбаланса – уже признанный факт. На очереди - разработка методов использования результатов инспекции качества для оценки стабильности качества на предшествующих переделах производства.

Стабильность качества шин – необходимое условие успеха в конкурентной борьбе [56 -58].

В соответствии со стандартом ISO 8402 термин «качество» определяется как совокупность свойств и характеристик продукции или услуги, которые придают им способность удовлетворять обусловленные или предполагаемые потребности.

Для шин качество – это обусловленное потребителями обеспечение согласованного уровня работоспособности при заданных нагрузках, скоростях, внутреннем давлении в шипах, показателей сцепления с дорожным покрытием

в различных дорожно-климатических условиях, безопасности, комфортабельности и экономичности.

Растут скорости автомобилей, грузоподъемность грузовых машин и автобусов, что предъявляет все более серьезные требования к надежности и безопасности шин. Общие экономические и экологические условия, которые складываются в большинстве стран мира, обуславливают особое внимание к топливной экономичности шин и уменьшению их вредного воздействия на окружающую среду.

Производство шин радиальной конструкции для легковых и грузовых автомобилей во всех диапазонах грузоподъемности и, в большей мере, для сельхозтехники – основное направление, позволяющее изготавливать шины, способные соответствовать комплексу требований потребителей.

Особенно быстро и значительно усложняются требования к наиболее массовым шинам: шинам для легковых автомобилей. В качестве примера напомним факторы оценки качества легковых шин по данным германского концерна БМВ:

- стабильность конструкции;
- хорошая управляемость на сухой и мокрой поверхностях; отсутствие аквапланирования;
- работоспособность в зимних условиях (применительно к зимним и всесезонным шинам); скоростные свойства, прочность посадки на обод, зазор между колесом и деталями корпуса и шасси; комфортабельность;
- уровень внутреннего шума и его соответствие омологационным стандартам на шум;
- силовая и геометрическая однородность, отсутствие образования вмятин,
- пробег, износостойкость;
- сопротивление качению;
- масса;
- прочность каркаса – разрывная нагрузка под действием внутреннего давления.

Характерно, что на первое место поставлена "стабильность конструкции", а ближе к концу перечня само собой разумеющееся и, видимо, уже удовлетворяющие потребителя показатели пробега, вес, сопротивление качению, прочность каркаса

Уровень качества шин есть результат разработки конструкции применительно к конкретным условиям эксплуатации, использования материалов и рецептур и принципиального построения технологического процесса.

Поэтому, говоря о качестве шинной продукции, надо особо обращать внимание на стабильность качества: **потребитель хочет быть уверен, что не среднее качество данных шин данного производителя его устраивает, а именно конкретные приобретаемые им шины.**

На обеспечение стабильности качества продукции нацелены и стандарты

ISO 9000: "В соответствии с идеологией стандартов ISO серии 9000 система качества должна функционировать таким образом, чтобы обеспечить уверенность в том, что проблемы предупреждаются, а не выявляются после возникновения", т.е. чтобы свести к минимуму разброс показателей качества, обеспечить требуемую стабильность всех показателей.

2. Факторы, влияющие на стабильность качества шин.

Факторы, влияющие на стабильность качества шин (также как и других изделий), обычно разделяют на

1. объективные,
2. субъективные

К первой группе факторов относятся:

(1.1) Технический уровень и стабильность качества исходного сырья и материалов.

(1.2) Выбранная технология изготовления изделий (или их деталей).

(1.3) Технический уровень технологии и оборудования, под которыми понимаются:

соотношение машинных (автоматизированных) и ручных технологических и контрольных операций.

Точность работы оборудования: величины допусков на параметры процессов, размеры деталей шин и их взаимное расположение. Технические средства контроля за ходом технологических процессов, качеством полуфабрикатов, деталей, изделий и автоматизированного управления.

Стабильность работы оборудования необходимая частота подналадок; продолжительность межремонтных циклов; наличие самодиагностики

(1.4) Климатические условия производства

Ко второй группе – субъективным факторам относятся:

(2.1) Ритмичность работы предприятия.

(2.2) Правильность определения требований к ведению технологического процесса.

(2.3) Уровень технологической дисциплины.

(2.4) Организация технического контроля качества в производственном процессе.

(2.6) Организация подналадки и стабильной работы оборудования.

Между объективными и субъективными факторами, которые влияют на стабильность качества продукции, есть зависимость, чем выше технический уровень технологических процессов и оборудования, чем стабильнее качество исходных сырья и материалов, тем, при прочих равных условиях, меньше влияние субъективных факторов (и наоборот).

Результаты и перспективы работ в области создания **РТИ** высокого качества изложены в работах Резниченко С. В. [59] и [60] .

Условно все работы этого направления можно разделить на 4 тесно связанные между собой группы. Это:

1.Использование нового сырья или новых сочетаний известных компонентов резиновых смесей.

2.Создание новых конструкций или элементов конструкций

3.Исследования физических, в частности, механических свойств резин и работоспособности изделий в различных условиях эксплуатации.

4.Прогнозирование свойств резин и изделий.

Требования, предъявляемые потребителями к разного типа резиновым техническим изделиям, чрезвычайно разнообразны. Они эксплуатируются при температурах от +450 до -130°С, в условиях действия агрессивных сред, вакуума, излучений разного вида, ультрафиолета и т.д., не говоря уже о разнообразии механических нагрузок. Чтобы удовлетворить этим требованиям, и используются разного типа каучуки и другие ингредиенты резиновых смесей.

Более подробно по сегментам рынок РТИ оценивается следующим образом: тканевая конвейерная лента – 32.1 тыс. т (6 млрд руб.), тросовая конвейерная лента – 1.35 тыс. т (338 млн руб.), рукава высокого давления – 11.6 тыс. т (4.15 млрд руб.), промышленные рукава – 38 тыс. т (10 млрд руб.), прочие РТИ (ремни, формовые и неформовые РТИ, профили и уплотнения и др.) – 135.7 тыс. т (59.2 млрд руб.).

Проблемы применения новых каучуков и ингредиентов, а также разработки по шинам и РТИ регулярно рассматриваются на конференциях резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности: Настоящее и будущее», «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов», а также в журналах «Каучук и резина» и «Промышленное производство и использование эластомеров». В материалах этих конференций и журналах содержится наиболее актуальная информация, необходимая для производства шин и РТИ, удовлетворяющих современным требованиям.

Электронные ресурсы приведены во введении и главе 1.

Библиографический список

1. Каблов, В.Ф. Разработка и исследование полимерных материалов с функционально-активными компонентами / В.Ф.Каблов // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 13: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»).- № 3 (198). - С. 7-28.

2. Каблов, В.Ф. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций. Часть 1. : учеб. пособ. / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М. Я. Логвинова ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 194 с.

3. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций [Электронный ресурс]: учеб. пособие (Часть 2) / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, // Электрон. текстовые дан.(1 файл: 3,5 МБ) – Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2017 г.

4. Большой справочник резинщика. Ч1. Каучуки и ингредиенты/Под ред. С. В. Резниченко, Б 79 Ю. Л. Морозова.- М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012.-744с.; ил.
5. Корнев, Е.А. Технология эластомерных материалов / Е.А. Корнев, А.М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: Эксим, 2009. - 504с.
6. Каблов, В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.
7. Ваниев, М.А. Каучуки для изготовления резино-технических изделий с повышенным ресурсом работоспособности. Учебное пособие / М.А.Ваниев, Н.В.Сидоренко, Д.В.Демидов, Ю.В. Соловьева. –Волгоград, ИУНЛ ВолгГТУ, 2013.-72с.
8. Технология резины: Рецептуростроение и испытания/ Под ред. Дика Дж. С. – СПб: Научные основы и технологии, 2010.-620с.
9. Марк, Дж. Каучук и резина. Наука и технология: монография. Пер.с англ./ Дж.Марк, Б.Эрман, Ф. Эйрич. – М.:Интеллект, 2011.-768с.
10. Гришин, Б.С. Материалы резиновой промышленности / Б.С. Гришин. - Казань: КГТУ,2010. -506с.
11. Пичугин, А.М.. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. Научное издание / А.М.Пичугин. - Москва, 2008.-383 с.
12. Куперман, Ф.Е. Новые каучуки для шин.- М.: НТЦ «НИИШП», 2005. -329с.
13. Нудельман, З.Н. Фторкаучуки: основы переработки, применение.- М.: «НИФ РИ-АС» , 2007. -384с.
14. Осошник, И.А. Производство резиновых технических изделий / И.А.Осошник, Ю.Ф.Шутилин, О.В. Карманова. - Воронеж: Воронеж.гос.технол.акад., 2007.-972с.
15. Махлис, Ф.А. Терминологический справочник по резине / Ф.А. Махлис, Д.Л. Федюкин. – М.: Химия. 1989. – 400 с.
16. Федюкин Д.Л. Технические и технологические свойства резин / / Ф.А. Махлис, Д.Л. Федюкин. – М.:Химия, 1985. 240с.
17. Каблов, В.Ф., Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами: монография // В.Ф.Каблов, Н.А. Кейбал, О.М. Новопольцева. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 203 с.
18. 17. Каблов, В.Ф. Огнетеплозащитные эластомерные композиции и покрытия на их основе: учебное пособие / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, О.М. Новопольцева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. –87 с.
19. Каблов, В.Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии (часть 1): монография / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – 406 с.

20. Пичугин, А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин / А.М. Пичугин. – М.: ООО «НИИШП», 2008. -383с.
21. Агаянц, И.М. Поваренная книга резинщика / И.М. Агаянц. - М: Гелиопринт. 2009. – 120 с
22. Handbuch für die Gummi - Industrie. - Leverkusen: Bajer, 1992. – 797 с.
23. Handbook of elastomers / Ed by A. K Bhowmick. H. L. Stephens. - 2 nd edition - N. Y., Basel: Marcel Dekker, 2001. – 922 p.
24. White, J.R. Rubber Technology's: Handbook / J. R White. S. K. De. United Kingdom: Smithers Rapra Technology, 2001.- Vol.1.- 600 p.
25. Handbook of Specialty Elastomers/ Edited by Robert C. Klingender. - USA: CRC Press. 2008. - 558
26. Гришин, Б.С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития / Б.С.Гришин. - Казань: КНИТУ, 2016. — 420 с.
27. Каблов, В.Ф. Эластомерные системы с нано-микрорегетерогенными функционально-активными технологическими и модифицирующими добавками
28. Каблов, В.Ф. Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография / В.Ф.Каблов, С.Н. Бондаренко, Н.А. Кейбал, ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - 237 с.
29. Кейбал, Н.А. Закономерности формирования клеевых структур и их влияние на адгезионную прочность составов на основе хлорсодержащих каучуков, модифицированных аминсодержащими соединениями: Автореферат дис. ... докт. тех. наук: 02.00.06 / Кейбал Наталья Александровна; ВолгГТУ. - В., 2012. - 48 с.
30. Руденко, К.Ю. Влияние армирования волокнистыми наполнителями клеев на основе полихлоропрена на адгезионные свойства/ К.Ю.Руденко, Н.А. Кейбал, С.Н.Бондаренко, В.Ф. Каблов // Промышленное производство и использование эластомеров. - 2012. - № 4. - С. 39-43.
31. Руденко, К.Ю. Исследование влияния модификации волокнистых наполнителей на адгезионные свойства клеевых составов на основе полихлоропрена / / К.Ю.Руденко, Н.А. Кейбал, С.Н.Бондаренко, В.Ф. Каблов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2012. - № 11. - С. 14-16.
32. Руденко, К.Ю. Модификация клеевых составов на основе полихлоропрена волокнистыми наполнителями/ / К.Ю.Руденко, Н.А. Кейбал, С.Н.Бондаренко, В.Ф. Каблов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2011. - №12. - С. 21-22.
33. Провоторова, Д.А. Модификация непредельных каучуков в низкотемпературной плазме как способ улучшения их адгезионных свойств/ Д.А. Провоторова, В.Ф.Каблов, А.Н. Озерин, А.Б.Гильман, М.Ю.Яблоков, В.И. Аксёнов, Н.А. Кейбал // Клеи. Герметики. Технологии. - 2013. - № 9. - С. 06-08.

34. Каблов, В.Ф., Кейбал, Н.А., Провоторова, Д.А., Митченко, А.Е. Влияние микроволнового излучения на прочностные свойства эластомерных композиций на основе непредельных каучуков [Электронный ресурс] / В.Ф.Каблов, Н.А. Кейбал, Д.А. Провоторова, А.Е.Митченко // Современные проблемы науки и образования. - М., 2014. - № 5; URL: <http://www.science-education.ru/119-14866>.
35. Каблов, В.Ф. Вторичное использование вулканизованных резиновых отходов с применением различных физико-химических эффектов / В.Ф.Каблов, А.В.Перфильев, В.П.Шабанова, В.А.Егоров, А.Л. Суркаев// Каучук и резина. - 2014. - № 1. - С. 50-52.
36. Каблов, В.Ф. Инновационная технология изготовления эбонитовых изделий из резиновой крошки активированной СВЧ-излучением/ В.Ф.Каблов, А.В.Перфильев, В.П.Шабанова // Инновационная наука. - 2016. - № 10, ч. 2. - С. 56-58.
37. Каблов, В.Ф. Перспективные способы активации резиновой крошки / В.Ф.Каблов, А.В.Перфильев, В.П.Шабанова, // Каучук и резина. - 2016. - № 3. - С. 44-47.
38. Каблов, В.Ф., Перфильев, А.В., Шабанова, В.П. Особенности активации резиновой крошки из неполярных каучуков микроволновым излучением // VI Всероссийская конференция Каучук и резина – 2016: традиции и новации. П.10.
39. Тескер, С.Е. Разработка и исследование антифрикционных полимерных покрытий на основе фторэластомера СКФ-32, полученных с использованием излучения лазера: Автореферат дис. ... канд. тех. наук: 05.02.01 / Тескер Сергей Ефимович; ВолгГТУ. – В., 2001. – 16 с.
40. Кокорина, С.В. Модификация фторэластомерной композиции под воздействием ИК и УФ излучения: Автореферат дис. ... канд. тех. наук: 02.00.06 / Кокорина Светлана Владимировна; ВолгГТУ. – В., 2006. – 19 с.
41. Пучков, А.Ф Борсодержащий композиционный противостаритель ПРС-1 В / А.Ф.Пучков, М.П.Спиридонова, В.Ф.Каблов, С.В. Лапин // Каучук и резина. - 2010. - № 6. - С. 14-16.
42. Пучков, А.Ф.. Использование для защиты эластомеров противостарителей в виде их эвтектических сплавов/ А.Ф.Пучков, В.Ф.Каблов, С.В. Туренко // Современные наукоемкие технологии. - 2005. - №8. - С. 17-20.
43. Пучков, А.Ф. Капсулирование жидких органических композиций тонкодисперсными наполнителями/ А.Ф.Пучков, В.Ф.Каблов, С.В.Лапин, М.П.Спиридонова, М.И.Шаров// Промышленное производство и использование эластомеров. - 2013. - № 4. - С. 19-22.
44. Пучков, А.Ф., Спиридонова, М.П., Каблов, В.Ф., Казначеева, В.А. Новый технологический приём для получения противостарителей пролонгирующего действия/ А.Ф.Пучков, М.П.Спиридонова, В.Ф.Каблов, В.А. Казначеева // Каучук и резина. - 2012. - № 3. - С. 24-28.

45. Пучков, А.Ф. Получение борсодержащих соединений в расплаве е-капролактама для блокированных ди- и полиизоцианатов/ А.Ф.Пучков, С.В. Туренко, В.Ф.Каблов, С.В.Лапин// Каучук и резина. - 2009. - № 6. - С. 13-15.
46. Пучков, А.Ф., Спиридонова, М.П., Лапин, С.В., Каблов, В.Ф. Свойства сплава е-капролактама – борная кислота и превращения в нём / А.Ф.Пучков, М.П.Спиридонова, С.В.Лапин, В.Ф.Каблов// Каучук и резина. - 2013. - № 6. - С. 8-9.
47. Новопольцева, О. М. Ингредиенты полифункционального действия на основе азометинов для технических резин: Автореферат дис. ... докт. тех. наук: 02.00.06 / Новопольцева Оксана Михайловна; ВолгГТУ. - В., 2010. - 25с.
48. Новаков, И.А. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / И.А.Новаков, С.И.Вольфсон, О.М.Новопольцева, М.А.Кракшин. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 332 с.
49. Гришин, Б.С. Инновационные технологии производства усиленных эластомерных композитов / Б.С. Гришин // Каучук и резина. - 2016. - №2. - С.58.
50. Гришин, Б.С. Развитие интегральных технологий производства усиленных композитов/ Б.С. Гришин // Промышленное производство и использование эластомеров. 2014.№3.С.3.
51. Гришин, Б.С. Развитие представлений об усилении эластомеров (сообщение 1) / Б.С. Гришин // Промышленное производство и использование эластомеров. - 2016. - №1.- С.3.
52. Резниченко, С.В. Каучук и резина 2016: традиции и новации / С.В.Резниченко, Ю.Л.Морозов, Т.Б. Коникова // Каучук и резина. - 2016. - №3.- С.56.
53. Гришин, Б.С. Резиновая Промышленность России – от настоящего, через прошлое к будущему/ Б.С. Гришин // Промышленное производство и использование эластомеров. 2015.№1.С.3.
54. Гришин, Б.С.Инновационные материалы и технологии на рынке продукции резиновой промышленности / Б.С. Гришин // Сборник докладов XVII международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии – 2011 г» - Москва 23 – 27 мая 2011 г.
55. Коникова, Т. Б. Каучук и резина-2017: традиции и новации. 7-я Всероссийская конференция в Экспоцентре .Обзор докладов, представленных на 7-ой Всероссийской конференции "Каучук и резина-2017/ С.В.Резниченко, Ю.Л.Морозов, Т.Б. Коникова // Каучук и резина. – 2017. - Т. 76, № 3. - С. 186-199
56. Басс, Ю.П., Технологические аспекты производства шин в России. Проблемы шин, РТИ и резинокордных композитов: докл. , «НИИШП». / Ю.П. Басс, М.Р. Зарецкий. - М., 2000. - С. 14-29.
57. Басс, Ю.П.Стабильность качества шин - необходимое условие успеха в конкурентной борьбе. . Проблемы шин, РТИ и резинокордных

композитов: докл. , «НИИШП»/ / Ю.П. Басс, М.Р. Зарецкий, С.П. Захаров . - М., 1998. - С. 3-23.

58. Долговечность шин: конструкционные и эксплуатационные факторы: учеб. пособ.(гриф) . Доп. УМО по образованию в области транспортных машин и транспортно-технологических комплексов / П.А. Кулько, И.Я. Шиповский, В.Ф. Каблов, А.В. Голубь; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2013. - 105 с.

59. Результаты и перспективы работы НИИЭМИ в области создания РТИ высокого качества Резниченко С.В., Ларионов В.Ф., Морозов ЮЛ, Бухина М.Ф. Проблемы шин, РТИ и резинокордных композитов: докл. , «НИИШП». - М., 2000. - С. 56-69.

60. Каучуки, шины и РТИ 2016 – итоги отраслевой конференции INVENTRA <https://mplast.by/novosti/2016-11-03-kauchuki-shinyi-i-rti-2016-itogi-otraslevoy-konferentsii-inventra/>

Глава 5. Защита полимеров от старения и горения

5.1. Защита полимеров от старения

Старение полимеров – сложный физико-химический процесс, протекающий в неравновесной открытой гетерогенной системе. Старение приводит к деструкции и/или структурированию макромолекул, изменению физической структуры, протеканию диффузионных процессов и других структурных и химических изменений в материале.

Проблеме старения полимеров посвящено большое количество работ. Особенно стоит отметить работы, выполненные под руководством академика Эммануэля М.М. , Заикова Г.Е. , Кузьминского и др.[1-8].

В мире производится более 300 млн. т полимеров. Важна и динамика производства: темпы роста производства полимеров опережают темпы роста производства металлов на 25-30%. Ясно, что при таких масштабах производства вопросы качества выпускаемой продукции имеют первостепенное значение.

Защита полимеров от старения связана со следующими проблемами (Г.Е. Заиков):

1. Продление срока службы изделий. В самом деле, если удастся продлить время жизни полимерных изделий, например, в два раза, то это будет равносильно увеличению их производства в два раза.

2. Количественное прогнозирование стойкости полимерных изделий. Если время надежной эксплуатации будет занижено, то детали из полимеров будут изъяты из эксплуатации раньше, чем будут исчерпаны их ресурсы, и это неэкономично. Если же сроки эксплуатации будут завышены, то полимерное изделие выйдет из строя во время работы, что может привести к аварии или еще более тяжелым последствиям.

3. Использование процессов деструкции в качестве метода модификации полимерных изделий. Этим методом успешно пользуются при гидролитической деструкции тонкого поверхностного слоя нитей из триацетата целлюлозы, что позволяет создать неэлектризуемые, незагрязняемые (не притягивающие пыль), хорошо прокрашиваемые ткани, так как на поверхности нити вместо сложноэфирных ацетатных групп (гидрофобных по своей природе и потому накапливающих статическое электричество) создаются гидроксильные группы, по которым электрические заряды легко стекают.

4. Вторичное использование отработанных (состарившихся) полимерных изделий. В настоящее время, когда количество отходов, отработавших свой срок изделий из полимеров велико, вопросы вторичной переработки полимеров, регенерации мономеров, пиролиза полимерных отходов с целью получения газообразного топлива становятся крайне актуальными.

5. Проблемы охраны окружающей среды, а также и экономические соображения – за нефтью (исходным сырьем для полимеров) нужно идти все

дальше на север и восток, глубже в море и толщу земли, а это значит, что в будущем полимеры будут стоять дороже. Нельзя сжигать полимерные отходы на свалках, так как при этом образуется большое количество ядовитых веществ, включая синильную кислоту и диоксин. Складывающуюся же в целом ситуацию по охране окружающей среды английский ученый Джордж Баттон охарактеризовал остроумной альтернативой: "Одно из двух: или люди сделают так, чтобы в воздухе было меньше дыма, или дым сделает так, чтобы на Земле стало меньше людей".

6. Создание и поиски путей применения саморазлагающихся полимеров одноразового использования. Идея заключается в том, чтобы создать полимеры из блоков, связанных шарнирными группами. Причем блоки должны быть прочными, а шарнирные группы в одних условиях (во время эксплуатации) - прочными, а в других случаях (после эксплуатации) - непрочными. Такие шарнирные группы, как правило, нестойки по отношению к свету или гидролитическим процессам. Поэтому после использования, попав в отходы, такие полимеры легко разлагаются по этим группировкам на блоки-олигомеры, которые растворяются в почве и затем поедаются бактериями.

Подавляющее большинство процессов старения полимеров протекает по радикально-цепному механизму. Проблема старения полимеров и их стабилизации составляет большой раздел полимерного материаловедения – науки о создании полимерных материалов, их переработки, сохранении и регулировании их эксплуатационных свойств.

Под стабилизацией полимеров понимают применение химических и физических методов, которые снижают скорость старения (деструкции) полимеров и полимерных изделий.

Физические методы стабилизации обычно связывают с изменением скорости транспорта (диффузии) реагирующих частиц. Например, для замедления процесса гидролитической деструкции полимеров можно понизить скорость диффузии агрессивной среды (воды, растворов кислот, оснований и солей) в полимерную матрицу. Широко применяются и так называемые защитные воски, образующие на поверхности защитную пленку.

Химические методы стабилизации, как правило, связаны с добавками в полимер различных химикатов, которые перехватывают активные частицы (в первую очередь, осколки молекул – атомы, радикалы, ионы), ответственные за старение (деструкцию) полимеров.

Создание препятствий протеканию свободно радикальных процессов, приводящих к введению атомов кислорода в макромолекулы каучука, осуществляется использованием противостарителей, которые делятся на два класса: превентивного типа и обрывающие цепь окисления.

Наибольшее значение среди всех превентивных механизмов как с теоретической, так и с практической точек зрения имеет разложение гидропероксидов без образования свободных радикалов. Идеальным можно

считать случай, когда в полимере после его получения и в процессе эксплуатации вообще нет гидропероксидов.

К классу обрывающих цепь окисления относятся противостарители, которые были открыты первыми и с которых начались исследования по стабилизации полимеров. В ранних исследованиях было установлено, что некоторые вулканизирующие агенты значительно повышают устойчивость конечного продукта к старению. Такими агентами оказались ариламины, один из которых – дифениламин – стал первым антиоксидантом, производимым промышленностью. Дифениламин обладает слишком высокой летучестью, чтобы быть использованным в современной резиновой промышленности, но алкилированные производные с более высокой молекулярной массой, такие как октилированный дифениламин, являются промышленными антиоксидантами для каучуков, применяемых при высоких температурах.

В настоящее время производится большое количество противостарителей, однако их разработка продолжается [1-8].

Актуальными проблемами в области создания препятствий протекания свободно радикальных процессов в полимерах, по которым все еще отсутствует единодушное мнение, и от решения которых зависит не только возможность описания механических свойств материалов, но и новые подходы к их стабилизации, являются следующие:

- выявление центров окислительной деструкции и механизмов вторичных превращений макромолекул при различных режимах старения, близких к эксплуатационным: при различных температурах, концентрации кислорода, наличии химических примесей – инициаторов, инициирующих воздействий (механических, физических) и ингибиторов;

- изучение роли углеродных наполнителей при старении технических резин, т.е. возможного химического или иного участия углеродных наполнителей на отдельных стадиях процесса;

- определение относительного вклада эффективных и «непроизводительных» потерь стабилизаторов при окислительном и атмосферном старении технических наполненных и ненаполненных резин;

- исследование взаимосвязи между кинетическими параметрами деструкции эластомеров и темпами изменения механических свойств резин.

Цикл работ по разработке противостарительных систем был выполнен и на каф. ВТПЭ ВПИ под руководством Каблова В.Ф. и Пучкова А.Ф.

Исследованию особенностей поведения эластомерных материалов при высокотемпературном воздействии был посвящен ряд наших работ [15-16, 52-53], а также работы по исследованию различных функционально-активных соединений в качестве стабилизаторов термоокислительного старения, в том числе, на основе аминоксидных олигомеров (полифункциональные модификаторы КПА и др.) [12], а также комплексных соединений капролактама.

В основе синтеза лактамсодержащих молекулярных комплексов (ЛСМК) и комплексных соединений (ЛКС) разрабатываемых доц. Пучковым с сотр., лежит неординарная способность к конформизму ϵ -капролактама ко многим органическим и неорганическим соединениям. При нормальных условиях их вязкость находится в пределах 30-300 сПз. Являясь дисперсионной средой, бинарные расплавы ϵ -капролактама, способны, затем, переходить в лигандную сферу ЛКС. Оказывая незначительное влияние на процесс структурирования каучука, они способны, проявляя синергизм в защитном действии, более длительное время сохранять эластомеру свойства при термоокислительном старении.

Синтезированные таким образом в расплаве ϵ -капролактама ЛСМК и ЛКС нашли применение в производстве шин и РТИ [15- 19]. См. гл.4 .

Перспективным направлением в области защиты полимеров от термоокислительного старения являются проводимые нами совместно с кафедрой ПЭБЖ ВолгГТУ работы по использованию биоантоксидантов и других биологически-активных соединений [23-24].

Процессы старения в экстремальных условиях

При воздействии эксплуатационных факторов на полимерный материал можно выделить два режима эксплуатации: нормальный и режим, присущий экстремальным условиям. Для нормального режима характерно относительно медленное и плавное изменение показателей в процессе эксплуатации. При этом, действующие значения факторов (температура, концентрация агрессивной среды и т.п.) находятся далеко от пределов работоспособности материалов. Как показали проведенные исследования, для экстремального режима эксплуатации значения действующих факторов приближаются к пределам работоспособности или даже попадают в область «неработоспособности». Материал в этом режиме способен катастрофически разрушаться, а изменение показателей описываются, как правило, нелинейными, в том числе, экстремальными зависимостями. Долговечность, тем не менее, может быть в некоторых случаях достаточной, например как будет показано ниже, в условиях одноосного динамического нагружения или абразивного износа. При этом, нелинейность поведения полимерных материалов усиливается по мере приближения эксплуатационных параметров к критическим. В то же время, нелинейные системы могут иметь при некоторых значениях параметров и зоны устойчивости.

В экстремальных условиях эксплуатации может происходить катастрофическое разрушение резин. К таким условиям можно отнести эксплуатацию конвейерных лент и рукавов, работающих в металлургических производствах и шахтах, попадающих в зону пожара, амортизаторов, различных силовых РТИ, а также эксплуатацию шин в период автогонок. Возникает вопрос – можно ли повлиять технологическими добавками на структурные превращения, не изменяя при этом природу полимера и отодвигая тем самым время катастрофического разрушения резины?

Системы в состоянии неустойчивости особенно чувствительны к небольшим внешним воздействиям, которые могут приводить не только к разрушению системы, но и, напротив, переводить ее в новое стационарное состояние, которое хотя и не является равновесным, но характеризуется достаточной стабильностью. Характерным примером является упрочнение резин при начальных стадиях старения, когда резины содержат в своем составе полимеробразующие соединения или структурирующие добавки.

В таком случае, долговечность материала также может быть существенно повышена при введении в его состав функционально-активных компонентов, обеспечивающих защиту материала при эксплуатации.

Весьма эффективным оказалось использование поликонденсационноспособных соединений и мономеров (ПКСМ) в резинах при высокотемпературном старении [7, 9-10, 25-27].

Проявление защитного эффекта при использовании ПКСМ в резинах можно объяснить не только эффектом усиления за счет образования частиц твердеющей при старении новой термостойкой полимерной, например, полиэфирной, фазы. Накапливаемые в процессе старения полимерного материала карбонильные, карбоксильные, гидроксильные и другие кислородсодержащие группы, способны реагировать с функциональными группами ПКСМ и продуктами их превращения, а также образовывать дополнительные межмолекулярные химические связи.

Кинетика протекания старения достаточно сложна. Типология кинетических процессов включает различные типы кинетических кривых и их моделей [1, 7, 9-10, 27]. В ряде случаев возможно использование кинетических эффектов для продления срока работоспособности эластомерных материалов.

Процессы старения эластомерных материалов с термодинамической точки зрения можно рассматривать как процессы дезорганизации и самоорганизации в открытых нелинейных системах [9-11, 27]. Процессами, происходящими в таких системах, можно управлять как организацией цепочек физико-химических превращений в самих системах, выделяя различные функциональные подсистемы, так и с помощью внешних управляющих воздействий (термодинамических сил и потоков). В случае внешних воздействий, в соответствии с принципом Онзагера, возможно сопряжение термодинамических сил и потоков. Это позволяет реализовать дополнительные возможности по воздействию на процесс старения.

При старении материалов вблизи температуры деструкции существенно может меняться механизм старения и соответственно, способы защиты.

Важной особенностью эластомерных материалов является протекание в них реакций соокисления. Кинетические особенности радикальных реакций в многокомпонентных полимерных системах могут привести к ускоренному старению полимера с более подвижными атомами водорода и замедлению реакций окисления у более инертного полимера. Учет этого фактора требует корректировки противостарительной группы.

Поскольку эластомерные материалы являются микрогетерогенными, многофазными материалами, то большое влияние на процесс старения оказывают диффузионные процессы, в т.ч. миграция компонентов. При увеличении температуры эксплуатации усиливается летучесть компонентов, включая летучесть противостарителей. В связи с этим, актуальной является задача снижения летучести противостарителей при сохранении ими достаточной подвижности (способности «попадания» в зоны появления свободных радикалов на разрушающихся макромолекулах).

Достаточно эффективно эта задача решается при применении композиционных систем противостарителей. Нами предложены противостарительные системы, способные к постоянному «высвобождению» активных подвижных противостарителей из микро- и наночастиц. Противостарители находятся в матрице частиц в пересыщенном состоянии. При эксплуатации они постоянно мигрируют в дисперсионную среду эластомера. Рассмотрены различные варианты реализации этого способа.

Структура эластомерных материалов на различных уровнях (надмолекулярные структуры, структура в наполненных системах, наличие нескольких полимерных фаз, границ раздела полимер-наполнитель, полимер - волокно, полимер - полимер) во многом предопределяет кинетику старения. Оптимальным в частности, является создание непрерывной фазы устойчивого к старению полимера в дисперсионной среде другого, создание барьерных слоев наполнителей и защитных поверхностных слоев и покрытий, выдерживающих статические и динамические нагрузки [9-11, 27].

Была также проведена разработка температуростойких эластомерных материалов на основе этиленпропиленовых каучуков модифицированных высокодисперсными частицами металлов. Работа выполнялась совместно с Южным научным центром РАН под руководством академика И.А. Новакова и Каблова В.Ф. Модификация наиболее эффективна для эластомерных материалов, предназначенных для работы в условиях экстремального высокотемпературного старения (теплозащитные покрытия, изделия буровой техники и металлургического оборудования) [20-22].

5.2. Огнетеплозащитные материалы

Особенно остро проблемы повышения эффективности эластомерных материалов возникают при разработке таких сложных эластомерных материалов как огнетеплозащитные и агрессивостойкие. Так, теплозащитные материалы (ТЗМ) подвергаются воздействию высокотемпературных (выше 3000⁰K) газовых потоков, статических и динамических нагрузок. Задача создания высокоэффективных ТЗМ весьма актуальна, так как снижение веса теплозащитных покрытий и повышение их надежности является одним из важных направлений улучшения тактико-технических характеристик изделий в целом. Эти материалы (ТЗМ) применяются в ряде областей техники в

экстремальных условиях эксплуатации при воздействии высокотемпературных газовых потоков, при огнетеплозащите в строительных конструкциях, нефтегазодобывающем оборудовании и трубопроводах, в летательных аппаратах, в химическом машиностроении и т.п.

Существующие материалы не удовлетворяют возрастающим потребностям, так как в указанных экстремальных условиях эксплуатации многие традиционные подходы не позволяют повысить эффективность эластомерных материалов. Так, например, при высоких температурах (близких к температуре пиролиза) оказывается нецелесообразным использование широко применяемых термостабилизаторов, практически неразработанными являются проблемы замедления самого процесса пиролиза, защиты от действия кислотных агрессивных сред, особенно многокомпонентных.

Анализируя новейшие тенденции в развитии эластомерных материалов, пришли к выводу, что таким новым подходом с учетом специфики предметной области является создание или "проектирование" эластомерных материалов на базе неравновесных структур с функционально-активными компонентами, способных к целенаправленному изменению при эксплуатационных воздействиях, приводящему к стабилизации к внешним воздействиям или возникновению таких физико-химических превращений в материале, которые обеспечивают сохранение функциональных характеристик, хотя бы и за счет его частичного разрушения (теплозащитные материалы, прокладочные и антифрикционные материалы). Иначе говоря, такое направление предусматривает разработку принципиально новых материалов с активными "приспособительными" (адаптационными) функциями.

Разработка эластомерных материалов с адаптивной структурой будет эффективна при следующих условиях: во-первых, при создании неравновесной, но достаточно стабильной структуры, способной к изменению в направлении к более устойчивому, в том числе к динамически устойчивому состоянию; во-вторых, в состав резины должны входить функционально-активные компоненты, обеспечивающие активные приспособительные функции за счет физико-химических превращений в объеме и/или на поверхности резины; в-третьих, материал должен иметь достаточно устойчивую структуру или "каркас", обеспечивающий сохранение целостности системы при протекании в ней динамических процессов.

В то же время, среди технологов часто господствует убеждение в необходимости создания возможно более "инертных", устойчивых в химическом отношении резин. Это убеждение во многом исходит из классической термодинамики, рассматривающей равновесные, закрытые системы. Такая установка на системы с минимальным значением свободной энергии, системы с полностью израсходованными функциональными группами, на системы с большой устойчивостью являлась господствующей для этапа разработки материалов, работающих далеко от пределов работоспособности.

Проблемы разработки ТЗМ рассмотрены в наших публикациях и монографиях [12,13, 25-28].

Горение полимеров и защита от горения

Полимеры, обладая ценным комплексом свойств, имеют и существенный недостаток – низкую стойкость к горению. Широкое применение полимеров привело к увеличению числа пожаров. Статистика показывает, что более чем в 75 % случаев причиной пожара является возгорание органических полимерных материалов даже от так называемых “малокалорийных источников тепла” (спичка, тлеющая сигарета). Особо следует отметить токсичность продуктов неполного сгорания полимеров.

В связи с этим все более актуальной становится проблема снижения **горючести** полимерных материалов, так как в подавляющем большинстве случаев они легко возгораются под воздействием источников открытого пламени. Проблема снижения горючести полимеров оказалась весьма сложной.

Согласно работам Берлина А.А. [1], горение полимеров представляет собой очень сложный физико-химический процесс, включающий как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе (а также химические реакции превращения и окисления газовых продуктов), так и физические процессы интенсивных тепло- и массопередачи. Реакции в конденсированной фазе фактически приводят к образованию двух основных типов продуктов: газообразные вещества (горючие и негорючие) и твердые продукты (углеродсодержащие и минеральные). При протекании реакции в газовой фазе в предпламенной области образуются топливо для пламени, сажа и другие продукты [1]. Полимеры, содержащие галогены, относятся к трудновоспламеняемым, трудносгораемым.

Горение полимеров зависит от кинетических параметров химических процессов, протекающих при горении, от коэффициента диффузии горючих летучих веществ из материала в газовую фазу, в которой и развивается горение, от теплопроводности материала. На горючесть полимерных материалов оказывают влияние сгораемые компоненты – наполнители, технологические и эксплуатационные добавки. Горение полимеров начинается эндотермической стадией деструкции с образованием остатка и горючих газов, затем происходит экзотермическое сгорание этих продуктов. Выделяющееся тепло частично рассеивается (уносится), а в основном расходуется на термическую деструкцию новой порции полимерного материала. Пониженная горючесть полимера часто обусловлена обильным выделением негорючих летучих продуктов в газовую фазу или ускоренным протеканием процессов образования твердых конденсированных продуктов (кокса и других) [3].

Однако большинство авторов [6-9] в процессе горения полимеров выделяют пять пространственных зон: нагрев, деструкция, воспламенение, горение и догорание (рис. 1.1).

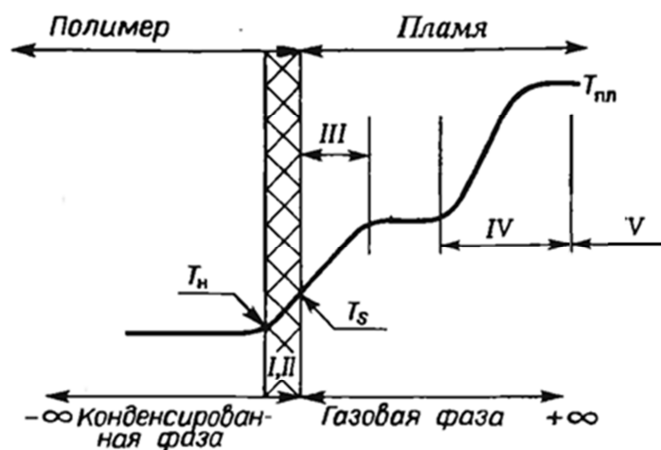


Рисунок 5.1 – Схема основных зон горения полимеров: I – зона прогрева; II – поверхностная зона, зона деструкции; III – зона воспламенения (зона «шипящей» реакции); IV – зона пламени, V – зона догорания

Процесс горения полимеров возникает чаще всего в результате воспламенения летучих соединений в газовой фазе, хотя он может начаться и вследствие гетерогенной реакции на поверхности раздела фаз.

Критические условия воспламенения в значительной степени определяются источником зажигания и условиями окружающей газовой среды. При наличии в полимерах связей C=O, O–H, P=O, S=O, C=N, Si–O, B=N, P=N, особенно сомкнутых в устойчивые циклы, горючесть полимеров снижается. В то же время известно, что, несмотря на меньшую прочность связей C–Br и C–Cl, по сравнению с прочностью связи C–F, присутствие брома в полимере более эффективно содействует уменьшению горючести, чем такое же количество хлора или фтора. Это же относится и к полимерам, содержащим связи P–O–C, P–C. Пониженная горючесть полимеров со связями C–Br, C–Cl, P–O–C обусловлена процессами, ингибирующими в поверхностной и предпламенной зонах воспламенение и развитие горения из-за выделения большого объема негорючих газообразных продуктов [37-41].

Способы придания огнестойкости полимерам и полимерным материалам

Существует несколько способов придания огнестойкости полимерам и полимерным материалам. Синтез огнестойких полимеров является сложной задачей из-за отсутствия четких принципов их создания, зависимости строения полимера и его огнестойкости. Основными направлениями являются следующие:

- 1) получение неорганических или элементоорганических полимеров, огнестойкость которых выше, чем огнестойкость органических;
- 2) получение огнестойких органических полимеров полимераналогичными превращениями за счет проведения галогенирования, фосфорирования и других процессов, карбонизации, графитизации и т. д., в

результате чего в цепи полимеров вводятся фрагменты, способствующие снижению горючести;

3) получение полимеров из мономеров, содержащих антипирюющие группы атомов. Вторым и третий способы получили развитие после накопления данных о влиянии антипиренов на огнестойкость полимерных материалов, получаемых из обычных органических полимеров. Вторым способом осуществляют химически (полимераналогичные превращения) или технологически (химически активные антипирюющие добавки являются компонентами полимерного материала и изменяют состав и структуру полимера, часто и других компонентов в процессе переработки полимерного материала в изделия);

4) получение полимеров с минимальным содержанием водорода или вовсе без водорода. Огнестойкие полимерные материалы получают из огнестойких или обычных (выпускаемых промышленностью в большом объеме) полимеров.

Основными способами придания огнестойкости полимерным материалам являются следующие:

1) использование огнестойких полимеров;

2) введение антипиренов (особенно наноразмерных, инертных и химически активных антипирюющих модификаторов) в процессе получения полимерного материала;

3) введение наполнителей, в том числе выполняющих роль инертных антипиренов, особенно наноразмерных;

4) огневая защита полимеров, полимерных материалов и изделий из полимерных материалов (огнезащитные, в том числе «вспучивающиеся» покрытия).

Последние три направления являются основными в получении огнестойких полимерных материалов и существенно преобладают над целенаправленным использованием огнестойких полимеров для получения полимерных материалов. Применение того или иного способа придания огнестойкости зависит от ряда требований, прежде всего, определяющих изменение технологических и эксплуатационных свойств [37].

В работах [26-28] рассмотрены современные представления о механизмах горения полимерных материалов, приведены сведения об огнезащитных покрытиях и о современных теплозащитных материалах, работающих в экстремальных условиях, и особенностях их работы, описаны пути снижения горючести полимерных материалов, представлены механизмы огнетеплозащиты с использованием антипиренов и работа интумесцентных полимерных покрытий. Дан анализ применяемых в настоящее время антипиренов с различным принципом действия.

В работе значительное место уделено различным фосфор-, азот-, борсодержащим огнезащитным составам, в том числе полученным авторами работы. Это связано с тем, что одними из наиболее эффективных ингибиторов

процессов горения и тления различных полимеров является фосфор и его соединения. Фосфорорганические соединения действуют преимущественно в конденсированной фазе, изменяя направление процессов деструкции, способствуя увеличению коксового остатка и снижению количества газообразных горючих продуктов. На поверхности полимера образуется вспененный стеклообразный слой полифосфорной кислоты с низкой теплопроводностью, который снижает количество тепла, проходящего внутрь полимера. Некоторые виды фосфорсодержащих антипиренов разлагаются с образованием газообразных соединений, в этом случае фосфор обеспечивает образование сажевых конгломератов, что снижает полноту сгорания и увеличивает светимость пламени. В отличие от галогенсодержащих антипиренов, фосфорсодержащие соединения не переходят в газовую фазу и не увеличивают токсичность горения.

Введение фосфорсодержащих фрагментов в системы полимерных композиций не только снижает их горючесть, но и часто повышает адгезию, противокоррозионную стойкость и другие полезные свойства. Добавки на основе фосфора – единственные, которые препятствуют тлению, т.к. фосфорсодержащие антипирены действуют на начальных стадиях процесса горения, предотвращая разогрев и вызывая дегидратацию полимера, ускоряя его коксование, поэтому они больше подходят для зоны пиролиза.

Характеристики фосфорсодержащих добавок могут быть улучшены путем синтеза новых полифункциональных интумесцентных систем на основе фосфор-, бор-, азот-, галогенсодержащих соединений, при совместном введении которых в полимерные связующие наблюдается синергический эффект, заключающийся в реализации эффектов вспучивания и образования защитного коксового слоя [26-27].

Основополагающими работами в области теплозащитных материалов для экстремальных условий эксплуатации в нашей стране были работы Полежаева Ю.В. с соавторами, Белова В.П., Фахрудинова Н.Х., работы, проводимые в ЦНИИСМ под руководством Кулькова А.А, в том числе по моделированию ТЗМ, выполняемые под руководством В.Л. Страхова, следует отметить также цикл работ по огнетеплозащите, выполненный А.Н. Гаращенко, работы, выполняемые в ВИАМЕ, институте химической физики, институте синтетических полимерных материалов РАН, Томском государственном техническом университете под руководством Г.В. Кузнецова, работы Кодолова В.И., Липанова А.М. и др. в Ижевском государственном техническом университете и Уральском отделении РАН и других организациях [29-34], а также работы, выполняемые в ВолгГТУ и ВПИ (филиале) ВолгГТУ под руководством Каблова В.Ф.

Особенностям горения полимерных материалов посвящено большое количество работ. В нашей стране научные основы горения были заложены научными школами Н.Н. Семенова, Я.Б. Зельдовича и Д.А. Франк-Каменецкого. Значительная часть исследований, связанная с вопросами горения

полимеров, проведена Берлиным А.А., Халтуринским Н.А., Заиковым Г.Е., Асеевой Р.М., Машляковским Л.Н., Кодоловым В.И. и другими авторами [35-41]. Разработке полимеров и полимерных материалов пониженной горючести были посвящены и работы, проводимые в ВолгГТУ и Волжском политехническом институте (филиал) ВолгГТУ под руководством Тужикова О.И., Каблова В.Ф. и Бондаренко С.Н.

Библиографический список

1. Эмануэль, Н.М. Химическая физика старения полимеров / Н.М.Эмануэль, А.Л. Бучаченко. - М.: Наука, 1984. - 342 с.
2. Заиков, Г.Е. Деструкция и стабилизация полимеров/ Г.Е.Заиков.- М.: Изд-во МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1993. 248 с.
1. Заиков, Г. Е. Старение и стабилизация полимеров / Г. Е. Заиков // Успехи химии. - 1991. - № 10, Т. 60. - с. 2220-2244.
2. Долбин, И. В. Структурная стабилизация полимеров: фрактальные модели / И.В.Долбин, Г.В.Козлов, Г.Е. Заиков. - М.: Академия Естествознания, 2007. - с. 328.
3. Павлов, Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях / П. П. Павлов – М.: Химия, 1982 – 224с.
4. Шляпников, Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А.Шляпников, С.Г.Кирюшкин, А.П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256с.
5. Зуев, Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю.С. Зуев. – М.: Химия, 1972. – с. 232.
6. Старение и стабилизация полимеров / под ред. д.х.н. Кузьминского А.С. – М.: Химия, 1966 – с.212.
7. Каблов, В.Ф. Zastosowanie monomerow zdolnych do polikondensacji do wytwarzania materialow elastomerowych pracujacych w warunkach ekstremalnych/ В.Ф.Каблов, Г.Е. Заиков // Elastomery. -2015. -Tom 19, Nr.2. -С. 9-12.
8. Большой справочник резинщика. Ч1. Каучуки и ингредиенты/Под ред. С. В. Резниченко, Б 79 Ю. Л. Морозова.- М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012.-744с.; ил.
9. Каблов, В.Ф.Разработка и исследование полимерных материалов с функционально-активными компонентами / В.Ф. Каблов // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 13: межвуз. сб. науч. ст., ВолгГТУ. - 2017. – № 3 (198). - С. 7-28.
10. Каблов В.Ф. Защита резин от старения в различных условиях эксплуатации с использованием структурных, диффузионных и кинетических эффектов / В.Ф. Каблов // Резиновая промышленность. Сырьё. Материалы. Технологии : докл. XVIII междунар. науч.-практ. конф., 21-25 мая 2012 г. / ООО "Науч.-техн. центр "НИИШП". - М., 2012. - С. 5-7.

11. Каблов В.Ф. Системная технология каучук олигомерных-композиций. «Олигомеры 2009» Сб. статей X международной конференции по физико-химии олигомеров, ВолгГТУ// В.Ф. Каблов. –Волгоград, 2009,162-191.
12. Каблов, В.Ф. Эластомерные материалы для экстремальных условий эксплуатации с нано-микрорегетерогенными технологическими и эксплуатационными добавками и модификаторами / В.Ф. Каблов // Каучук и резина – 2013: традиции и новации: тез. докл. III всерос. конф. (Москва, Экспоцентр, 24–25 апр. 2013 г.). Ч. 1.– М., 2013. – С. 28-29.
13. Каблов, В.Ф. Разработка и исследование огнетеплозащитных материалов для экстремальных условий эксплуатации/ В.Ф.Каблов, О.М.Новопольцева, В.Г.Кочетков, Н.А.Кейбал, , В.С.Лифанов, Г.Н. Гаращенко // 24-ый Симпозиум «Проблемы шин и резинотехнических композитов» Москва, 14-18 окт. 2013 г., / ООО НТЦ «НИИШП» [и др.]. - М., 2013.- С. 42-46.
14. Каблов, В.Ф., Бондаренко, С.Н., Ушакова, Н.В. Аминосодержащие олигомеры на основе эпоксидной смолы как перспективные стабилизаторы эластомерных композиций / В.Ф.Каблов, С.Н.Бондаренко, Н.В. Ушакова// Каучук и резина. - 2002. - №4. - С. 13-16.
15. Пучков, А.Ф. Борсодержащий композиционный противостаритель ПРС-1 В/ А.Ф.Пучков, М.П.Спиридонова, В.Ф.Каблов, С.В. Лапин // Каучук и резина. - 2010. - № 6. - С. 14-16.
16. Пучков, А.Ф. Использование для защиты эластомеров противостарителей в виде их эвтектических сплавов/ А.Ф.Пучков, В.Ф.Каблов, С.В. Туренко // Современные наукоемкие технологии. - 2005. - №8. - С. 17-20.
17. Пучков, А.Ф. Капсулирование жидких органических композиций тонкодисперсными наполнителями / А.Ф.Пучков, В.Ф.Каблов, С.В. Лапин, М.П.Спиридонова, М.И. Шаров// Промышленное производство и использование эластомеров. - 2013. - № 4. - С. 19-22.
18. Пучков, А.Ф. Новый технологический приём для получения противостарителей пролонгирующего действия / А.Ф.Пучков, М.П.Спиридонова, В.Ф.Каблов, В.А.Казначеева // Каучук и резина. - 2012. - № 3. - С. 24-28.
19. Пучков, А.Ф. Использование лактамсодержащего комплексного противостарителя в резинах / Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Е.И. Бардина // Промышленное производство и использование эластомеров. - 2014. - № 4. - С. 17-20
20. Новаков, И.А. Модификация эластомерной матрицы частицами металлов переменной валентности для резин, подвергающихся высокотемпературному воздействию/ И.А.Новаков, В.Ф. Каблов, И.П.Петрюк, А.Е. Сомова // Каучук и резина. - 2009. - № 1. - С. 5-8.
21. Новаков, И.А. Высокотемпературное старение резин на основе этилен-пропиленового каучука, модифицированного частицами металлов переменной валентности/ И.А.Новаков, В.Ф. Каблов, И.П.Петрюк, А.Е. Михайлюк // Каучук и резина. - 2010. - № 5. - С. 13-15.

22. Новаков, И.А., Каблов, В.Ф., Петрюк, И.П., Михайлюк, А.Е., Сахарова, Н.А. Синтез наночастиц меди в матрице этиленпропиленового сополимера/ И.А.Новаков, В.Ф.Каблов, И.П.Петрюк, А.Е.Михайлюк, Н.А. Сахарова // Журнал прикладной химии. - 2013. - Т. 86, вып. 9. - С. 1480-1485.

23. Каблов, В.Ф. использование биоантиоксидантов растений, для защиты каучуков и резин от термоокислительного старения Резиновая промышленность. Сырьё. Материалы. Технологии : [матер.] XXII науч.-практ. конф. / НИИШП. / В.Ф.Каблов, О.М.Новопольцева, В.Г.Кочетков, Т.С.Краснова, А.А.Звада, Н.В.Грачева, В.Ф. Желтобрюхов - М., 2017. - С. 162-165.

24. Грачева, Н.В. Физико-химические свойства меланинов лужки подсолнечника / Н.В. Грачева, В.Ф. Желтобрюхов, В.Ф. Каблов // Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе : матер. второй всерос. науч.-практ. Интернет-конф. с междунар. участием (Карелия, г. Петрозаводск, 6-7 октября 2016 г.) : - Петрозаводск, 2016. - С. 19-22.

25. Каблов, В.Ф. Теплозащитные полимерные материалы с фосфорборсодержащими компонентами, обеспечивающими защитные физико-химические превращения при экстремальных тепловых воздействиях / В.Ф.Каблов, С.Н.Бондаренко, Д.Н. Кондруцкий // 2 Международная научно-практическая конференция «Полимерные материалы 21 века, – Москва, 2007. – С. 53.

26. Каблов, В.Ф. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами: монография / В.Ф.Каблов, Н.А.Кейбал, О.М. Новопольцева // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 203 с.

27. Каблов, В.Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии (часть 1): монография / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – 406 с.

28. Каблов, В.Ф. Огнетеплозащитные эластомерные композиции и покрытия на их основе: учебное пособие / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, О.М. Новопольцева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 87 с.

29. Полежаев Ю.В. Тепловая защита / Ю.В.Полежаев, Ф.Б. Юревич. – М.: Энергия, 1976. – 392с.

30. Белов В.П. Тепловая защита элементов конструкции ракетных двигателей на твердом топливе: учебное пособие / В.П. Белов; Балт. гос. техн. ун-т. – СПб., 2010. – 51 с.

31. Страхов В.Л. Огнезащита строительных конструкций/ В.Л.Страхов, А.М.Крутов, Н.Ф. Давыдкин. – М.: ТИМР, 2000. – 433 с.

32. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. – СПб.: НОТ, 2009. – 660 с.

33. Васин, В.П. Комплексная теплоогнезащита стального контейнера / В.П. Васин, Т.А. Рудакова, Н.А. Халтуринский, С.В. Чуйко // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2013. – №8. – С.8-14.
34. Ahmed A.F., Hoa S.V. Thermal insulation by heat resistant polymers for solid rocket motor insulation // Journal of Composite Materials – June 2012. – Vol. 46. №13. – pp. 1544-1559.
35. Булгаков, В.К. Моделирование горения полимерных материалов. / В.К.Булгаков, В.И.Кодолов, А.М. Липатов.– М.: Химия, 1990, – 240 с.
36. Михайлин, Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов / Ю.А. Михайлин– СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 416 с.
37. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Научные основы и технологии. 2008. – 422 с.
38. Берлин, А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 57-63.
39. Кодолов, В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов / В.И.Кодолов. – М.: Химия, 1976. – 160 с.
40. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Химия, 1981. – 280с.
41. Халтуринский Н.А., Горение полимеров и механизм действия антипиренов / Н.А. Халтуринский, Т.В. Попова, А.А. Берлин // Успехи химии. – 1984. – Т. 53. – № 2. – С. 326-346.

Глава 6 Применение информационных технологий при разработке полимерных материалов

Разработка сложных многокомпонентных материалов требует математического моделирования и применения современных программных средств и современных информационных технологий (ИТ).

В главе обобщен опыт по применению статистических методов, математического моделирования и ИТ в области переработки полимеров, начиная с планирования эксперимента, применения статистических методов, математического моделирования и заканчивая разработкой информационных систем и баз данных, систем автоматизированного проектирования рецептур резин, а также по компьютерному дизайну, визуализации информации, нейросетей, по созданию аддитивных технологий с использованием полимерных материалов и другим направлениям применения ИТ.

В организованной под руководством автора в ВолгГТУ лаборатории информационных технологий, были выполнены разработки по автоматизированному проектированию рецептур резин и созданию банков данных по рецептурам резин, ингредиентам, патентам, а также по созданию специализированного программного обеспечения по получению зависимостей «состав-свойство» (расчет физико-механических и теплофизических показателей по составу многокомпонентных материалов).

Разработанные информационные системы нашли широкое применение на заводах резиновой промышленности. В дальнейшем работы в этом направлении были продолжены в ВПИ на каф. ВТПЭ с использованием современного программного обеспечения. Обобщение основных результатов проведено в работах [1-11, 61 93-95]. В монографии [1] впервые обобщен опыт по применению статистических методов, математического моделирования и ИТ в области переработки полимеров, начиная с планирования эксперимента, применения статистических методов, математического моделирования и заканчивая разработкой информационных систем и систем автоматизированного проектирования рецептур многокомпонентных полимерных материалов.

Основные концептуальные подходы к созданию компьютерных систем для инженеров-технологов, изложенные в этих работах, оправдали себя на практике и остаются методологической основой программных разработок и в настоящее время.

ИТ применительно к технологии переработки эластомеров должны включать в себя, по крайней мере, следующие направления.

6.1 Автоматизация расчетов, вычислительный эксперимент и оптимизация на различных стадиях разработок

Данное направление базируется на вероятностно-статистическом подходе

и математическом моделировании. По данному направлению созданы диалоговые программы планирования многофакторных экспериментов (включая подсистему автоматизированного планировщика постановки эксперимента в различных технологических ситуациях), многофакторной оптимизации, прогнозирования физико-механических свойств материалов при различных условиях эксплуатации [1,7-130].

В монографии [1] рассмотрены вопросы статистической обработки экспериментальных данных, планирования эксперимента, оптимизации, промышленного эксперимента, описания почти стационарной области; проблемы оптимальности планов, построения регрессионных моделей для описания почти стационарной области, построения диаграмм «состав–свойство».

Большой вклад в применении статистических методов в технологических разработках внес И.М. Агаянц [1,15].

Для моделирования поведения эластомерных материалов количество используемых параметров может быть весьма велико – так в системе по имитационному моделированию поведения теплозащитных материалов при экстремальных тепловых нагрузках используется в расчетах до 20 параметров. Такие сложные системы позволяют проводить вычислительные эксперименты по «проектированию» материалов с оптимальными характеристиками.

Разработанный нами совместно с АО ЦНИИСМ программный комплекс, а также разработанный нами один из его вариантов, позволяет учитывать более 18 факторов, связанных с самим процессом высокотемпературного нагрева и характеристиками огнетеплозащитного материала [7, 11-13].

Основным направлением развития пакетов математической обработки данных является их интеллектуализация, введение средств интерактивной графики, создание удобного и "дружественного" интерфейса.

Серьезные усилия предпринимаются по созданию программ, оперирующих со знаниями. Для обработки данных начинают применяться такие разделы математики, как специальная локальная геометрия, в которой нет единого пространства признаков, и каждый объект существует в собственном пространстве с контекстно-зависимой метрикой. За счет свойств локальных пространств удается извлекать из данных логические закономерности с помощью средств линейной алгебры и средств интерактивной графики [1, 14].

Использование методов математического моделирования, статистики и, особенно, методов планирования многофакторных экспериментов позволяет получить следующие результаты:

- 1) Возможность получения математической модели, на которой можно проводить вычислительные эксперименты, имитируя реальный процесс и находя оптимальные условия его реализации.
- 2) Технолог получает четкий план эксперимента, позволяющий получать необходимый результат при сокращении числа опытов.
- 3) Увеличивается степень проработанности проблемы.

4) Достигается максимальная степень извлечения информации из имеющихся данных.

Агаянцем И.М. и Наумовой Ю.В. развит уникальный графотопологический подход к анализу данных при многофакторном эксперименте [1, 15, 16]. Рассмотрены идентификация, анализ и формирование технологических ситуаций в резиновой промышленности.

Если под химико-технологической системой понимается совокупность физико-химических процессов и средств для их проведения с целью производства продукции заданного качества и в нужном количестве, то технологическая ситуация, ее анализ и формирование представляют собой возможные пути дальнейшей конкретизации методов и алгоритмов, применяемых при системном подходе.

6.2 Информационно-поисковые системы (ИПС) и автоматизированные банки данных (АБнД)

АБнД являются одним из основных средств современной информационной технологии. Банки создаются для хранения большого объема информации.[1-6, 8,17-20].

В этих работах изложены вопросы создания и применения автоматизированных информационно-поисковых систем, автоматизированных банков данных (АБнД), в т.ч., проектирования баз данных, применения СУБД, а также многомерных баз данных и сетевых информационных систем, АБнД, ориентированных на технологию переработки полимеров.

При создании АБнД как подсистемы разработки новых технических решений, а не только как хранилища информации, необходимо руководствоваться определенными принципами [1]. Согласно этим принципам, банк должен быть не только информационно-поисковой системой, но и активным элементом автоматизированного проектирования и получения новых технических решений. Для этого АБнД должен отвечать не только на вопрос "что?", но и на вопросы "как?", "каким образом?".

Банки данных являются мощными информационными системами, и в них производят большие "интеллектуальные вложения". В значительной степени указанные принципы реализованы в АБнД "Состав" и "Патент" и их версиях, содержащих базы данных по рецептурам, патентам и ингредиентам и работающих под управлением СУБД FoxPRO и Access [1, 6]. По своей мощности и эффективности указанные АБнД могут быть названы «боевыми машинами технолога».

Особое внимание уделяется многомерным базам данных (МБД) и механизму OLAP(Online Analyzing Processing). Многомерный подход к построению базы данных позволяет также производить комплексный анализ информации, рассматривать данные во множестве различных аспектов, находить скрытые знания в большой совокупности данных [1, 20]. Хотя МБД

нашли большее применение в бизнесе, их использование для решения материаловедческих и технологических проблем является весьма перспективным.

6.3 Компьютеризация процесса создания новых технических решений при создании многокомпонентных полимерных материалов

Компьютерная поддержка создания технических решений является одним из самых сложных направлений в ИТ, поскольку затрагивает творческий процесс создания нового.

Разработанная интерактивная система проектирования рецептур резин "Рецепт-база" и ее версии предполагает активное, диалоговое участие технолога на разных этапах проектирования, позволяет учитывать опыт и интуицию предметного специалиста [1-4, 21].

Применение методов планирования эксперимента, многофакторной и многокритериальной оптимизации позволяет решить лишь задачи параметрической оптимизации рецепта – определять оптимальные дозировки компонентов при заданном качественном составе. Значительно труднее формализуется качественный выбор ингредиентов. Значение компьютерных методов проектирования рецепта возрастает с увеличением объемов научной и эмпирической информации, расширением ассортимента ингредиентов, требований к эластомерным материалам и т.п.

Проектирование ведется на основе пошаговой стратегии с последовательным выбором каучука, вулканизирующей группы, наполнителя, пластификатора, противостарителя и модификаторов (функционально-активных компонентов, специальных добавок и т.п.).

БД содержит данные, записанные в 6 файлах прямого доступа. В файлах содержится информация о влиянии основных компонентов на формировании свойств резин. Каждая запись состоит из нескольких полей, в которых хранятся балльные оценки о влиянии компонентов на то или иное свойство.

Оценка выбираемого ингредиента (ОП) ведется по формуле:

$$n \qquad \qquad \qquad \text{ОП} = \sum_{i=1}^n a_i P_i, \qquad (6.1)$$

где

P_i - оценка i -го показателя в баллах;

a_i - ранг показателя ($0 \leq a \leq 1$). Он назначается пользователем с учетом значимости свойств;

n - число используемых свойств.

ЭВМ выдает на экран наименование и оценку 5 лучших ингредиентов по значению ОП. Этим предоставляется проектировщику выбрать один из альтернативных материалов с учетом, например, экономической ситуации.

Перспективным направлением развития указанной системы является

прогнозирование свойств спроектированных материалов на качественном и количественном уровне [22-25].

Была разработана также автоматизированная система поддержки процесса проектирования рисунков протекторов пневматических шин [26].

К этому же направлению относятся и другие интеллектуальные, в том числе, экспертные системы [1, 22-25]. В технологической практике они могут найти широкое применение для анализа технологических ситуаций: выявления причин брака, поиска необходимых замен ингредиентов и т.д.

6.4. Эвристическая поддержка компьютерных технологий

Эффективность компьютерных технологий повышается при использовании методов инженерного творчества, усиливающих ассоциативное мышление специалиста [1, 27]. Для эвристической поддержки предложена методика проведения функционально-физического анализа многокомпонентных материалов, создан специализированный фонд эвристических приемов, разработана методология эвристического использования положений неравновесной термодинамики при создании технических решений (см. также гл.2).

6.5. Графическая визуализация физико-химических и технических эффектов

Увеличение важности этого направления связано не только со значительным облегчением восприятия большого объема информации, но и с возможностью лучшего выявления протекания физико-химических процессов, в том числе в динамическом режиме. Нами созданы модули для графической визуализации конформационной динамики, нестационарного прогрева в материалах с физико-химическими превращениями, теплового взрыва, процессов разрушения и других физико-технических эффектов, а также визуализации технологических процессов. Новым направлением является проектирование макромолекулярных наноустройств [28-31]. Многочисленные примеры визуализации данных приведены в работах [1,32-36].

В настоящее время для графической визуализации используются не только алгоритмические языки, но и ряд мощных графических пакетов: AutoCAD, Компас, 3D Studio Max, Maya, CadChem и другие. Используются мультимедийных приложений, в том числе, флэш-анимация и средства создания виртуальной реальности. Средства виртуальной реальности становятся не только средствами для создания индустрии развлечений, но и средствами моделирования и оптимизации технических систем, технологических процессов и физико-химических явлений.

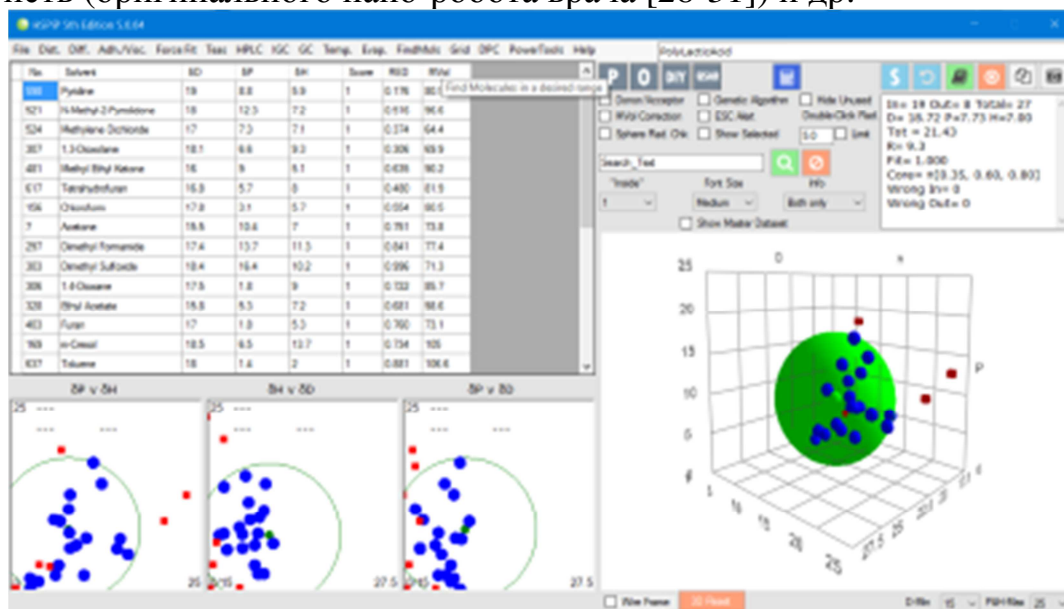
На рис. 6.1. представлен пример представления данных по прогнозированию растворения полимеров в различных растворителях по

системе Хансена [28-31]. Как видно, на экран выводится не только цифровая информация, но и плоские и объемные диаграммы в весьма наглядной форме

Еще одним средством визуализации данных являются графы. Сегодня граф – один из самых приемлемых способов описать модели, созданные в системе машинного обучения. Эти вычислительные графики составлены из вершин-нейронов, соединенных ребрами-синапсами, которые описывают связи между вершинами.

Так, одним из самых простых способов описания процесса работы машинного интеллекта является его визуализация. Команда разработчиков компании Graphcore создала коллекцию таких изображений. В основу легло программное обеспечение Poplar, которое визуализирует работу искусственного интеллекта (рис. 6.1).

На каф. ВТПЭ были разработаны 3D-анимация ряда физико-химических процессов в полимерных материалах – теплового разрушения и технологических процессов – и молекулярных системах, в том числе, процессы конформационных превращений, избирательной сорбции, молекулярных устройств (оригинального нано-робота врача [28-31]) и др.



HSPiP Hansen Solubility Parameters in Practice

Рисунок 6.1 - Представления данных по прогнозированию растворения полимеров в различных растворителях по системе Хансена

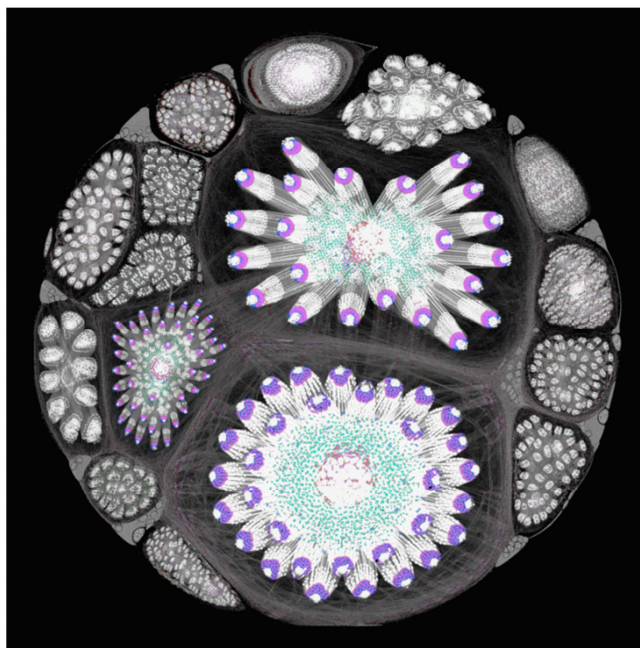


Рисунок 6.2 - Результаты обучения классификации изображений архитектуры AlexNet на базе процессора Graphcore за декабрь 2016 года. На снимке у каждой использованной вершины свой цвет. Кроме того, на нем можно увидеть три полностью соединенных слоя нейросети [36]

6.6. Компьютерный дизайн полимерных материалов

Актуальным направлением является компьютерный дизайн полимерных материалов – структура и свойства [84]. В работе рассматриваются вопросы компьютерного проектирования структуры и состава полимерных материалов на различных иерархических уровнях – молекулярном, нано-, мезо- и микроуровне.

По своему составу в большинстве случаев технические материалы являются многокомпонентными и микро- или макрогетерогенными (уровни гетерогенности можно иерархически распространить вплоть до надмолекулярных структур субмикронных и нано- размеров). Количество компонентов в резинах и пластмассах может достигать 20 и более.

ПМ характеризуются значительным количеством (порядка 10^2) физико-химических и эксплуатационных параметров [1-4].

Прогнозирование свойств полимерных материалов на основе их структуры на первом этапе велось на основе макромолекулярной структуры. Следует отметить работы по прогнозированию гибкости и конформационных превращений макромолекул (Флори, Марк, Трелоар, Волькенштейн и др.).

Необходимо отметить, что конфигурации и конформации макромолекул во многом определяют надмолекулярное строение полимеров и их физико-механические свойства. В этом плане, макромолекулы можно рассматривать как своеобразные носители информации, определяющей свойства полимера. С.Я. Френкелем рассматривается интересный пример формирования

фибринового волокна при вытягивании пауком паутины [63]. В химическом строении фибринового белка заложена возможность существования как в конформации α -спирали (в растворе в железе паука), так и в конформации «кросс- β -формы» в готовой паутине (рис.6.3).

С. Я. Френкель делает очень важное предположение о роли информационной составляющей в технологических процессах.

Если уровень информации, введенной в молекулу, обозначить через I , а степень энергетических затрат в технологическом процессе через T , то мы приходим к «формуле», отражающей непосредственные приложения химической или молекулярной кибернетики к технологии.

$$IT \sim \text{const} \quad (6.2)$$

Очень малым I соответствует сегодняшняя громоздкая и энергоемкая технология. Наоборот, малым T должна соответствовать та самая будущая технология, в максимальной степени использующая информационную составляющую. Эта технология должна основываться на самом главном свойстве полимеров как особой формы конденсации вещества – их «антиэнтропийности», одним из проявлений которой является способность к самоупорядочению.

Любой (рациональный) технологический процесс может рассматриваться как передача материалу определенной информации. Чем меньше информации содержит исходный материал, тем больше надо привнести ее на технологической стадии. Это и запечатлено в «формуле» (6.3). Конфликты и парадоксы технологии полимеров нередко обусловлены неучетом того, что запас информации даже в простом исходном материале достаточно велик.

На основе термодинамики, молекулярной физики и молекулярной динамики макромолекул появилось значительное количество расчетных методов по оценке упругих и деформационных свойств полимеров [37-45]. В работе Ю.А. Гамлицкого проведено обобщение методов молекулярной динамики (МД), броуновской и стохастической динамики, динамики Монте Карло [39].

Самым важным является создание математической модели. В случае получения достаточно полной и адекватной модели возможно решение целого ряда разнородных задач: описание структуры и фазовых переходов в полимерных растворах и жидких кристаллах, микрофазового расслоения гетерогенных сетей, топологии и механических свойств вулканизационной сетки, прочности и подвижности полимерных цепей, адсорбции и взаимодействия каучука с частицами наполнителя и др.

Существенно, что механические модели резин, используемые в численных методах напряженно-деформированного состояния, имеют нелинейный характер и включают несколько параметров. Взаимосвязь этих параметров с составом резин неизвестна, в связи с чем, конструктор часто не

имеет информации о том, насколько оптимальный набор параметров, найденный в ходе проектирования, реально достижим по технологическим возможностям.

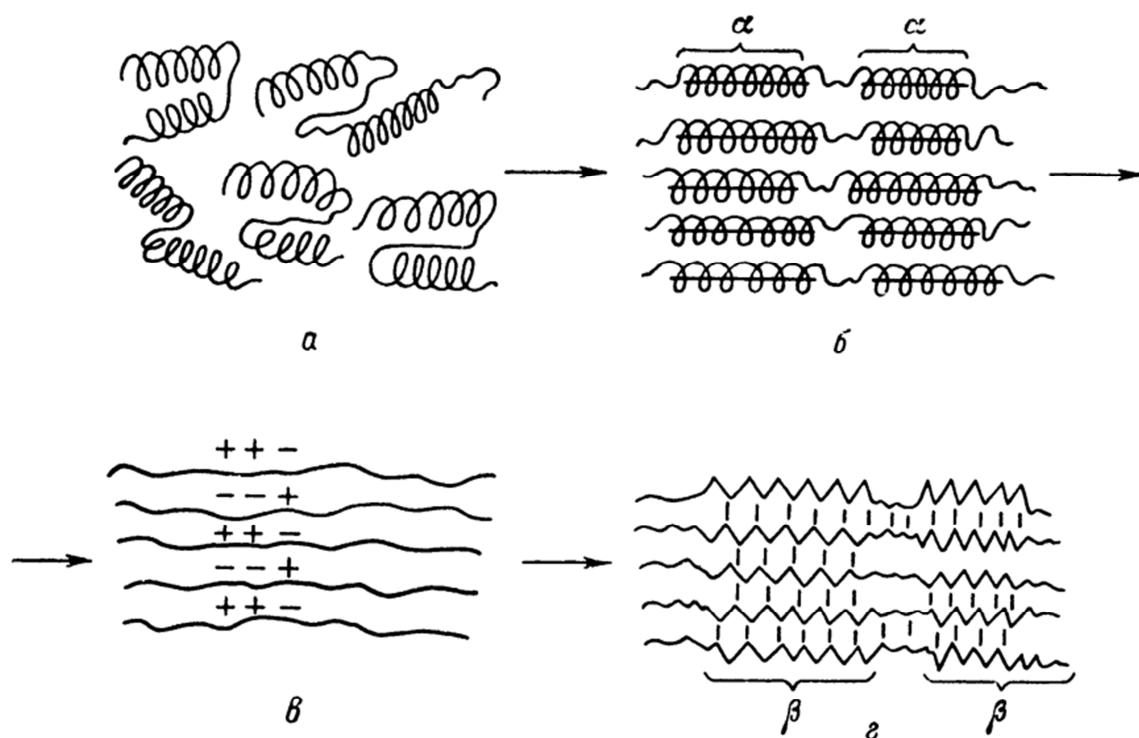


Рисунок 6.3 –Схема образования волокон в результате α — β -перехода в растворе фибриногена: а — до начала продольного течения; б — развернутые и ориентированные вдоль линий течения молекулы; в — неустойчивая неупорядоченная конформация; г — антипараллельная β -форма.

В работе [43] предпринята попытка установить данный тип соотношений. Показано, что в качестве таких функций могут быть использованы ортогональные полиномы Лежандра. Для этого создана процедура построения таких отображений и предложен набор эмпирических функций, адекватно описывающий зависимости набора параметров нелинейных упругих свойств от состава резины. В работах [41-43, 64] детально исследовался механизм внутримолекулярной подвижности гибких макромолекул. Полученные результаты позволяют осуществлять молекулярный дизайн – связывать динамические характеристики вулканизата с параметрами химического строения макромолекул.

Следующим направлением являются методы расчета ряда физических свойств полимеров на основе химического строения повторяющегося звена. Естественно, возникает и обратная задача – предсказывать формулу мономера, позволяющую получить полимер с заданным набором свойств.

Можно выделить три подхода к количественной оценке физических свойств полимеров [46]. Один таких подходов, развитый Ван Кревеленом,

основан на идее так называемых «групповых вкладов», согласно которой, записываются эмпирические выражения аддитивного типа. Другой подход, развиваемый А. А. Аскадским и Ю.А. Матвеевым с соавторами [46], является полуэмпирическим. Уравнения для расчета физических свойств получены на основании представлений физики твердого тела, а калибровка метода осуществляется с помощью физических характеристик полимерных стандартов, свойства которых хорошо изучены. В подходе используются объемные модели макромолекул, в основе которых лежат представления, развитые А.И. Китайгородским в органической кристаллохимии. Третий подход, развиваемый Дж Бальцерано, основан на так называемых индексах связности, что сводится к поиску различных корреляций физических свойств со множеством правил по поиску коэффициентов корреляционных зависимостей [47].

Следует отметить методы моделирования и прогнозирования структуры и свойств веществ, развиваемые А. Огановым с коллегами, на основе эволюционного алгоритма и программы «USPEX» (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xrystallography)[48]. Сама эта задача формулируется следующим образом: как найти расположение атомов, которое дает максимальную устойчивость – то есть наименьшую энергию. Согласно утверждению Оганова, можно оптимизировать не только энергию, но и любое свойство. С помощью метода USPEX ученым удалось обнаружить, что совершенно невозможные, с точки зрения правил химии, соединения натрия и хлора существуют и вполне термодинамически стабильны. В своей статье «Неожиданные стабильные хлориды натрия» (Unexpected stable stoichiometries of sodium chlorides) в журнале Science они показали, что NaCl_3 и NaCl_7 , Na_3Cl , Na_3Cl_2 , Na_2Cl – совершенно невозможные с точки зрения правил химии соединения – существуют и вполне термодинамически стабильны при определенных условиях среды. Эти работы – ключ к объяснению их свойств и конструированию веществ с заранее заданными полезными особенностями.

Структурный подход становится определяющим в современном естествознании. Особенно выросло значение структурного подхода при широком использовании нанотехнологий. Рассмотрены различные уровни структурного подхода – нано-, микро-, макроуровни. Физико-химический подход является, по существу, частным случаем структурного подхода и основывается на определяющем влиянии химической структуры макромолекул на физико-химические и механические свойства полимеров. Так, на основе такого подхода предлагается построение в макромолекулах различных функционально-активных, в частности, адгезионно-активных центров [49].

Указанные подходы позволяют вести прогнозирование физико-химических и механических характеристик полимеров и многокомпонентных материалов на основе определяющего влияния химической структуры макромолекул на физико-химические и механические свойства полимеров.

Это влияние является важным и в многокомпонентных материалах,

однако существенное значение приобретает и влияние характеристик наполнителей и других компонентов, а также их взаимодействие между собой [50-56]. В этих работах на структурно-молекулярном уровне дано внутренне непротиворечивое объяснение эффекта усиления, эффектов Пейна и Патрикеева – Маллинза, и др. В основе лежит представление о том, что при растяжении наполненной резины молекулы из псевдостеклообразного слоя вблизи границы с поверхностью наполнителя вытягиваются по механизму, близкому к явлению вынужденной эластичности (хладотекучести). Показано, что из этих представлений можно рассчитать предельную прочность вулканизационной сетки. Оказалось, что для реальных сеточных структур условная прочность составляет ~ 45 МПа. Схематически модель ячейки для объяснения явления усиления выглядит так (рис. 6.4):

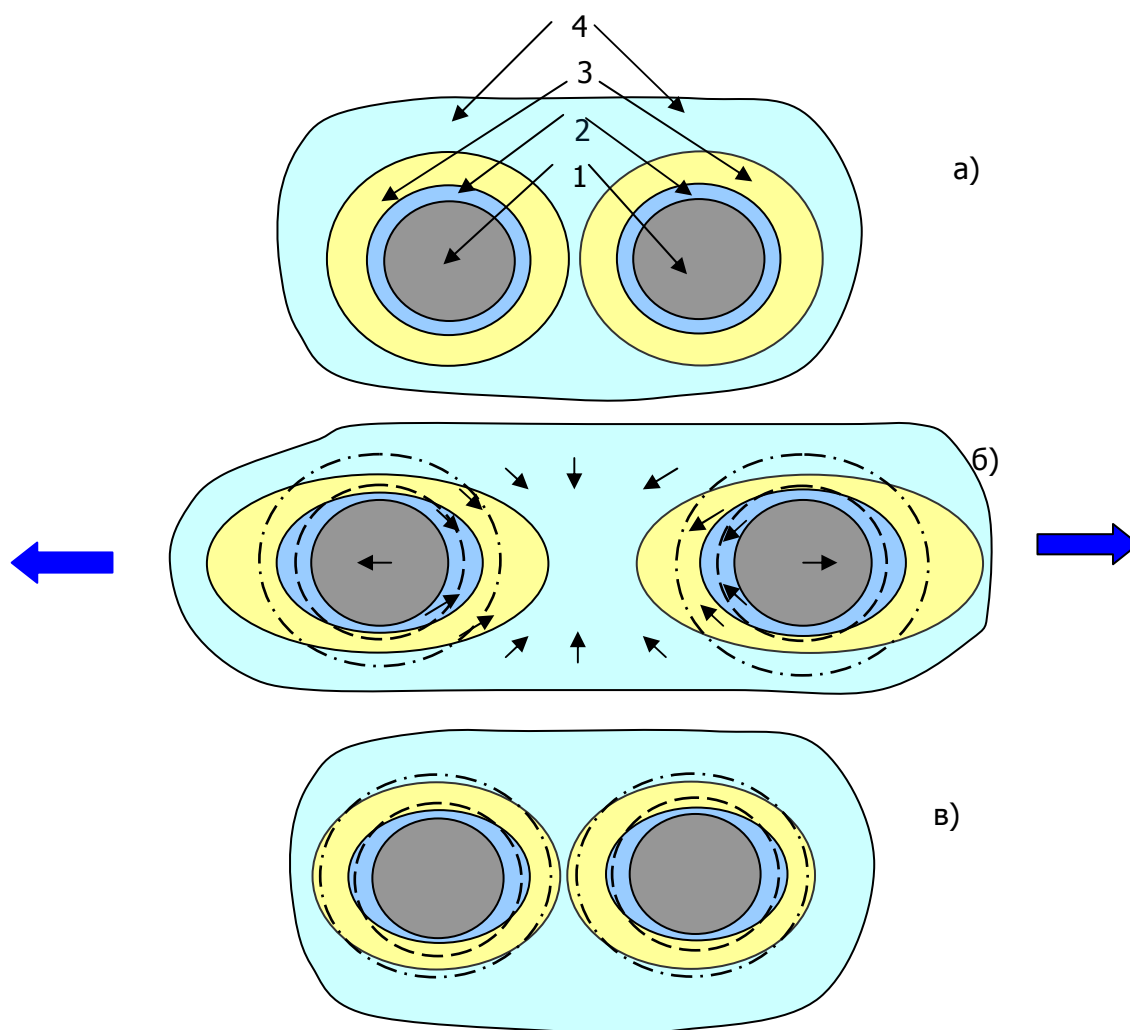


Рисунок 6.4 - Частицы наполнителя в каучуковой матрице до деформации (а), в деформированном состоянии (б) и после снятия нагрузки (в): 1 – собственно частица; 2 – жёсткий слой каучука (псевдостеклообразное состояние); 3 – переходная зона из стеклообразного в высокоэластическое состояние; 4 – высокоэластическое состояние.

Штриховая линия – исходное (до растяжения) положение матрицы в псевдостеклообразном слое;

Штрихпунктирная линия – исходное (до растяжения) положение матрицы в переходной зоне.

Результаты этих работ позволили выявить параметры наполнителя и композита, ответственные за выходные характеристики: прочность резины, её динамические свойства (в т.ч. гистерезисные потери). Показано, что важнейшую роль имеет вид и форма потенциала взаимодействия поверхности активного наполнителя с макромолекулами каучуковой матрицы.

На рис. 6.5 представлена модель ячейки с упорядоченной эластомерной фазой [82]. Модель позволяет провести расчет оптимального наполнения эластомеров углеродными частицами.

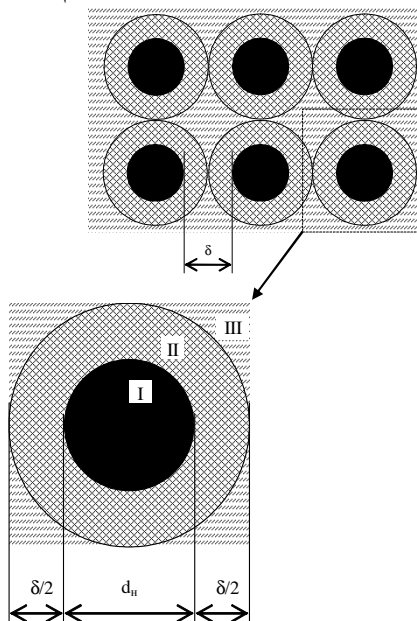


Рисунок 6.5 - Модель ячейки с упорядоченной эластомерной фазой (Каблов В.Ф., Петрюк И.П. [82])

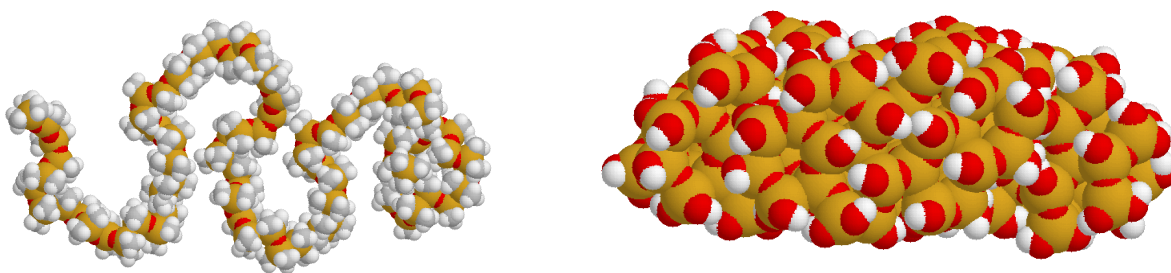


Рисунок 6.6 - Исследование контактной зоны полимер-наполнитель Метод молекулярной динамики и квантовой механики. Слева – макромолекула; справа – активный наполнитель (кремнекислота) (По данным ИПРИМ РАН, приведено Гамлицким Ю.А.)

На рисунке 6.6 представлена модель контактной зоны полимер-наполнитель с использованием метода молекулярной динамики и квантовой механики. Согласно модели макромолекула располагается на поверхности наполнителя в виде складчатой конформации.

Для многих характеристик многокомпонентных полимерных материалов неплохо работают аддитивные модели [56, 57,66]. Более сложные зависимости в моделях «состав-свойство» имеют зависимости для прочностных показателей и зависимости в армированных системах [57, 66].

Важную роль в параметрическом описании резины играют процессы, протекающие в наноразмерных масштабах. Определяющее значение в понимании и количественном описании явления усиления наполненных активным наполнителем каучуков имеют процессы взаимодействия между макромолекулами каучуковой матрицы и поверхностью активного наполнителя. Именно эти процессы ответственны за все основные проявления явления усиления:

- 1) многократное повышение прочностных показателей наполненной активным наполнителем некристаллизующейся резины по сравнению с ненаполненной;
- 2) ярко выраженный эффект Пейна;
- 3) ярко выраженный эффект Патрикеева – Маллинза;
- 4) существенное повышение жёсткости;
- 5) превышение гистерезисных (тепловых) потерь в наполненных резинах по сравнению с ненаполненными.

Экспериментальное изучение явления усиления в настоящее время наиболее эффективно осуществляется на наноуровне методами зондовой микроскопии [50-52]. Этими методами можно оценить наличие и размеры модифицированного слоя каучуковой матрицы на поверхности активного наполнителя. Эти же методы позволяют оценивать функцию распределения расстояний между агрегатами наполнителя в композите и наличие областей каучука между агрегатами наполнителя с повышенным натяжением (т.н. «тяжи»).

Теория явления усиления в настоящее время интенсивно развивается, имеется несколько подходов, позволяющих качественно и иногда количественно предсказывать свойства композита на основе знаний его структуры и свойств компонентов, а также взаимодействия между ними. Нам представляется, что наиболее адекватная модель и теория усиления предложены в работах [50, 55, 56]. Подтверждение модельно-теоретических представлений о явлении усиления можно получить методами компьютерного моделирования на молекулярном уровне.

Подходы к решению этой задачи, как и в целом проблемы компьютерного дизайна полимерных материалов, изложены на симпозиумах «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов» [39, 58].

Однако эта задача в настоящее время не решена, и её реализация представляется возможной в ближайшем будущем.

Одним из важных элементов развивающегося научно-технического прогресса является **Компьютерный Молекулярный дизайн (КМД)**. Это научно-прикладное направление возникло, прежде всего, ввиду потребности

человечества в новых химических материалах и лекарствах. В принципе, каждое химическое соединение обладает определенным набором физических и биологических свойств. Неисчерпаемые возможности синтеза позволяют получить любое соединение и испытать его свойства. Однако число возможных комбинаций атомов в молекулах столь велико, что испытания всех соединений (тотальный скрининг) являются бессмысленным и неэффективным. Даже в настоящее время при использовании современных технологий (в том числе компьютерных) получение одного нового лекарства занимает от 12 до 24 лет, требует испытания десяти-двадцати тысяч соединений и затрат до миллиарда долларов. Сам процесс получения нового лекарства состоит из целого ряда стадий (обнаружение нужного полезного свойства, модификация структуры для получения оптимального его значения, предклинические, а затем и клинические испытания) и требует участия самых разных специалистов. На каждой из этих стадий компьютерные технологии уже сейчас уже сейчас помогают ускорить процесс получения нового лекарства за менее длительный срок и с меньшими затратами. Именно поэтому точный полный перевод на русский язык КМД (Computer-Aided Molecular Design) звучит как «молекулярный дизайн с помощью компьютера».

Научной платформой КМД служит положение о том, что свойства химических соединений являются функциями их структуры[85].

Для прогнозирования свойств стабилизаторов шинных резин в зависимости от структур их молекул и для разработки новых структур стабилизаторов с заданными свойствами впервые использован один из методов молекулярно-компьютерного дизайна – метод установления количественных соотношений между структурой и свойствами органического соединения (Quantitative Structure-Property Relationship, сокращено обозначаемый QSPR) – с применением пакета программ для ПЭВМ «Эффективное моделирование молекулярной активности». На основании компьютерного прогноза, подтвержденного результатами испытаний, рекомендовано новое соединение – N-(1,3-диметилбутил)-N'-(4-кумилфенил)-n-фенилендиамин (продукт КР) – в качестве перспективного стабилизатора для шинных резин [86].

Совместно с Васильевым П.М. выполнены работы по прогнозированию свойств ингредиентов резин (ускорителей вулканизации и промоторов адгезии по химическому строению с использованием **программы «Микрокосм»**)[67-69].

Развитие методов темплатного синтеза позволяет конструировать полимерные сорбенты с высокой степенью селективности по отношению к ионам металлов и огнетеплозащитные полимерные материалы с создаваемой молекулярной и наногетерогенной структурой заданной геометрии [65] (см. гл.2). При создании таких структур использовались программы компьютерного молекулярного дизайна.

Методам компьютерной химии посвящено немало работ. Укажем на пособия М.Е. Соловьева и М.М. Соловьева [87], а также наше пособие [88] .

Интересной с точки зрения молекулярного дизайна является **теория полюсных моделей элементов и молекулярных систем**, развиваемая С.Д. Стрекаловым [89]. В предлагаемой теории предпринята попытка объяснить некоторые факты, процессы и явления, существование которых трудно поместить в рамки классических теорий.

Предлагаемая теория полюсных моделей, позволяет прогнозировать возникновение новых соединений химических элементов, объяснять явления, возникающие при повышении давления или поведение наноструктур. По существу в теории дается своеобразное «дополнительное» описание, что позволяет выявить новые свойства, структуры химических соединений и их поведение в различных условиях.

В 2014 году был выполнен проект с учеными из университета Коннектикута, направленный на поиск полимерных диэлектриков – веществ с высокой диэлектрической постоянной и большой шириной запрещенной зоны, веществ, которые можно было бы, например, использовать в конденсаторах. Было интересно сделать такое вещество из полимера, чтобы этот конденсатор был гибким. Была использована достаточно необычная стратегия компьютерного дизайна такого рода материалов, когда начали с того, что искали мономерные блоки, сшивая которые, вы получаете полимеры.

По сочетанию разных блоков определяли, какое сочетание блоков может дать высокую диэлектрическую постоянную и высокую ширину запрещенной зоны. Затем, найдя нужные комбинации, из них составляли трехмерную структуру и искали с помощью нашего эволюционного алгоритма наиболее устойчивые трехмерные структуры, состоящие из данных одномерных цепей. И затем, найдя эти структуры, определяли их свойства, диэлектрические постоянные уже в трехмерном варианте. Таким образом, было создано несколько новых материалов, которые могут быть использованы для полимерной электроники, для конденсаторов и подобных вещей [99].

6.7. Механика эластомеров, резинокордных композитов, шин и резинотехнических изделий

Общие подходы и методы решения задач нелинейной упругости и усталости для резин и резинокордных композитов изложены в монографии [61].

Вопросам моделирование и проектирования оптимальных структур в резинокордных композитах посвящена многочисленная литература, обобщение основных результатов проведено в работе [61-62, 72].

Теория нелинейной вязкоупругости, позволяющая с высокой точностью описывать поведение эластомерных нанокомпозитов, предложена в [59, 60]. Что касается методов оптимизации, то задача сводится к выбору такого вида целевого функционала, который позволял бы использование известных численных методов минимизации функции многих переменных. Способ

решения этой задачи применительно к изделиям из эластомерных материалов предложен в работах [59, 60].

Механика пневматических шин и резинотехнических изделий

Многочисленные труды специалистов МГТУ им. Н. Э Баумана профессора Бидермана В. Л. и его коллеги профессора Белкина А. Е., а также чл. корр. АН СССР Григолюка Э. И., профессора Куликова Г. М., а также работы сотрудников НИИШП Бухина Б.Л., Мухина О.Н., Гамлицкого Ю.А. и других, работы сотрудников НИИКГШ (Днепропетровск), а также работы Соловьева М.Е. и др. были посвящены изучению напряженно-деформированного состояния (НДС) резинокордных деталей машин, среди которых пневматические шины являются наиболее представительными и сложными. От них в значительной степени зависят комфортабельность, надежность, долговечность, устойчивость, управляемость транспортного средства и его тормозные свойства. Надутая шина представляет собой предварительно-напряженную композитную конструкцию, состоящую из резиновых деталей различной жесткости, а также из резинокордных слоев, в которых имеется полимерный или металлический корд.

Обзор работ в этом направлении сделан в работе Бухина Б.Л. [95], а также в работах Гамлицкого Ю.А. [61], Ненахова А. Б., Соколова С. Л. [96]

В настоящее время сложилось достаточно общее представление о порядке расчета пневматической шины в целом. Это так называемый «полный расчет», состоящий из трех этапов, в которых последовательно определяются:

- напряженно-деформированное состояние,
- гистерезисные потери и теплообразование,
- температура.

В шине имеются зоны повышенных деформаций, которые могут стать причиной разрушения при эксплуатации. Из-за усталостных разрушений возможно снижение расчетного ресурса шин на 20-25%. Поэтому на стадии проектирования пневматических шин весьма актуальным является прогнозирование циклической долговечности в этих зонах.

На рис. 6.7 представлена схема моделирования резинокордной структуры шины в зоне кромок брекера.

Три основных блока полного расчета включены в общий итерационный процесс, прежде всего, потому, что свойства материалов, являющиеся исходной информацией для расчета, существенно зависят от температуры. С начала 80-х годов, когда полный расчет был впервые описан в работах, выполненных на фирме «General Motors», этой проблеме посвящено большое число опубликованных работ.

Наиболее сложной моделью шины является многослойная анизотропная оболочка. Трехмерные конечноэлементные модели позволяют наиболее полно включить в расчет все детали структуры шины. Использование коммерческих систем реализации МКЭ на суперкомпьютерах является в настоящее время основным средством расчета шин при конструировании шинных форм.

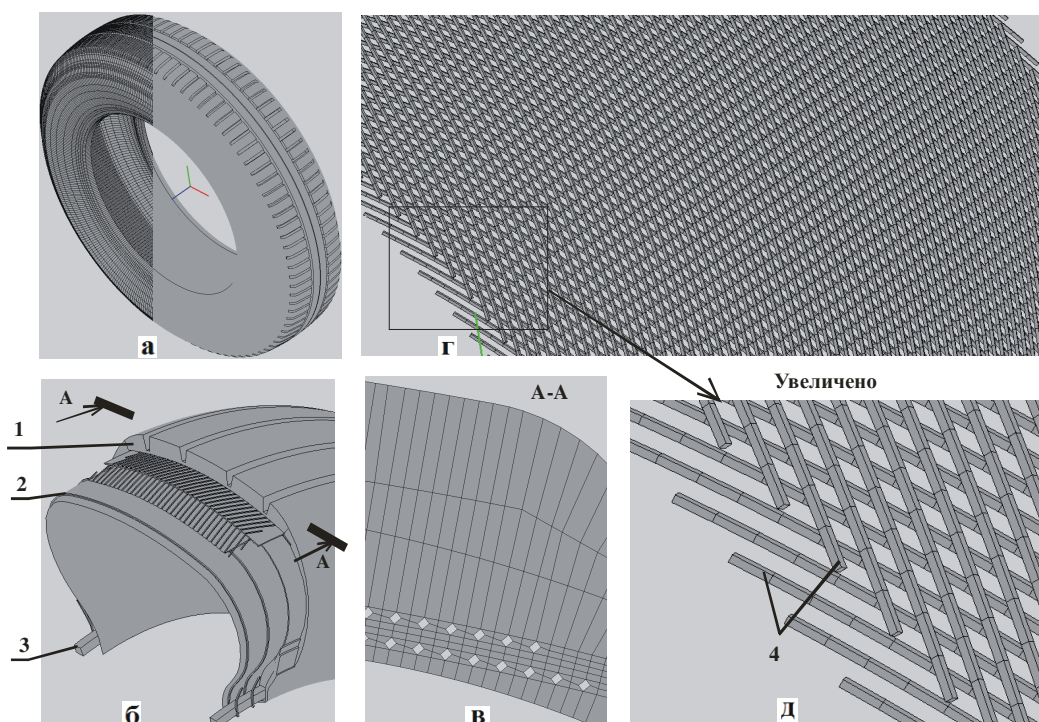


Рисунок 6.7 – Моделирование резинокордной структуры шины в зоне кромок брекера (а – математическая модель шины для расчета МКЭ, б – основные элементы шины (1 – протектор, 2 – каркас, 3 – бортовое кольцо, 4 – нити корда брекера), в – поперечное сечение математической модели шины для расчета МКЭ, г – моделирование нитей корда брекера для расчета МКЭ, д – конечные элементы, моделирующие нити брекера в зоне кромок)[97] .

Второй этап полного расчета – вычисление по рассчитанным деформациям гистерезисных потерь и теплообразования в материале шины при качении.

Третий этап – расчет температуры одновременно с расчетом напряженно-деформированного состояния.

Внешняя механика шины

К проблемам внешней механики шины относятся:

- получение соотношений между силами, действующими на колесо с шиной при качении и деформациями шины,
- анализ выходных характеристик шины, определяющих эти соотношения,
- исследование влияния выходных характеристик на эксплуатационные свойства автомобиля,
- шум шины (важнейшая экологическая характеристика).

Существует и еще целый ряд принципиально важных задач механики, в том числе, **расчет и исследование резинотехнических изделий**. Это оболочки высокоэластичных муфт, мягкие оболочки, резинокордный ремень и др.

6.8 Аддитивные технологии, 3D-печать полимерных материалов с заданной структурой

Появление 3D принтеров открывает принципиально новые возможности в компьютерном дизайне полимерных материалов. Появилась возможность непосредственно реализовать различные структуры в полимерных материалах посредством 3D-печати [70-72, 97-98]. В Волжском политехническом институте (филиале) ВолгГТУ спроектированы 3D-модели и напечатаны на изготовленных в институте 3D-принтерах материалы со сложной микроструктурой на основе различных полимеров. На рис. 6.8-6.9 приведены некоторые примеры прототипирования микропористых и самоармированных полимерных материалов. Необходимо отметить, что можно получить чрезвычайно большое разнообразие макро- и микрогетерогенных структур с элементами практически любой формы. В настоящее время изучаются механические и физико-химические свойства таких материалов, в том числе, в экстремальных условиях эксплуатации. Кроме того, ведется изготовление методом 3D-печати изделий сложной геометрической формы с диаметром до 800мм и толщиной до 40мм. Метод позволяет отказаться от изготовления чрезвычайно дорогостоящих металлических пресс-форм и добиться существенного снижения материалоемкости изделия за счет создания силовых гетероструктур в изделии.

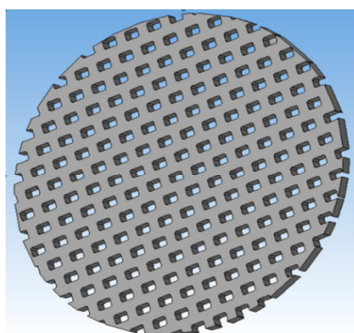


Рисунок 6.8 - Материал из ABS-пластика с прямоугольными микропорами (3D-модель)

Характеристики образца: диаметр диска 10 мм; толщина диска 0,3 мм; размер ячейки 0,3 х 0,4 мм; толщина стенки между ячейками 0,3 мм.

Особое внимание уделено технологии моделирования методом послойного наплавления (FDM) и использованию FDM 3D принтеров на практике.

Ведутся работы по конструированию, дизайну и изготовлению различной продукции с промышленными предприятиями и организациями Волгоградской области. На рисунке 6.9 показаны секторы манжеты для газовой трубы, напечатанные на 3D-принтере ВПИ.

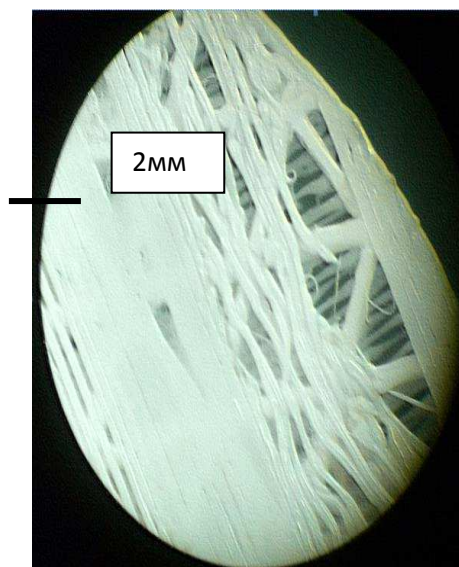


Рисунок 6.9 - Материал из АБС-пластика с самоармированием (полигональные и волокнистые структуры (напечатано на 3D-принтере ВПИ «3D Life»))

По мнению директора Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов (ВИАМ), академика Е. Н. Каблова доминантой национальной технологической инициативы должны стать аддитивные технологии, которые позволят промышленности перейти к производственным технологиям нового поколения. По его словам, для развития аддитивных технологий в нашей стране требуется тесная кооперация науки, промышленности и бизнеса.

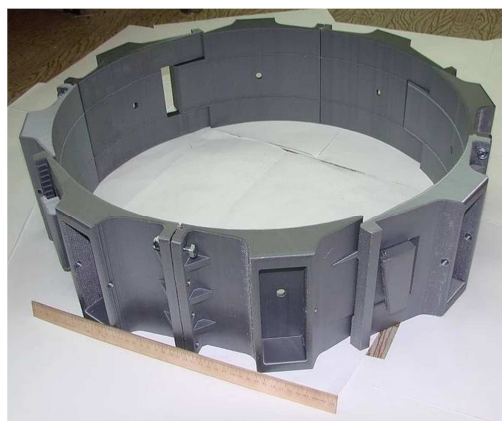


Рисунок 6.10 - Секторы манжеты для газовой трубы диаметром 570 мм, напечатанные на 3D-принтере ВПИ

Говоря о мировом опыте, руководитель ВИАМ отметил рост рынка аддитивных технологий на 20%, при этом доля России составляет всего 1,7%. По его словам, главная задача – создать условия, чтобы промышленность более

активно использовала возможности, которые предоставляют эти технологии [98].

6.9 Проблема параметрического определения резины как конструкционного материала

С общесистемных позиций проблема параметрического определения резины как конструкционного материала рассмотрена в гл.4 и публикациях [73-74].

Параметрическое определение резины как конструкционного материала невозможно без написания определяющих уравнений, задающих связи между деформациями и скоростями деформаций, с одной стороны, и возникающими в резине внутренними напряжениями, с другой. Особая сложность постановки и решения такой задачи связана со следующими основными отличиями механического поведения технических резин от классических материалов – металлов, пластиков, стёкол, бетона и других материалов, подчиняющихся законам линейной теории упругости.

1. высокоэластичность, о чём говорилось выше, и вытекающая из неё необходимость написания уравнений теории упругости и вязкоупругости, а также трибологии, не для бесконечно малых, а для конечных деформаций.

2. существенная деформационная нелинейность зависимости напряжения от деформации в любых режимах нагружения, а также вязкоупругая нелинейность, выражающаяся в неподчинении резины принципу суперпозиции Больцмана.

3. ярко выраженная термовязкоупругость, или зависимость вязкоупругих свойств от температуры.

4. усталостные условия эксплуатации, требующие построения кривых Веллера.

5. многокомпонентность резины, являющейся эластомерным нанокомпозитом, со сложной зависимостью свойств от состава и структуры.

Всё сказанное требует использования методов нелинейной механики и методов компьютерной оптимизации состава и технологии изготовления резины для удовлетворения комплекса эксплуатационных характеристик, часто противоречащих друг другу.

Важную роль в параметрическом описании резины играют процессы, протекающие на наноразмерных масштабах.

Если абстрагироваться от каучуковой матрицы, то резины как класс с позиций «внешнего наблюдателя» можно определить неким набором параметров, значения которых находятся в пределах, присущих резинам. Анализируя свойства существующих резин, можно определить максимальные (минимальные) значения физико-механических показателей в классе резин в целом.

Так перечень предельных максимальных значений показателей существующих резин укладывается в следующие пределы.

Прочность при растяжении - до 40 МПа (резины на основе безгелевого каучука СКИ-3). Полиуретаны до 50 Мпа и выше, но при твердости около 100 по Шору А. указанные величины соответствуют расчётам теоретической прочности вулканизатов [54].

Относительная деформация при разрыве - до 1300% (ненаполненные резины на основе каучука СКИ-3Л).

Эластичность по отскоку – до 80% (резины на основе СКД ненаполненные).

Это своего рода «чемпионы» среди резин по значениям показателей.

С учетом погрешности измерений в ~10% и выхода показателей на значения больше известных на 15% можно определить возможные пределы значений показателей резин как класса:

Прочность при растяжении - 1- 45 Мпа.

Относительная деформация при разрыве - 5- 1500%.

Эластичность по отскоку - 25- 90%.

При этом твердость и остаточное удлинение после разрыва должны быть в следующих пределах: твердость по ТМ-2 - 30 - 95; остаточное удлинение после разрыва - 2-40%.

В обозримом будущем, вероятно, эти показатели не будут существенно увеличены.

Получение высокоэластичных материалов с существенно лучшими показателями будет большим достижением в материаловедении. В этом случае можно будет говорить о неких суперматериалах.

Здесь приведен минимальный набор механических показателей. Можно расширить список свойств и составить своего рода книгу Гиннеса материалов с наилучшими свойствами. Так, известно, что белок в мышцах блох имеет значение эластичности около 100%, биссусовые нити моллюсков дрейссена, которыми она прикрепляется к днищам судов, имеют прочность на уровне стали, имея в то же время свойства высокоэластичности. Металлические пружины соответственно имеют прочность металла при больших деформациях при разрыве.

Существенно, что эластичные материалы можно разбить на классы по значению коэффициенту Пуассона μ (классические монолитные практически несжимаемые резины с μ близким к 0.5) и резины со значениями μ больше и меньше 0,5 (пористые резины, войлокоподобные эластичные материалы, пружины, в том числе, пружины в вязкой среде). Своеобразным классом эластичных материалов являются гели и набухшие полимеры. Последние приобретают особую актуальность в связи с разработкой водо- и нефтенабухающих резин для таких важных изделий нефтетехники как пакеры, а также для самоуплотняющихся в эксплуатационных средах уплотнительных изделий.

6.10 Обучающие системы

Быстрое обучение предметного специалиста новым программным средствам является важным фактором для эффективного применения ИТ [1,76-77]. При этом необходим учет психологии восприятия информации при решении задач в данной предметной области. Сложность и неадаптированность многих универсальных систем мешает их применению. В связи с этим, необходимы обучающие программы с примерами решения конкретных технологических ситуаций.

Обучающие системы становятся также необходимой составляющей частью самих программных средств. При этом специализированные компьютерные системы и технологии должны, на наш взгляд, содержать не только руководство пользователя, но и необходимую информацию о предметной области с использованием набора проблемных ситуаций и идеологии "гипертекста". Это особенно важно для начальной стадии процесса разработки новых материалов (концептуального проектирования).

Сложность технологических процессов, огромные объемы новой и меняющейся информации, необходимость быстрого обучения специалистов с учетом большого объема информации требует разработки обучающих систем, адаптированных на индивидуальную образовательную траекторию [76]. Такими системами являются, в частности, многомерные электронные учебники, в том числе, «многомерные» учебники, разработанные в ВПИ под руководством А.А. Рыбанова [20, 77].

6.11 Сетевые технологии и Интернет

В виде компьютерной сети Интернет человечество получило не знающую границ глобальную информационную систему, в которой можно найти сведения о любой сфере деятельности общества. В настоящее время происходит реальная конвергенция информационных и коммуникационных технологий - появление ИКТ (информационно-коммуникационные технологии) или ИТТ - информационно – телекоммуникационных технологий. Именно эта сфера стала областью драматических изменений, оказывающей воздействие не только на экономику, но и на образ жизни, общественное сознание, культуру. Речь идет о начале второй фазы информационной революции – фазы создания глобальных информационных систем, задача которой – передача любого вида информации к любому пользователю в реальном времени, в любой точке мира. В сети появляются новые типы информационных систем – Википедия, форумы, чаты, блоги и т.д.

Наконец, сам Интернет, точнее WWW, веб-страницы – представляют самую большую базу данных, создаваемую миллионами людей.

Дальнейшее совершенствование общедоступной сети Интернет многие

связывают с внедрением концепции **семантической паутины**, что позволило бы людям и компьютерам более эффективно взаимодействовать в процессе создания, классификации и обработки информации. Появляются и новые сети, например, «Абилин» (*Abilene Network*) – высокоскоростная экспериментальная сеть, созданная и поддерживаемая американским консорциумом «Интернет2».

В рамках инициативы «Информационная революция», программы Национального совета по разведке США и корпорации RAND проведен анализ мнений ведущих экспертов по проблеме трансформации общества под воздействием информационной революции. Еще в 2003г. RAND обобщила результаты работы в отчете «Глобальный курс информационной революции: общие вопросы и региональные различия» [101], в котором выделены технологии, которые окажут наибольшее влияние на развитие информационной революции. Это:

- технологии интеграции данных;
- голоса и видео как в глобальных, так и в национальных сетях;
- технологии для объединения любых устройств локальной сети;
- развитие домашних сетей, объединяющих бытовую электронику;
- конвергенция различных приложений на базе Интернет-протокола;
- широкое распространение широкополосных радиоканалов;
- создание оптических линий связи, пропускная способность которых достигает нескольких тысяч гигабит в секунду;
- технологии, позволяющие существенно увеличить плотность хранения данных; технологии интеграции и совместного использования кремниевых микросхем, био- и нанотехнологий с возможным применением квантовых вычислений.

В значительной степени эти технологии уже реализованы. Сейчас наиболее актуальными являются технологии «больших данных», нейросети, искусственный интеллект, технологии распределенных вычислений, включая технологии блокчейна и др. (см. ниже).

6.12 Некоторые новые перспективные технологии – Грид, нейротехнологии, искусственный интеллект, «Индустрия 4.0»

Грид – еще одна революция

Триумфальное проникновение этой технологии во все сферы человеческой деятельности уже обещают. Понятие Грид (Grid – по аналогии с электросетями, охватывающими огромное пространство – *electric power grid*) появилось в начале 90-х годов, когда в США возникла идея создать из суперкомпьютерных центров очень большой Мегакомпьютер. Тогда пользователи могли бы получать практически неограниченные ресурсы для вычислений и хранения данных, не задумываясь об их происхождении. Если соединить их в общую сеть (посредством того же Интернета), то мы сможем собирать данные

по всему миру почти со скоростью света. Это и будет реализация Грида – технологии с гибкой и мощной вычислительной средой, как эволюционное продолжение Интернета [78,79].

Распределённые, или грид-вычисления, в целом являются разновидностью параллельных вычислений, которые основываются на обычных компьютерах, подключенных к сети (локальной или глобальной) при помощи обычных протоколов, например, Ethernet. В то время как обычный суперкомпьютер содержит множество процессоров, подключенных к локальной высокоскоростной шине.

Таким образом, можно получить практически те же вычислительные мощности, что и на суперкомпьютерах, но с гораздо меньшей стоимостью.

Грид-технология применяется для моделирования и обработки данных в экспериментах на Большом адронном коллайдере. На платформе BOINC ведутся активные вычисления более 60 проектов. Под названием **CLOUD** начат проект, в рамках которого небольшие компании, институты, нуждающиеся в вычислительных ресурсах, но не имеющие возможности иметь свой суперкомпьютер, могут покупать вычислительное время грида. Успешно работают центры и в России.

Participation Age (Эпоха участия)

По словам вице-президента компании Sun Microsystems М. Дугласа «сеть становится компьютером», а мир переходит от пассивного Интернета, от простого выкачивания информации, к активному использованию. Наступает эпоха «participaition age» - эпоха участия [80-81].

Действительно, понятие Participation Age (Эпоха участия) нужно рассматривать в связи с понятием Information Age (Эпоха информации). Все более заметно стала проявляться тенденция использования Интернета не просто для получения информации, но и для активного взаимодействия между людьми, компаниями и сообществами. Сейчас все чаще выходят в Интернет для общения, обмена идеями, участия в совместных проектах – от открытых онлайн-энциклопедий, таких как Wikipedia, до разработки ПО.

Заказчики начинают по-другому тратить свои ИТ-бюджеты – не только для приобретения все большего числа серверов с целью предоставления пользователям новой информации, но и для оказания большего количества услуг, позволяющих людям взаимодействовать между собой, совершать финансовые транзакции, создавать сообщества, например, с помощью Google.

Характерным примером этого стала и технология блокчейна и появление криптовалюты.

Нейротехнологии

Следующая технологическая революция будет связана с нейротехнологиями и кардинальным увеличением производительности умственного труда за счет интеграции мозга человека и вычислительных машин. Стремительное развитие этого направления начнется после завершения расшифровки (картирования) работы мозга, по аналогии с биотехнологической

революцией, которая стартовала после расшифровки генома человека. НейроНэт станет следующим этапом развития нынешнего Интернета (Web 4.0), в котором взаимодействие участников (человек – человек, человек – машина) будет осуществляться с помощью новых нейрокомпьютерных интерфейсов, в дополнение к традиционным методам, а сами компьютеры станут нейроморфными (похожими на мозг) на основе гибридных цифро-аналоговых архитектур. Прогнозируется появление социальных нейросетей и полноценного гибридного человеко-машинного интеллекта. Применение нейротехнологий в области образования позволит резко увеличить объем и скорость усвоения новых знаний, при этом развитие таких технологий, как нейрофитнес и модуляция памяти, приведет к возможности многократного усиления когнитивных способностей [80-81].

Наконец, своеобразной вершиной в ИТ будет создание мощного **искусственного интеллекта (ИИ)**.

Почему ИИ и умная обработка данных сегодня привлекают так много внимания? Как отмечает академик Кулешов, изменился объем данных, с которыми сегодня работает человек и компьютеры. Сейчас компьютерные программы собирают, хранят и обрабатывают терабайты и петабайты данных, обработка которых при помощи традиционных систем анализа информации крайне сложна [90].

Фактически, ренессанс разработок "искусственного интеллекта" начался совсем недавно, в конце 2000 годов, когда ряд американских и российских математиков и программистов предложили и реализовали алгоритмы ИИ, которые впоследствии стали называться методами "глубинного обучения" и методами "обучения на базе многообразий".

Как оказалось, простые нейронные сети, объединенные в каскады и сложные системы из различно устроенных сетей, ведут себя не так, как ожидали ученые. И, как показала практика, они способны решать те задачи, которые раньше ИИ не были под силу, в том числе распознавание речи, фотографий людей, различных объектов и даже предсказание поломок и катастроф.

Глубинные нейронные сети догнали и обогнали человека во многих областях знаний, определяя и различая такие вещи, которые обычному, нетренированному человеку просто не под силу. К примеру, ученые уже создали нейросети, способные описывать происходящее на фотографиях и в видеороликах не хуже, чем это делает человек. Подобные алгоритмы могут помочь слепым или глухим людям понимать то, что происходит вокруг них и что они не могут услышать или увидеть, а спецслужбы смогут использовать такие сети для поиска террористов.

В мире сегодня работает около 70 миллионов инженеров-конструкторов, лишь 20% продуктов их деятельности является какими-то новыми разработками. Остальные 80% были или уже созданы другими инженерами, или являются незначительными доработками существующих продуктов.

Создание системы ИИ, способной находить то, что вам нужно, резко сократит время и ресурсы.

Другим примером подобных систем является программы диагностирования болезней. Очевидно, что и химическая технология будет одной из областей применения ИИ.

«Индустрия 4.0» в полимерном производстве: Гибкий подход к развитию продуктов и бизнеса

На современном этапе развития бизнеса идет переход к так называемой цифровой экономике или «Индустрия 4.0»

Так в крупнейшей химической компании России «СИБУР» – цифровые инструменты «Индустрии 4.0» используются для решения производственных задач. Бизнес генерирует задачи, в том числе и с использованием таких инструментов, как продвинутая аналитика, виртуальная реальность и другие. Например, с применением виртуальной реальности, когда был создан прототип производственной установки, на котором можно отрабатывать, в частности, операции по техническому обслуживанию.

Приведем пример из области производства. «СИБУР Тобольск» производит полипропилен (ПП), который в том числе поступает на производственные площадки «БИАКСПЛЕНА» для производства пленок. В процессе производства происходят обрывы пленки, вследствие которых приходится останавливать линию. Порвавшийся участок вырезается из полотна, дальше полотно снова заправляется в машину, и линия перезапускается заново. Теряется машинное время из-за простоя оборудования.

Ранее для решения этой задачи пробовались традиционные инструменты аналитики: технологи применяли различные катализаторы, режимы производства и пытались находить статистические закономерности между режимами производства ПП и обрывами при производстве пленки, например при помощи статистических методов «шесть сигм». Они, к сожалению, не дали результатов, поэтому были использованы методы продвинутой аналитики, или «большие данные» – Big Data (определение «большие данные» рассматривается не как предмет, а как совокупность подходов, инструментов и методов обработки структурированных и неструктурированных данных огромных объемов).

Задача имеет две гипотезы. Первая – это сырьевая гипотеза, где мы должны настроить производство ПП так, чтобы у него была более высокая перерабатываемость. Вторая – это событийная гипотеза на производстве самой пленки. Здесь много настроек, режимов и факторов, которые влияют на производственный процесс. Например, технологи заметили интересный факт, что при открытии одной из дверей в цеху с линией пленка начинает рваться чаще. Оказалось, что через эту дверь входит холодный воздух и в конкретном месте охлаждает пленку, где должна поддерживаться точная температура, поэтому начинались обрывы.

Сначала делается так называемая витрина данных – характеристики конкретной партии сырья можно сопоставить с конкретным произведенным рулоном БОПП-пленки. На их основе составляются признаки: например, какая средняя температура была в реакторе при производстве партии или насколько она была стабильная и т.п. Эти показатели затем загружаются в систему продвинутой аналитики, чтобы найти те самые взаимосвязи. Например, видно, что в плохой партии ПП, где было очень много обрывов, температура больше держалась в такой-то определенной зоне.

Есть также много примеров с использованием **дополненной реальности** для связи с удаленным экспертом.

Не так давно концерн BASF анонсировал запуск своего суперкомпьютера вычислительной мощностью 1,75 петафлопса (в рейтинге 500 самых больших компьютерных систем в мире он занимает 65-е место).

Конечно, новые инструменты позволят иметь меньше людей на конкретном производстве. Инструменты четвертой промышленной революции – это не только угрозы, но это и возможности заниматься более интересным и более безопасным трудом и проявлять свой творческий потенциал.

Консалтинговая компания McKinsey (Маккензи, США) ожидает, что предприятия после перехода к «Индустрии 4.0» смогут сократить простои на 30–50%, снизить расходы на техническое обслуживание от 10 до 40%, а общая выручка должна вырасти на 10–14%. [91].

Применение ИТ для создания огнетеплозащитных полимерных материалов рассмотрено в [93-94].

Информационная модель мира изменилась – информация стала не просто глобальной, распределенной средой, каждый человек получает возможность проявить себя в мировой информационной среде, повлиять на нее, внести в нее свои знания, установить общение с любым другим человеком. Виртуальная информационная оболочка Земли становится действующей силой.

Список литературы

1. Каблов, В.Ф. Информационные технологии в разработке и в производстве эластомерных материалов: монография; ВПИ (филиал) ВолгГТУ/ В.Ф.Каблов, И.М. Агаянц. - Волгоград, 2009. - 408 с.
2. Каблов В.Ф. Информационные технологии в резинотехнической и шинной промышленности/ В.Ф.Каблов // Каучук и резина.- 1996.- № 4.-С.8.
3. Каблов В.Ф. Использование автоматизированных банков данных для проектирования рецептур резин: учеб. пособие / В.Ф. Каблов, В.П. Шевчук; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 1988. - 105 с.
4. Каблов, В.Ф. Технологическая информатика полимерных материалов: учеб. пособие; ВПИ (филиал) ВолгГТУ, В.Ф.Каблов. - Волгоград: Универсал, 1992. - 98 с.

5. Каблов, В.Ф. Автоматизированные системы и новые методологии для проектирования эластомерных материалов / В.Ф. Каблов, А.Н. Гайдадин // [Rubber - 94: Докл. междун. конф. по каучуку и резине], авг. 94г. – Москва, 1994. – Т.2. – С. 128-132.
6. Компьютеризация инженерного труда в технологии переработки полимеров : учеб. пособие / В.Ф. Каблов, А.Н. Гайдадин, И.П. Петрюк, А.П. Бадюля, Д.В. Сахнов. – Волгоград, 1998. – Ч.1. – 119 с.
7. Каблов, В.Ф. Компьютерное моделирование экстремальных тепловых явлений в эластомерных материалах / В.Ф.Каблов // Каучук и резина.– 1997.– № 1.– С.8–10.
8. Каблов, В.Ф. Применение информационных технологий при разработке эластомерных материалов // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Сб. науч. тр. // В.Ф.Каблов, ВолгГТУ. - Волгоград, 2000. - С. 116-131.
9. Использование математического моделирования для повышения эффективности резиноподобных материалов / В.Ф. Каблов, В.Л. Страхов, А.Н. Гаращенко, Н.А. Гуцева // Теплоогнезащита и огнестойкость конструкций : матер. межотрасл. конф. – Хотьково, 1991. – С. 17.
10. Использование автоматизированных систем при проектировании условий вулканизации и оптимальном выборе технологических решений с учетом экологических требований / В.Ф. Каблов, А.Н. Гайдадин, И.П. Петрюк, А.М. Огрель // Проблемы шин и резинордных композитов. Экология и ресурсосбережение: 4 симпозиум. – Москва, 1992. – С. 45-48.
11. Каблов, В.Ф. Математическое моделирование нестационарного прогрева и горения эластомерных материалов с физико-химическими превращениями в различных температурных зонах / В.Ф. Каблов, В.Л. Страхов // Вторая Международная конференция по полимерным материалам пониженной горючести : Тез. докл. / РАН; ВолгГТУ и др. – Волгоград, 1992. – С. 24-26.
12. Свид. о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2011618333 от 21.10 октября 2011 г. РФ, МПК (нет). Программа для расчёта пределов изменения теплофизических характеристик огнетеплозащитного вспучивающегося покрытия / В.Ф. Каблов, Л.А. Василькова, С.Н. Бондаренко; ФГБОУ ВПО ВолгГТУ. - 2011.
13. Каблов, В.Ф. Моделирование поведения огнетеплозащитных водосодержащих полимерных материалов при различных тепловых воздействиях/ В.Ф.Каблов, А.А.Живаев, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева, А.Г. Степанова // Каучук и резина – 2013: традиции и новации : тез. докл. III всерос. конф. (Москва, Экспоцентр, 24–25 апр. 2013 г.). Ч. 2. Стендовые доклады / ООО "НИИЭМИ", МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ООО НТЦ "НИИШП". - М., 2013. - С. 37.
14. Дюк, В. Обработка данных в примерах / В.Дюк. – СПб: Питер, 1997. – 240 с.

15. Агаянц, И.М. Азы статистики в мире химии/ И.М.Агаянц. – М.: МИТХТ, 2012. – 440с.
16. Наумова, Ю.А. Синергические системы в многокомпонентных эластомерных материалах: идентификация, анализ, формирование. Дисс. ученой степени д-ра техн. наук.- М.: МГУТХТ.- 2013.-309с.
17. Каблов, В.Ф., Гайдадин, А.Н., Нейфельд, В.А. Автоматизированный банк данных «Состав» // Каучук и резина. - 1991. - № 2. - С. 29.
18. Каблов, В.Ф., Гайдадин, А.Н., Вебер, В.В. Автоматизированный банк данных патентов по эластомерным материалам «Патент» // Каучук и резина. - 1997. - № 3. - С. 40-42.
19. Автоматизированные информационные системы для проведения технологических разработок эластомерных материалов / В.Ф. Каблов, А.Н. Гайдадин, С.Ю. Малышев, Н.А. Гуцева, А.М. Огрель // Проблемы шин и резинокордных композитов, нелинейность и нестационарность : 3 всесоюз. семинар, / НИИШП. – Москва , 1991. – С. 135-139.
20. Рыбанов А.А. Многомерные базы данных: проектирование и применение: учебное пособие по дисциплине «Базы данных» / А.А.Рыбанов, В.Ф. Каблов / ВолгГТУ, Волгоград, 2008. - 112 с.
21. Каблов, В.Ф. Автоматизированное проектирование базовых рецептур резин с использованием интерактивного режима/ В.Ф.Каблов, И.И.Скобей, А.Н.Гайдадин, А.М.Огрель // Каучук и резина. - 1989. - №2. - С. 30-32.
22. Каблов, В.Ф. Анализ и синтез новых эластомерных материалов на и-или графе/ В.Ф.Каблов, Д.В. Сахнов //Современные проблемы информатизации: Тез. докл. III межд. электронной науч. конф. /Воронеж. гос. техн. ун-т и др. – Воронеж. – 1998. – С.49.
23. Каблов, В.Ф. Построение авто-матизированной системы проектирования состава эластомерных материалов с использованием объективного подхода / В.Ф.Каблов, Л.А.Попович, Д.В.Сахнов //Сырье и материалы для резиновой промышленности.: Тез. докл. 5 Юбил. Рос. н.–практ. конф. резинщиков / НИИШП. – М.:1998. – С.288-290.
24. Каблов, В.Ф. Концептуальная схема создания САПР многокомпонентных материалов / В.Ф.Каблов, Д.В. Сахнов //Проблемы шин и резинокордных композитов. Надежность, стабильность - качество: Докл. 9-го симп., 19-23 окт. 1998г. / НИИШП, Ассоц. “Эластомеры”. – М.:1998. – Т.1. – С. 186-190.
25. Каблов, В.Ф. Автоматизированные и экспертные системы для проектирования и прогнозирования технологических и эксплуатационных характеристик резин / В.Ф. Каблов, А.Н. Гайдадин, И.П. Петрюк // Простор : Науч.-информ. сб. / НИИШП. – Москва, 1994. – Вып. 10. – С. 73-77.
26. Бадюля, А.П. Автоматизированная система поддержки процесса проектирования рисунков протектора пневматических шин: Автореферат дис. ... канд. тех. наук: 05.13.12 / Бадюля Алексей Петрович; ВолгГТУ. – В., 2001. – 19.

27. Каблов, В. Ф. Проектирование рецептур резин с помощью фонда эвристических приемов : Методич. указания к лаб. раб. по курсу «Применение ЭВМ в химической технологии» / В.Ф.Каблов. —Волгоград: ВолгПИ, 1989.
28. Каблов, В.Ф. Графическое моделирование сложных макромолекулярных систем / В.Ф.Каблов, А.П. Бадюля //Современные проблемы информатизации: Тез. докл. III межд. Электронной науч. конф. /Воронеж. гос. техн. ун-т и др. – Воронеж, 1998. – С.151-152.
29. Каблов, В.Ф. Моделирование конформационных переходов макромолекул средствами 3-мерной графики / В.Ф.Каблов, А.П. Бадюля //Сырье и материалы для резиновой промышленности. Настоящее и будущее (СМ. РКР-98): Тез. докл. 5 Юбил. Рос. н.–практ. конф. резинщиков, май 1998. – М.:1998. – С.386-387.
30. Каблов, В.Ф. Моделирование экстремальных тепловых явлений в полимерах с использованием средств 3-мерной графики / В.Ф.Каблов, А.П. Бадюля // Полимерные материалы пониженной горючести: Тез. докл. III межд. конф., /Ин-т химич. физ. РАН им. Н.Н. Семенова, ВолгГТУ. – Волгоград, 1998. –С.8-9.
31. Каблов, В.Ф. Здоровье на уровне молекул / В.Ф.Каблов // Здоровье и экология. - 2006. - №2. - С. 10.
32. Антипина, С.Г. Основы хемометрики. Часть1. Прикладная статистика для химиков - технологов: учеб. пособие (гриф). Допущено УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / С.Г.Антипина, В.Ф. Каблов / ВПИ (филиал) ВолгГТУ.- Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2013.- 140с.
33. Левкович-Маслюк, Л. Что мы мечтаем увидеть? Компьютера 08.12.2003
34. 23. Рассом, Ф. Тенденции программного обеспечения в области визуализации данных для бизнес-пользователей <http://www.iso.ru/journal/articles/150.html>(Клуб знатоков DATA-WA-RE-HOUSE, OLAP, XML). 01.05.2000,
35. Munzner, T. Interactive visualization of large graphs and networks. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://graphics.stanford.edu/papers/munzner_thesis/all.onscreen.pdf
36. Ёлкина, В. Что происходит в «мозгу» компьютера во время машинного обучения. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://rb.ru/story/inside-of-machine-brain/>
37. Рапапорт, Д.К. Искусство молекулярной динамики / Д.К. Рапапорт. - М.,Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2012. -632с.
38. Дой, М. Динамическая теория полимеров / М.Дой, С. Эдвардс. –М.: Мир, 1998.- 440с.
39. Гамлицкий Ю.А. Методы компьютерного моделирования и их возможности при решении задач физики и механики резины. 23 симпозиум

«Проблемы шин и резинокордных композитов». Т.1 / Ю.А. Гамлицкий - М.: НТЦ «НИИШП», 2012. - С.13-43.

40. Левин, В.А. О разработке и использовании полнофункциональной многоплатформенной системы прочностного инженерного анализа CAE FIDESIS. 22 симпозиум «Проблемы шин и резинокордных композитов». Т.1 / В.А. Левин. - М.: НТЦ «НИИШП», 2011. – С.42-47.

41. Лежнина, Н.А. Моделирование динамики фрагментов цепей бутадиен-нитрильного каучука / Н.А.Лежнина, А.О.Каранец, М.Е. Соловьев // Известия высших учебных заведений, серия Химия и химическая технология. - 2013. -Т. 56. - Вып.9. - С. 80-82

42. Соловьев, М.Е. Квантово-химическое моделирование разрушения фрагментов цепей густосетчатых полимеров/ М.Е. Соловьев, Д.В. Любимов // Химическая физика и мезоскопия. - 2010. - Т.12. - №2. -С.269-275.

43. Соловьев, М.Е.. Применение моделей «состав –свойства» при конструировании шин. 24 симпозиум «Проблемы шин и резинокордных композитов»/ М.Е.Соловьев, А.В.Мазин, А.А.Капустин, А.О. Каранец. - М.: НТЦ «НИИШП», 2013, с.58-65.

44. Присс, Л.С.. О механизме изменения конформаций полимерных цепей. / Л.С.Присс, Ю.А. Гамлицкий //ДАН СССР. - 1982. - Т. 266.-№ 2. С. 406-408.

45. Присс Л.С., Гамлицкий Ю.А. Механизм конформационных перестроек в полимерных цепях / Л.С.Присс, Ю.А. Гамлицкий// Высокомолекулярные соединения. - 1983.-Т. 25А - № 6. – С. 1316-1323.

46. Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров/ А.А.Аскадский, В.И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999.– с.544.

47. Vicerano, J. Predication of Polimer Properties. New – York, Marsel Dekker Inc., 1996,528 P.

48. Борисова А. Первые ласточки новой химии / А.Борисова. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.gazeta.ru/science/2013/12/20_a_5811369.shtml

49. Каблов, В.Ф. Адгезия в резинах и резинокордных композитах. Повышение прочности крепления путем создания адгезионно-активных центров. 23 симпозиум «Проблемы шин и резинокордных композитов». Т.1 - М.: НТЦ «НИИШП», 2012, с.44-47.

50. Гамлицкий, Ю.А. Структурно-молекулярное описание явления усиления наполненных эластомеров. 22 симпозиум «Проблемы шин и резинокордных композитов». Т.1 / Ю.А. Гамлицкий. - М.: НТЦ «НИИШП», 2011, с.13-31.

51. Свистков А.Л. Континуально- молекулярная модель формирования областей ориентированного полимера в эластомерном нанокompозите / А.Л.Свистков // Известия РАН. МТТ.- 2010. - №4. - С.82-96.

52. Соловьев, М.Е. Полимерные нанокомпозиты. Многоуровневое моделирование деформационно-прочностных свойств / М.Е.Соловьев, Д.В. Любимов //Saarbrücken, Germany:Lambert Academic Publishing, 2012- 164 с.
53. Гамлицкий, Ю.А. К описанию явления усиления наполненных эластомеров/ Ю.А.Гамлицкий, Ю.П. Басс. – Инженерно-физический журнал, 2003. -Т. 76. - № 5. - С. 101-105.
54. Гамлицкий Ю.А. Прочность резины. Модель и расчет / Ю.А.Гамлицкий, М.В. Швачич // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2005. - Т. 47. - № 4. - С. 660-668.
55. Gamlitsky, Yu. A. Nanomechanics of the Phenomenon of Reinforcement of Filled Elastomers / Yu. Gamlitsky // Nanomechanics Science and Technology. An International Journal 4 (3), 1–18 (2013).
56. Гамлицкий Ю. А. Наномеханика явления усиления наполненных эластомеров // Механика композиционных материалов и конструкций.2014.- Т. 20. -№ 2. – С. 230-247.
57. Новаков И.А. Микро- и наноструктура и свойства эластомерных материалов / И.А.Новаков, В.Ф.Каблов, И.П. Петрюк. - Волгоград: ВолгГТУ, 2012.- 112с.
58. Гамлицкий Ю.А. Комплексное компьютерное моделирование динамики гибких макромолекул в резине - Сборник докладов 26 симпозиума «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов», 12-16 октября 2015 г. / Ю.А. Гамлицкий. – М.: НПКС ВЕСКОМ. - С. 53 – 61.
59. Гамлицкий Ю. А. Определяющие соотношения для резины // Ю.А. Гамлицкий. - В кн.: Сборник докладов 21 симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов», 11-15 октября 2010 г., Москва, ООО «Научно-технический центр «НИИШП». -Том 1. - С. 20 – 34
60. Гамлицкий Ю.А. Расчётно-экспериментальный метод построения определяющих соотношений вязкоупругого типа для наполненных эластомеров / Ю.А. Гамлицкий.// Механика наноструктурированных материалов и систем. Сборник трудов 2-ой Всероссийской конференции. –М, 2013. - Т.1. С. 57-69
61. Каблов, В.Ф. Механика армированных пластиков и резинокордных композитов: монография / В.Ф.Каблов, Ю.А.Гамлицкий, В.Н.Тышкевич,; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2014. - 348 с.
62. Басс Ю.П., Гамлицкий Ю.А. Концептуальные вопросы технологического обеспечения качества в условиях автоматизированного шинного производства. Труды Международной конференции по каучуку и резине./ Ю.А.Гамлицкий, Ю.П. Басс. – Москва, 27сент.-1окт. 1994 г. - Т.3. С. 470-479
63. Френкель, С.Я. Полимеры, проблемы, перспективы, прогнозы Физика сегодня и завтра. / С.Я. Френкель. - М.: Наука, 1973. — С. 176-270.
64. Бреслер, С.Е. О характере теплового движения длинных органических цепей и о причинах эластических свойств каучука/

С.Е.Бреслер, Я.И. Френкель // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1939. Т.9. - С.1094-1106.

65. Бондаренко, С.Н. Теплозащитные полимерные материалы с фосфорборсодержащими компонентами, обеспечивающими защитные физико-химические превращения при экстремальных тепловых воздействиях/ С.Н.Бондаренко, В.Ф.Каблов, Д.Н. Кондруцкий - 2 Международная научно-практическая конференция Полимерные материалы 21 века, Москва, 2007. - С. 53.

66. Петрюк И.П. Прогнозирование прочностных характеристик базовых рецептур резин / И.П.Петрюк, В.Ф. Каблов // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 13 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2014. - № 22 (149). - С. 54-57.

67. Васильев, П.М. Компьютерная методика прогнозирования свойств ускорителей вулканизации/ П.М.Васильев, В.Ф.Каблов, К.В.Хортик, О.М. Новопольцева// Каучук и резина. – 2001. - № 3 - С. 22-24.

68. Васильев, П.М. Прогноз свойств промоторов адгезии методом фазового расстояния/ П.М.Васильев, К.В.Хортик, О.М. В.Ф.Каблов, Новопольцева, Д.Ю. Танков // Сб. научных трудов ВолгГТУ «Химия и технология элементо-органических мономеров и полимерных материалов», Волгоград. – 2001. - С. 141-146.

69. Васильев, П.М. Компьютерный скрининг замедлителей подвулканизации в системе «МикроСм»/ П.М.Васильев, И.А.Новаков, В.Ф.Каблов, А.Н.Кочетков, О.М.Новопольцева, Д.Ю. Танков // Тезисы докл. IX междунар. конф. «Химия и технология каркасных соединений», Волгоград, ВолгГТУ. – 2001. - С. 187-188.

70. Каблов, В.Ф. Использование 3D-печати для создания новых полимерных материалов с заданной структурой / Каблов, В.Ф., Бойцов, Е.П., Синьков, А.В., Благинин, С.И. // Каучук и резина – 2015: : матер. (тез.) докл. V всерос. конф. (г. Москва, 22-23 апр. 2015 г.) / ООО «НИИЭМИ», - Москва, 2015. - С. 42-43 (рус.) ; С. 87 (англ.).

71. Каблов, В.Ф. Компьютерный дизайн полимерных материалов – структура и свойства/ В.Ф.Каблов // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов: докл. ,2014 г. / ООО ВЕСКОМ, «НИИШП». - М., 2014. - С. 41-50.

72. Каблов В.Ф. Получение новых полимерных материалов заданной структуры с применением 3D- печати / В.Ф.Каблов, Е.П.Бойцов, А.В.Синьков, С.И.Благинин.// В сб.докладов II Научно-технической конференции Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники. - М.: Издательство ФГУП ВИАМ, 2015. - С.14

73. Каблов, В.Ф. Параметрическое определение резины как конструкционного материала: всероссийская конференция «Каучук и резина - 2016: традиции и новации» / В.Ф.Каблов. - М.: ЦВК «Экспоцентр», 2016 - С.60

74. Каблов, В.Ф. Проблема параметрического определения резины как конструкционного материала/ В.Ф. Каблов, Ю.А. Гамлицкий // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов: докл. - М.:ООО НИИШП ВЕСКОМ»,. - 2016. - С. 164-171.
75. Каблов, В.Ф. Специализированные компьютерные технологии в полимерном материаловедении: проектирование, прогнозирование, обучение /В.Ф.Каблов //Международн. научно-методич. конф.: Тезисы докладов; Волгоград. – 1995. – С.125-127.
76. Каблов, В.Ф. Организация учебно-познавательной деятельности студентов технического вуза в условиях личностно-ориентированного образования / В.Ф. Каблов, Л.П.Самойлов, В.Н.Тышкевич, Е.А. Приходько - Волгоград: РПК «Политехник». – 2003. – 238с.
77. Rybanov A.A. Set of criteria for efficiency of the process forming the answers to multiple-choice test items // Turkish Online Journal of Distance Education. - 2013. - Vol. 14. - No. 1. С.75-84.
78. Грид-системы. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.gridforum.org, EnterTheGrid.com)
79. Интернет-коллайдер. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.gazeta.ru/science/2010/04/02_a_3346640.shtml
80. Карачаровский, В. Плоды корпоративного рая / В. Карачаровский // CNews. – 2006. - №6. – С.26-28. и – С.43.
81. Вступая в эпоху участия. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.crn.ru/numbers/reg-numbers/detail.php?ID=11701
82. Каблов В.Ф. Влияние морфологии технического углерода на содержание межфазного слоя в наполненных эластомерах/ В.Ф.Каблов, И.П. Петрюк // Каучук и резина. - 2016. - № 1. - С. 22-24.
83. Развитие рынка НейроНэт Национальная технологическая инициатива. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://asi.ru/nti/docs/NeuroNet.pdf>
84. Каблов, В.Ф. Компьютерный дизайн полимерных материалов – структура и свойства / В.Ф. Каблов // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов: докл., 2014 г. / ООО ВЕСКОМ, «НИИШП». - М., 2014. - С. 41-50.
85. Раевский О. А. Свойства химических соединений и лекарств как функции их структуры / О.А.Раевский. - М.: Добросвет, "Издательство "КДУ"", 2013. - 376 с.
86. Генкина Ю.М. Прогнозирование свойств и разработка новых стабилизаторов шинных резин класса п-фенилендиаминов методом молекулярно-компьютерного дизайна. Автореф дисс. к.т.н. – М.: НИИШП, 1996.-25с.
87. Соловьев, М. Е. Компьютерная химия. / М. Е. Соловьев, М. МС. Соловьев Издательство: СОЛОН-Пресс, 2005.- 536с.
88. Александрина, А.Ю. Работа со специализированным программным пакетом ChemOffice [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А.Ю.

Александрина, В.Ф. Каблов; ВПИ (филиал) ВолгГТУ // Учебные пособия : сб. Вып. 3 (№ ГР 0321002597 / ФГУП НТЦ "Информрегистр"). - Волгоград, 2010. - Формат pdf. - 56 с.

89. Стрекалов, С.Д. Физическая химия: полюсные модели элементов и систем / С.Д.Стрекалов – гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Волгогр. гос. ун-т». - Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2011. – 110 с.

90. Черонова, Г. Искусственный интеллект приведет к сознательной архаизации жизни/ Г.Черонова. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.proza.ru/diary/gala44/2016-12-01>

91. «Индустрия 4.0» в полимерном производстве: Гибкий подход к развитию продуктов и бизнеса.- [Электронный ресурс]. – Режим доступа: - plastinfo.ru/information/articles/632/

92. Каблов, В.Ф. Разработка и исследование полимерных материалов с функционально-активными компонентами/ В.Ф.Каблов // Известия ВолгГТУ. Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 13: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. -Волгоград, 2017.- № 3 (198). - С. 7-28.

93. Каблов, В.Ф. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами: монография /В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, О.М. Новопольцева //ВПИ (филиал) ВолгГТУ. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 203 с.

94. Каблов, В.Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии (часть 1): монография / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – 406 с.

95. Бухин, Б.Л. Механика пневматических шин / Б.Л.Бухин Итоги симпозиумов. Проблемы шин, РТИ и резинкордных композитов: докл., «НИИШП». - М., 1999. - С. 35-45.

96. Ненахов, А.Б. Методы исследования напряженно-деформированного состояния и долговечности резинкордных деталей машин / А. Б.Ненахов, С. Л.Соколов, С. И. Марченко // Сборник трудов II Всероссийской научно-технической конференции "Механика и моделирование в технике". 22-23 ноября 2017 г. - С.193-197.

97. Каблов, В. Ф. Аддитивные технологии в производстве полимерных изделий. Учебное пособие [Электронный ресурс]: Учебное пособие /В. Ф. Каблов, А. В. Синьков//Сборник «Учебное пособие». Электрон.текстовые дан. (1 файл: 2807 Kb) - Волгоград: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2017.-98с.

98. Евгений Каблов рассказал о развитии аддитивных технологий в России. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.aviaport.ru/digest/2016/06/02/388062.html>

99. Оганов, А. Полимеры и биополимеры / А.Оганов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://postnauka.ru/video/38347>

100. Будущее информационной революции: угрозы и вызовы. -
[Электронный ресурс]. – Режим доступа:
<https://www.itweek.ru/themes/detail.php?ID=66011?ID=66011>

Электронное учебное издание

Виктор Федорович **Каблов**
Алла Юрьевна **Александрина**

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛИМЕРНОЙ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИИ

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2018 г. Поз. № 2.

Подписано к использованию 18.05.2018. Формат 60х84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 9,0.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.