

0- 777559

*На правах рукописи*

**РАХМАТУЛЛИНА АЛЕВТИНА ПЕТРОВНА**

**КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ОЛЕОХИМИЧЕСКИХ  
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ТЕХНОЛОГИЯХ  
СИНТЕЗА И ПЕРЕРАБОТКИ КАРБОЦЕПНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Казань – 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный консультант: доктор технических наук, профессор  
Лиакумович Александр Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Гришин Борис Сергеевич

доктор химических наук, профессор  
Потапов Евгений Эдуардович

доктор технических наук, профессор  
Вольфсон Светослав Исаакович

Ведущая организация: ООО «Научно-исследовательский  
институт эластомерных материалов и  
изделий», г. Москва

Защита состоится «24» июня 2009 г. в 11<sup>45</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский  
государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань,  
ул. К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке  
Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «12» июля 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета *Черезова* Черезова Е.Н.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Существующие в настоящее время подходы к рецептуростроению полимерных композиций не в полной мере соответствуют современным требованиям повышения качества изделий, основываясь, в основном, на эмпирическом подходе.

При формировании рецептур полимерных композиционных материалов (ПКМ) необходимым и обоснованным является учет взаимодействий между компонентами композиций, о чем свидетельствует возрастающее количество публикаций по данному направлению. Это, например, создание синергических композиций антиоксидантов и других типов добавок для полимеров (Н.М. Эмануэль); динамических термоэластопластов (С.И. Вольфсон); эвтектических смесей и молекулярных комплексов для структурирования эластомеров (А.А. Мухугдинов).

Огромное значение при создании рецептур ПКМ играют поверхностно-активные вещества (ПАВ), с помощью которых достигаются эффекты диспергирования, пластификации, структурирования, регулирования реологических свойств и т.д.

Одними из самых распространенных и ярких представителей ионогенных ПАВ являются ПАВ на основе насыщенных и ненасыщенных высших карбоновых кислот (ВКК). В полимерной химии они используются в качестве активаторов ускорителей вулканизации резиновых смесей, промоторов адгезии резин-металлокордных систем, технологических активных добавок для резин, эмульгаторов в процессах эмульсионной полимеризации непредельных мономеров, антиагломераторов в процессах получения синтетических каучуков, антиадгезивов для маточных резиновых смесей и т.д.

В последнее годы прослеживается тенденция к использованию олеохимических или так называемых «зеленых» ПАВ, получаемых из растительного сырья, в основном из растительных масел. Они имеют доступную возобновляемую сырьевую базу и являются более дешевыми продуктами по сравнению с синтетическими ПАВ.

Крупнейшим потребителем олеохимических ПАВ – жирных кислот и их солей – является шинная промышленность, где наибольшее применение в резинах получила стеариновая (Ст) кислота. Использование олеиновой (Ол) кислоты крайне ограничено в связи со сложившимся представлением о ней как паллиативе, ухудшающем технологические свойства резиновых смесей и некоторые эксплуатационные показатели вулканизатов.

В литературе имеется достаточно данных по исследованию влияния предельных жирных кислот на свойства резин, в частности, работы Б.С. Гришина, В. Шееле, Д. Крейга, А.К. Юрьевой, З.Н. Тарасовой и др., но практически отсутствуют публикации, связанные с исследованием воздействия непредельных кислот.

Различие в структурах предельной Ст и непредельной Ол кислот предполагает неодинаковое их влияние как на процессы приготовления и вулканиза-

ции резиновых смесей, так и свойства вулканизатов. Это может быть обусловлено наличием двойной связи в олеиновой кислоте, что определяет ее потенциальную возможность: во-первых, участвовать в реакции совулканизации и в результате этого иммобилизоваться в полимерную матрицу; во-вторых, возможность взаимодействовать с каучуковой матрицей с образованием  $\pi$ - $\pi$  связей. Кроме того, Ол кислота обладает лучшей совместимостью с каучуком за счет сродства с его непредельной частью.

Особый интерес вызывают композиции, содержащие два и более ПАВ, поскольку в данном случае можно ожидать формирования неаддитивных эффектов при их использовании.

Научно-обоснованные подходы к использованию композиций на основе предельных и непредельных высших жирных кислот и их солей в процессах синтеза и переработки эластомеров отсутствуют. Это определяет актуальность настоящего исследования.

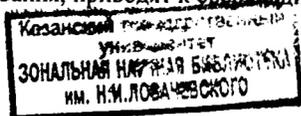
**Цель исследования.** Разработка физико-химических основ формирования композиций олеохимических поверхностно-активных веществ, обладающих высокой эффективностью их действия на межфазных границах и в процессах мицеллообразования и способных оптимизировать технологические параметры синтеза и переработки карбоцепных эластомеров.

Для решения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование объемных и поверхностных свойств композиций на основе предельных и непредельных ВКК и их солей;
- оценка влияния полной или частичной замены Ст кислоты на Ол кислоту в таких системах, где явления на поверхности раздела фаз и мицеллообразование способны привести к изменениям и улучшениям технологических характеристик синтеза и переработки карбоцепных эластомеров;
- исследование молекулярно-топологической структуры резин, содержащих индивидуальные ВКК и их композиции;
- исследование эмульсионной (со-)полимеризации непредельных мономеров, где существенное влияние на ход (со-)полимеризации и свойства (со-)полимеров оказывают явления на границе водной фазы и органической микрофазы (мицеллы);
- определение взаимосвязи коллоидно-химических свойств бинарных композиций ПАВ и физико-механических характеристик эластомерных композиций, изготовленных с их применением, и использование полученных закономерностей для создания полимерных композиционных материалов с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств.

**Научная новизна и значимость работы.**

Впервые на основе комплексного исследования олеохимических ПАВ установлено образование однородных и наиболее плотноупакованных на супрамолекулярном уровне монослоев в композициях Ст и Ол кислот состава 40:60 и 50:50 (% , мол.), соответственно, которые, действуя на поверхности раздела фаз и в процессах мицеллообразования, приводят к сверхаддитивным изменениям и



улучшениям ряда свойств и технологических характеристик синтеза и переработки эластомеров.

С использованием методов квантовой химии установлено, что стабильной для Ст кислоты является вытянутая конформация, а для Ол – «сложенная» S-образная конформация. В результате соответствия линейных размеров двух димеров Ст кислоты и трех димеров Ол кислоты происходит формирование двумерного варианта изоморфного замещения в межфазном слое ПАВ одной кислоты другой кислотой в соотношении 4:6, что обеспечивает его однородность и бездефектность.

Впервые обнаружен экстремумный характер зависимости поверхностного натяжения от состава композиций Ст и Ол кислот, усиливающийся с ростом температуры.

Установлено, что композиции Ст и Ол кислот в области состава 40 : 60 %, мас. приводят к получению более однородных и долговечных композиционных эластомерных материалов, что обусловлено более равномерными распределениями технического углерода в полимерной матрице и отрезков цепи эластомера между узлами сшивки. Такая сетка обеспечивает более высокие прочностные свойства материалов.

Установлено, что явления сверхаддитивизма характерны не только для композиций Ст и Ол кислот, но и солей на их основе. Показано, что промоторы адгезии резино-металлокордных систем – Со-соли композиции Ст и Ол кислот в области состава 40 : 60 %, мас. – значительно улучшают адгезионные свойства брекерных резин практически при всех видах старения. Выявлено, что состав технологических активных добавок композиций Zn или Са-солей Ст и Ол кислот в области 40 : 60 %, мас., способствует максимальному снижению энергоемкости при получении резиновых смесей.

Впервые установлено, что К-соли композиции Ст и Ол кислот в области состава 40:60 %, мас., соответственно, используемые в качестве эмульгаторов, оказывают сверхаддитивное влияние на технологические параметры процесса эмульсионной (со-)полимеризации неопределенных мономеров и некоторые свойства получаемых полимеров и материалов на их основе. Показано, что эффективность действия данных ПАВ обусловлена усилением их поверхностно-активных свойств и наибольшей солюбилизирующей способностью.

**Практическая ценность** результатов работы состоит в разработке эффективных композиций на основе олеохимических ПАВ, использование которых в технологиях получения и переработки карбоцепных эластомеров приводит к улучшению технологических параметров их синтеза и сверхаддитивному повышению ряда эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов на их основе.

Экономический эффект от внедрения разработанных композиций на основе смесей Ст и Ол кислот в области состава 40:60 %, мас. (активаторов ускорителей вулканизации и технологических активных добавок) и пеногасителей на Российских предприятиях химической промышленности (ОАО «Нижнекамскшина, ООО «Тольяттикаучук») составляет около 7 млн. руб. в год.

**Настоящая работа является частью научных исследований, проводимых на кафедре технологии синтетического каучука КГТУ в соответствии с Программой РТ «Разработка и внедрение химикатов–добавок для шинной и резиновой промышленности Республики Татарстан на 1999-2000 гг» от 14.01.1999 г.; с Президентской Программой развития нефтегазохимического комплекса РТ на 2004-2008 гг., предусматривающей развитие малотоннажной химии для внутреннего самообеспечения; с грантом АН РТ (№ 07-7.5-230/2004-2005 (Ф)) по направлению «Фундаментальные основы химии и разработка новых высоких химических технологий». Работа поддержана инвестиционно-венчурным фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (грант «Старт 06», № гос.контракта 4172р/6569 от 26.06.2006 г.).**

**Автор защищает:** создание теоретических основ формирования эффективных композиций на основе олеохимических ПАВ для применения их в технологиях синтеза и переработки карбоцепных эластомеров.

**Личное участие автора** заключается в определяющем вкладе проведенных исследований лично или при непосредственном участии. Автору принадлежит решающая роль в постановке цели и задач исследования, обобщении и интерпретации представленных результатов и формулировке научных выводов.

В ходе выполнения диссертационной работы при соруководстве автора защищены три кандидатские диссертации: Мохнаткина О.Г. (2003 г.), Нетфулова Л.Ш. (Сибгатуллина Л.Ш.) (2005 г.), Султанова Г.И. (2007 г.).

*Автор выражает глубокую благодарность д.т.н. Р.А. Ахмедьяновой и д.т.н. В.Г. Хозину за участие в обсуждении результатов, д.х.н. Н.Б. Мельниковой за помощь в исследовании свойств мономолекулярных слоев композиций на основе стеариновой и олеиновой кислот, а также работникам ЦЗЛ ОАО «Нижнекамскишина» и ЦЗЛ ООО «Тольяттикаучук» за поддержку при выполнении работы.*

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на XVII и XVIII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Казань, 2003; Москва, 2007); III и IV Всероссийских Каргинской конф. «Полимеры-2004, 2007» (Москва, 2004, 2007); VI-XI Российских научно-практических конф. резинщиков «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология» (Москва, 1999-2004); конф. с международным участием «Резиновая промышленность. Продукция. Материалы. Технология. Инвестиции» (Москва, 2005); Международной конф. по каучуку и резине (Москва, 2004); V Международной конф. по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-99» (Нижнекамск, 1999); I Всероссийской конф. по каучуку и резине (Москва, 2002); XII Международной конф. молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-98» (Москва, 1998); Российской конф. «Актуальные проблемы нефтехимии» (Москва, 2001); I-III Кирпичниковских чтений (Казань, 2000, 2001, 2003); V Конгрессе нефтегазопереработчиков России (Казань, 2004); Региональном научно-практическом семинаре РФФИ «Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечест-

венной промышленности» (Казань, 2002); III Международной научно-технической конф. «Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций» (Волгоград, 2003); IX, XI, XIV Всероссийских конф. «Структура и динамика молекулярных систем» (Москва-Йошкар-Ола-Казань-Уфа, 2002, 2004, 2007); VIII Международной научно-практической конф. «Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля» (Пенза, 2004); Всероссийской конф. «Использование отходов промышленности и местных сырьевых ресурсов регионов при получении строительных материалов и изделий» (Саранск, 2004); II Всероссийской конф. «Химия и технология растительных веществ» (Казань, 2002); научно-практической конф. «Состояние и перспективы развития ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (Казань, 2001); Вторых Воскресенских чтениях «Полимеры в строительстве» (Казань, 2004) и др.

**Публикации.** По результатам исследований, изложенных в диссертации, опубликовано более 80 работ, важнейшие из которых указаны в автореферате, в том числе 14 статей в рекомендованных ВАК изданиях и 5 патентов РФ на изобретения.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованной литературы из 387 наименований, приложений и изложена на 309 стр., включающих 65 таблиц, 77 рисунков.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Объемные и поверхностные свойства композиций на основе олеохимических ПАВ – предельных и непредельных высших карбоновых кислот.** Для решения вопроса о влиянии степени ненасыщенности ВКК на свойства резины были использованы кислоты, полученные из различных растительных масел (рапсового, подсолнечного и др.), базовая часть которых представляет собой смесь моно- и полиненасыщенных  $C_{18}$  жирных кислот (НЖК) и состоит из переменного количества гомологов (йодное число (ЙЧ) составляло 103-114 гJ<sub>2</sub>/100 г). Основным компонентом смеси непредельных кислот является мононенасыщенная олеиновая кислота (ЙЧ = 83,6 гJ<sub>2</sub>/100 г).

Результаты физико-механических испытаний протекторных резин на основе бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного каучука показали, что НЖК различного состава обеспечивают вулканизационные и физико-механические свойства резиновых смесей и их вулканизатов на уровне Ст кислоты, на основании чего было выдвинуто предположение о возможности использования искусственных смесей предельных и непредельных кислот.

Для детального выявления влияния НЖК на свойства полимерных композиций дальнейшие исследования проведены с применением индивидуальных Ол и Ст кислот (полученных из растительных масел) и их модельных композиций различного соотношения.

При исследовании полученных бинарных смесей ПАВ в протекторных резинах было обнаружено синергическое влияние композиции Ст и Ол кислот в

области состава 40:60 %, мас., соответственно ( $\dot{Y}Ч = 50,2 \text{ г}_2/100 \text{ г}$ ), на динамические свойства вулканизатов, проявившееся в повышении на 130 % усталостной выносливости резин.

Роль ПАВ в механизме улучшения усталостных свойств резин определяется их способностью замедлять протекание релаксационных процессов в тонком поверхностном слое вулканизатов и вследствие этого тормозить развитие микродефектов, приводящих к разрушению материала.

С целью выяснения причин выявленного факта исследованы объемные и поверхностно-активные свойства Ст, Ол кислот и их композиций.

*Объемные свойства композиций стеариновой и олеиновой кислот.* Для бинарных смесей насыщенных кислот известно образование молекулярных комплексов. Установлено, что в случае смесей насыщенной стеариновой и ненасыщенной олеиновой кислот такие соединения не образуются, о чем свидетельствует отсутствие экстремумов на диаграмме плавкости (рис. 1).

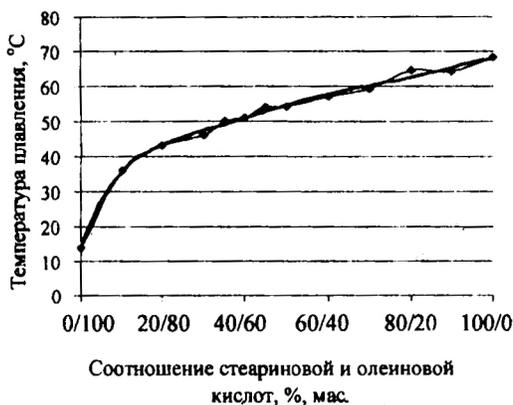


Рис.1 -- Диаграмма плавкости композиций стеариновой и олеиновой кислот

Кроме того, спектроскопическими методами исследования (ИК-, ЯМР-, 2D Roesy спектроскопии ЯМР) не зафиксировано появление новых полос и пиков в спектрах смесей кислот по сравнению со спектрами индивидуальных кислот, из чего следует, что новых соединений при комбинировании кислот не образуется.

Отсутствие образования новых структур подтверждают результаты рентгенофазового анализа композиций Ст и Ол кислот. На дифрактограммах образцов идентифицируются дифракционные линии только исходных компонентов смеси (рис. 2).

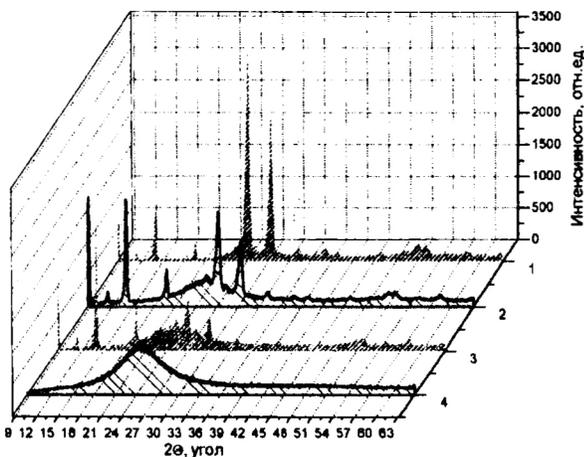


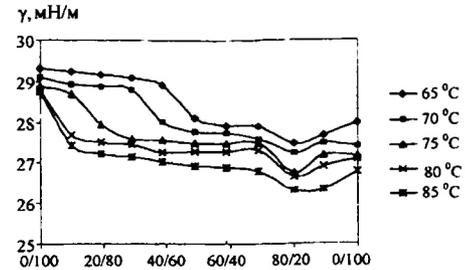
Рис. 2 – Дифрактограммы карбоновых кислот: 1 – Ст кислота; 2 – композиция Ст и Ол кислот состава 50:50 %, мас.; 3 – композиция Ст и Ол кислот состава 40:60 %, мас.; 4 – Ол кислота. ( $T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$ , излучение Fe- $K_{\alpha}$ )

Таким образом, особых различий в объемных свойствах композиции Ст и Ол кислот состава 40:60 %, мас., не обнаружено.

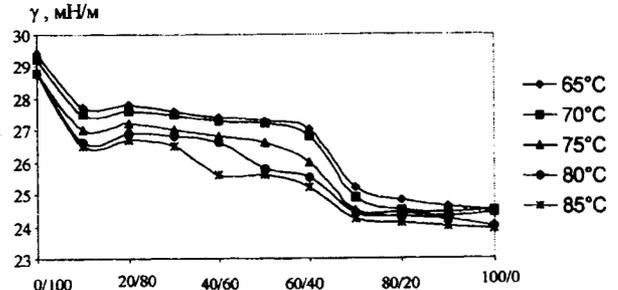
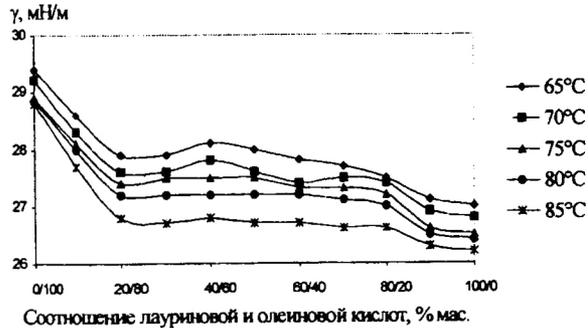
*Поверхностно-активные свойства композиций кислот.* Тензиометрические исследования зависимости поверхностного натяжения композиций Ст и Ол кислот от их состава, проведенные совместно с каф. физической и коллоидной химии КГТУ (доц. С.А. Богданова), показали, что на диаграмме поверхностного натяжения (рис.3) имеется минимум в области составов 33-40 : 67-60 %, мас. Ст и Ол кислот.

Наблюдаемый эффект носит общий характер для ряда насыщенных жирных кислот (пальмитиновой, лауриновой и каприловой), поверхностное натяжение их композиций с Ол кислотой ниже аддитивных значений (рис.3). Минимальное значение поверхностного натяжения отмечено в области состава 20 %, мас. олеиновой и 80 %, мас. пальмитиновой кислот. С уменьшением длины углеводородного радикала предельной жирной кислоты (для лауриновой и каприловой) характер диаграмм меняется – отсутствуют точки экстремума, однако тенденция к снижению поверхностного натяжения смесей кислот сохраняется.

Рис.3 – Зависимость поверхностного натяжения композиций предельной и непредельной (олеиновой) кислот



Соотношение пальмитиновой и олеиновой кислот, % мас.



Соотношение каприловой и олеиновой кислот, % мас.

Одним из подходов, позволяющих оценить характер структурирования композиций кислот на поверхности, является изучение изотерм сжатия монослойных пленок на поверхности воды. Метод позволяет рассчитать площадь  $A_0$ , занимаемую одной молекулой кислоты в монослое, поверхностное давление  $\pi$ , при котором пленки разрушаются (состояние коллапса), либо переходят из одного состояния в другое, и параметр сжатия  $\beta$ .

Параметр сжатия  $\beta$  монослойной пленки Ст кислоты представляет собой относительно большую величину ( $\beta=13,3 \cdot 10^{17} \text{ Н/м}^3$ , табл.1), сжимаемость пленки мала, она является жесткой и однородной, о чем свидетельствует вид изотермы сжатия (рис.4а). Изотерма сжатия монослоя Ол кислоты характеризует поверхностную пленку как неоднородную (рис.4б). На ней видны два участка, различающихся по параметру сжатия  $\beta$ : I участок характеризует конденсированную пленку, II участок - область метастабильного состояния, в котором возможно формирование дуплексных структур (второй слой Ол кислоты расположен на первом, а карбоксильные группы теряют контакт с водой). Площадь, занимаемая одной молекулой Ол кислоты в монослое, почти в 1,5 раза больше, чем Ст кислотой (табл.1).

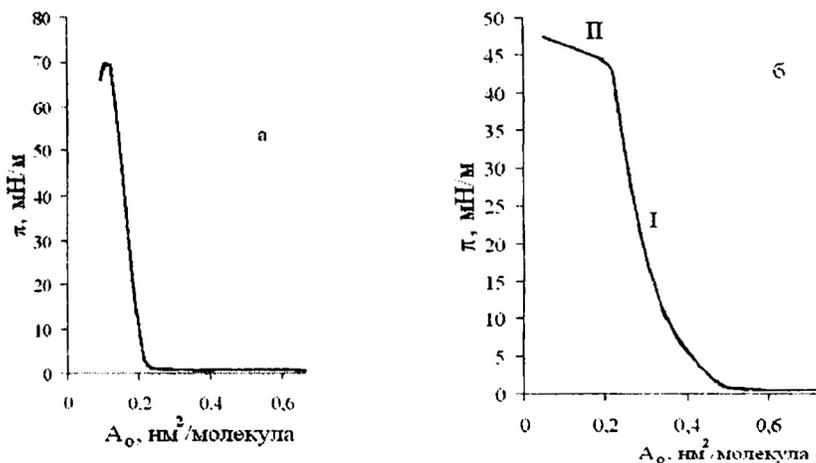


Рис. 4 –  $\pi$ - $A_0$  – изотермы сжатия индивидуальных кислот на поверхности воды: а – стеариновой; б – олеиновой

Таким образом, существенные различия поверхностно-активных свойств Ст и Ол кислот обусловлены, в первую очередь, химическим и геометрическим строением молекул. Вследствие наличия в молекуле Ст кислоты исключительно одинарных углерод-углеродных связей, ее углеводородная цепь подвижна, и каждое звено  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  действует как молекулярный шарнир. Молекула Ст кислоты может вытягиваться в зигзагообразную ленту, а может свернуться в компактный клубок. Появление двойной связи в положении 9,10 Ол кислоты

уменьшает подвижность углеводородной цепи, и она не может сворачиваться в клубок. Эта физическая картина соответствует известному факту, что молекулы Ст кислоты в монослое ориентируются строго вертикально, вследствие чего образуются жесткие пленки. Конформация же Ол кислоты не позволяет сформировать строго ориентированную пленку. При увеличении давления сжатия положение молекулы Ол кислоты на водной поверхности неустойчиво, и при поверхностном давлении больше 43 мН/м она склонна переходить в бислой.

Исследования смесевых монослоев на поверхности воды показали, что термодинамически устойчивые и хорошо воспроизводимые пленки образуются для составов, близких к индивидуальным Ол или Ст кислотам: 10:90 и 90:10 %, и при молярных соотношениях, близких к эквимолекулярному соотношению: от 40:60 до 60:40 % (табл.1).

Таблица 1 - Свойства смешанных пленок Ст и Ол кислот

Мольное соотношение Ст и Ол кислот	Субфаза - вода		
	$A_0$ , $\text{нм}^2/\text{молек.}$	$\beta \cdot 10^{-17}$ , $\text{Н/м}^3$	$\pi_c$ , $\text{мН/м}$
0:100	0,370	5,0	43
10:90	0,335	4,7	45-50
20:80	термодинамически неустойчива		
30:70	термодинамически неустойчива		
40:60	0,270	4,3	48
50:50	0,270	4,3	44-47
60:40	0,270	4,1	46-56
70:30	термодинамически неустойчива		
80:20	термодинамически неустойчива		
90:10	0,230	6,7	47-60
100:0	0,205	13,3	67-70

Примечание: для монослоев индивидуальных Ол и Ст кислот  $A_0$  соответствует площади, занимаемой одной молекулой этих кислот; для композиций кислот величина  $A_0$  – эффективная площадь, занимаемая одной молекулой Ст кислоты в смешанном монослое

Состояние монослоев составов 20:80, 30:70, 70:30, 80:20 (% , мол.) характеризуется неустойчивостью и возможны разрывы пленок.

На изотермах сжатия термодинамически устойчивых смесевых монослоев Ст и Ол кислот составов 10:90, 90:10 и 60:40 (% , мол.) имеется область метастабильного состояния. Для монослоев Ст и Ол кислот составов 40:60 и 50:50 (% , мол.) на изотермах сжатия отсутствует характерный излом и четко выраженный II участок (рис.5). Этот факт указывает на то, что наиболее однородные и плотноупакованные на супрамолекулярном уровне монослои образуют пленки только этих составов.

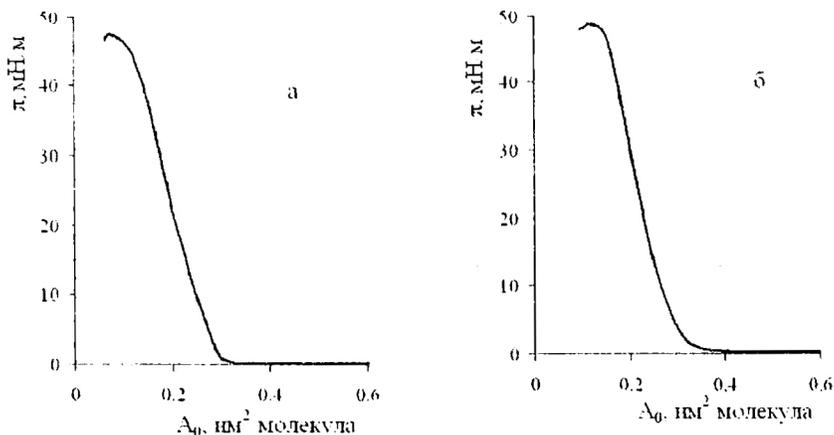


Рис. 5 --  $\pi$  --  $A_0$  -- изотермы сжатия композиций Ст и Ол кислот на поверхности воды при мольном соотношении: а -- 50:50 %; б -- 40:60 %, соответственно

Полиморфные модификации кристаллических предельных и непредельных ВКК имеют ламелярное строение, а слои образованы цепочками, состоящими из пар молекул, связанных водородными связями по карбоксильным группам. Эти водородносвязанные димеры контактируют друг с другом концевыми метильными группами, а метиленовые группы за счет дисперсионных взаимодействий обеспечивают межслоевые контакты. Такие слои образуют двумерные структуры, аналогичные мономолекулярным адсорбционным слоям.

Квантово-химические расчеты конформации стеариновой и олеиновой кислот и их димеров, проведенные полуэмпирическим методом РМЗ и *ab initio* в базисе 6-31G для мономерных молекул, позволили установить, что наиболее стабильной для Ст кислоты является вытянутая конформация, а для Ол -- «слозенная» С-образная конформация. Расчеты показали, что две пары контактирующих метильными группами водородносвязанных молекул Ст кислоты имеют ту же общую длину, что и три пары контактирующих виниленовыми группами молекулы Ол кислоты -- 94 Å (рис.6).



Рис. 6 -- Схема линейного изоморфизма в монослое смеси 4:6 наиболее стабильных конформеров стеариновой и олеиновой кислот (методы РМЗ и *ab initio* в базисе 6-31G)

Это совпадение линейных размеров позволяет реализоваться двумерному варианту изоморфного замещения в межфазном слое ПАВ одной кислоты другой кислотой в соотношении Ст:Ол=4:6. Если межфазный слой кислот имеет указанный состав, то весь этот слой однороден и бездефектен. При другом составе избыток той или иной кислоты распределен в пленке статистически, и эти избыточные молекулы можно рассматривать как дефекты структуры.

Таким образом, обнаружено усиление поверхностно-активных свойств композиций Ст и Ол кислот в области состава 40:60 %, мас. и формирование на их основе бездефектных однородных и плотноупакованных монослоев на межфазных границах. Ясно, что бездефектная пленка прочнее дефектной, и именно при этом соотношении Ст и Ол кислот может быть достигнута, например, более совершенная адсорбционная защита от коалесценции частиц техуглерода (лучшая диспергируемость в полимерной матрице).

**Молекулярно-топологическое строение резин, содержащих стеариновую или олеиновую кислоты, или их композицию состава 40:60 %, мас.** Термомеханические кривые (ТМК) резин на основе бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного каучука, содержащих Ст, Ол кислоты и их композицию состава 40:60 %, мас., соответственно (рис.7), имеют однотипный характер; различаются лишь молекулярно-массовые и релаксационные характеристики в обоих термостабильных состояниях резин (рис.8, табл.2) (исследования проведены в Институте проблем химической физики РАН под руководством к.х.н. Ю.А. Ольхова).

Сравнительный анализ действия этих ПАВ на молекулярно-топологическую структуру резин показывает, что в резине с композицией кислот происходит:

- формирование наиболее гибкоцепной сетчатой структуры, что подтверждается минимальными величинами температуры стеклования  $T_g$  и свободного объема  $V_f$ ;
- образование более высокого содержания моносulfидных серных мостиков, определяющих величину равновесного модуля  $E'_{eq}$ , о чем свидетельствуют характер кривых молекулярно-массового распределения (ММР) термодеградируемых цепей и абсолютные величины  $\bar{M}'_{сн}$ ;
- формирование термостабильной сетчатой структуры с меньшей полидисперсностью  $K''$  ее межузловых цепей, что определяет потенциальную возможность более высокой работоспособности резин данного состава.

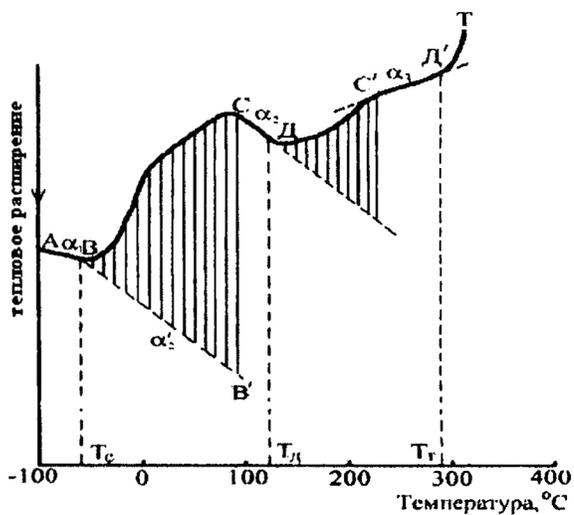


Рис.7 – ТМК резины на основе бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного каучука, содержащей композицию Ст и Ол кислот состава 40:60 %, мас., соответственно

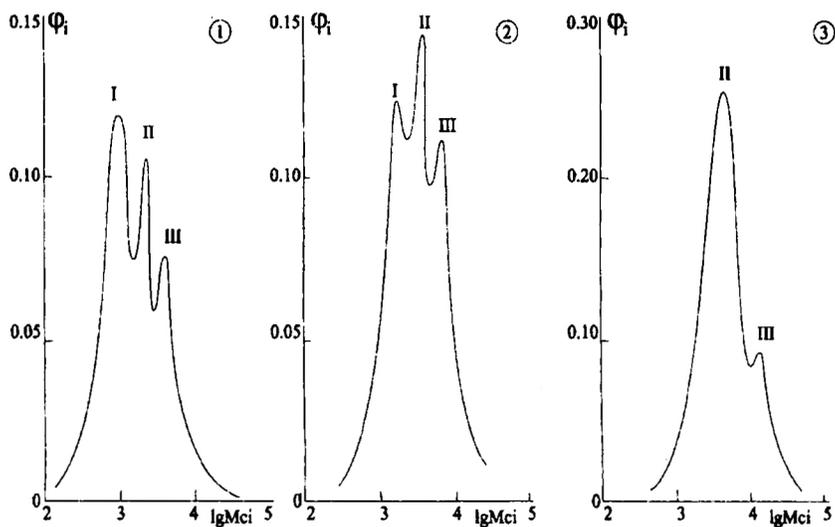


Рис.8 – Функция ММР межузловых цепей резин на основе бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного каучука, полученных в присутствии: 1 – Ст кислоты, 2 – Ол кислоты, 3 – композиции Ст и Ол кислот состава 40:60 %, мас., соответственно. I - межузловые цепи с полисульфидными узлами разветвления, II - межузловые цепи с моносulfидными серными мостиками, III - каучукосаживые хемосорбционные узлы разветвления

Таблица 2 – Молекулярно-топологическое строение резин на основе бутадиен-а-метилстирольного каучука СКМС-30 АРКМ-15

Характеристики сетчатой структуры резин*	Жирная кислота		
	стеариновая	олеиновая	композиция стеариновой и олеиновой
<i>Низкотемпературный аморфный блок</i>			
$T_{сг}, ^\circ\text{C}$	-54	-48	-60
$T_{\infty}, ^\circ\text{C}$	91	43	83
$\alpha_1 \cdot 10^5, \text{град.}^{-1}$	5,65	5,30	5,95
$\alpha_2 \cdot 10^5, \text{град.}^{-1}$	22,5	25,0	21,3
$V_f$	0,111	0,133	0,098
$E_{\infty}, \text{МПа}$	6,3	2,5	1,9
$\bar{M}_{сн} \cdot 10^{-3}$	1,60	3,51	5,29
$\bar{M}'_{св} \cdot 10^{-3}$	2,70	5,29	8,70
$K$	1,68	1,50	1,64
$\Phi_a$	0,35	0,23	0,58
$\nu_e \cdot 10^4, \text{моль/см}^3$	6,88	3,13	2,08
<i>Высокотемпературное термостабильное состояние сетки (ВТС)</i>			
$T_{дг}, ^\circ\text{C}$	122	82	119
$T_{\infty}, ^\circ\text{C}$	260	288	243
$\alpha_3 \cdot 10^5, \text{град.}^{-1}$	2,10	9,25	-33,3
$E'_{\infty}, \text{МПа}$	2,1	0,4	3,3
$\bar{M}'_{сн} \cdot 10^{-3}$	6,88	38,82	4,44
$\bar{M}'_{св} \cdot 10^{-3}$	10,17	59,47	6,33
$K'$	1,48	1,53	1,42
$\Phi'_a$	0,65	0,77	0,42
$\Phi_T$	0,50	0,50	0,51
$T_T, ^\circ\text{C}$	271	308	289
$\nu'_e \cdot 10^4, \text{моль/см}^3$	1,60	0,28	2,48
<i>Усредненные по блокам молекулярные характеристики (ВТС)</i>			
$\bar{M}'_{св} \cdot 10^{-3}$	7,56	47,00	7,71
$\bar{M}_{сн} \cdot 10^{-3}$	3,20	11,72	4,90
$K''$	2,36	4,01	1,57
$\nu''_e \cdot 10^4, \text{моль/см}^3$	1,45	0,23	1,43

\* - Примечание: условные обозначения приведены в конце автореферата

**Физико-механические свойства резиновых смесей и их вулканизатов, содержащих олеохимические ПАВ – композиции на основе стеариновой и олеиновой кислот различного состава и их солей.** Изучаемые полимерные системы являются гетерогенными: для резиновых смесей и их вулканизатов приходится принимать во внимание наличие развитых фазовых границ полимер-техуглерод, полимер-сера и др. ВКК, сорбируются на этих межфазных границах и серьезным образом модифицируют их свойства. Поэтому логично предположить, что именно поверхностно-активные, а не объемные свойства ПАВ играют решающую роль при их использовании. Данный тезис был подтвержден при изучении свойств резин на основе СКСМ-30 АРКМ-15 и др. каучуков. В качестве примеров приведены некоторые результаты исследований.

Полученные данные свидетельствуют, что композиция Ст и Ол кислот состава 40:60 %, мас. проявляет наибольшую активность на межфазных границах, что подтверждается данными статистического расчета степени диспергирования технического углерода в резиновых смесях: минимальное значение стандартного отклонения свидетельствует о более равномерном распределении наполнителя (табл.3).

Таблица 3 – Статистический расчет показателей степени диспергирования технического углерода в протекторных резиновых смесях, содержащих: 1 – Ст кислоту; 2 – Ол кислоту; 3 – Ст : Ол = 40 : 60 %, мас., соответственно

Показатели	Содержание техуглерода, %			Степень диспергирования		
	1	2	3	1	2	3
Среднее значение	35,04	34,95	35,65	98,39	97,27	98,48
Медиана	34,94	34,95	35,65	98,60	97,60	98,50
Стандартное отклонение	0,33	0,11	0,08	0,95	1,71	0,67
Дисперсия выборки	0,11	0,01	0,006	0,89	2,94	0,44
Размах	0,79	0,30	0,21	3,2	6,5	2,6
Минимум	34,78	34,80	35,54	96,1	92,9	96,9
Максимум	35,57	35,10	35,75	99,3	99,4	99,5
Количество случаев	10	10	10	15	15	15

При анализе результатов физико-механических испытаний резин было обнаружено сверхаддитивное влияние композиции Ст и Ол кислот в области состава 40 : 60 %, мас. на ряд свойств резиновых смесей и их вулканизатов, проявившееся в увеличении усталостной выносливости (на 130%) (рис. 9), пластичности (на 20 %), а также сопротивления раздиру и условной прочности при разрыве, при уменьшении вязкости по Муни (на 25 %), эластического восстановления (на 25 %) и истираемости (табл. 4).

Таблица 4 – Физико-механические свойства резиновых смесей и их вулканизатов на основе СКСМ 30 АРКМ-15

Наименование показателей	Композиции Ст и Ол кислот, %, мас.						
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100	
<i>Свойства резиновых смесей</i>							
Пластичность	0,21	0,20	0,19	0,24	0,21	0,21	
Сопротивление подвулканизации при 130°C:	T <sub>5</sub> мин.	23,2	26,5	23,7	20,5	24,8	28,3
	T <sub>35</sub> мин.	27,0	27,8	31,0	24,9	28,4	32,4
Эластическое восстановление, мм	1,57	1,25	1,55	1,22	1,63	1,68	
Вязкость по Муни, ед. Муни	66,0	72,5	70,5	51,5	65,5	69,5	
Условная прочность при растяжении, МПа	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	
<i>Свойства вулканизатов при 155°C x 25 мин.</i>							
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	10,9	10,8	11,1	10,4	11,4	10,4	
Условная прочность при растяжении, МПа	22,5	21,9	21,1	23,3	21,0	21,1	
Относительное удлинение при разрыве, %	500	500	480	570	470	490	
Сопротивление раздиру, кН/м	75	73	76	81	81	75	
Твердость по Шору, усл. ед., 23°C/100°C	66/55	70/60	70/60	65/55	67/57	65/55	
Эластичность по отскоку, %, 23°C/100°C	18/29	19/27	19/26	20/30	19/29	19/29	
Истираемость на МИР, м <sup>3</sup> /ГДж	65,2	63,4	67,0	61,5	65,8	68,8	

Исследования стойкости к тепловому старению вулканизатов показали, что резины с композицией кислот оптимального состава превосходят по этому показателю резины с индивидуальными кислотами в стандартных и при более длительных условиях испытаний (табл.5).

Таблица 5 – Коэффициенты теплового старения по условной прочности резин на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15

Ст. : Ол., %, мас.	Коэффициент теплового старения	
	70°C × 14 суток	100°C × 72 ч.
100:0	0,90	0,82
0:100	0,92	0,85
40:60	0,95	0,88

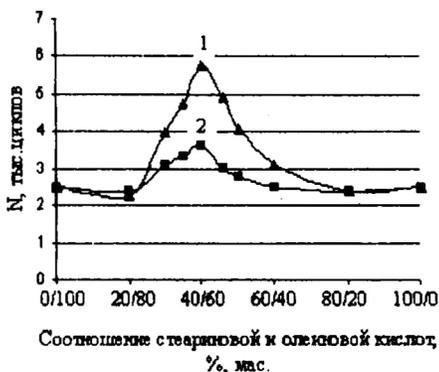


Рис.9 – Влияние соотношения Ст и Ол кислот и способа их введения на усталостную выносливость резины N при многократном растяжении (E = 150 %):  
 1 – кислоты в виде приготовленных композиций;  
 2 – кислоты в виде индивидуальных соединений

Аналогичное влияние композиций Ст и Ол кислот обнаружено и в других протекторных резинах на основе комбинации каучуков: изопренового СКИ-3, бутадиенового СКД и бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного СКМС-30 АРКМ-15.

Стандовые испытания (табл. 6) свидетельствуют о том, что композиция Ст и Ол кислот в области состава 40:60 %, мас., соответственно, обеспечивает более высокую общую работоспособность шин (№ 1-2) по сравнению со Ст кислотой, входящей в состав серийной шины (№3).

С 2003 г. эта композиция кислот используется в ОАО «Нижнекамскшина» в рецептуре протектора для легковых радиальных шин. Получен патент на изобретение. Экономический эффект составляет более 2,5 млн. руб. в год.

Таблица 6 – Результаты стендовых испытаний опытных (№ 1-2) и контрольной шин (№3) на общую работоспособность

№ п/п	Размер	Модель	Пробег, км		Дефект разрушения
			Норма	Фактический показатель	
1	175/70 R 13	Кама 217	20 000	46 950	Радиальный разрыв каркаса по отколу
2	175/70 R 13	Кама 518	20 000	54 405	Выкрашивание угловых элементов протектора
3	175/70 R 13	Кама 205	20 000	38 040	Вздутие в бортовой зоне

Обнаруженное сверхаддитивное влияние композиций Ст и Ол кислот на технологические, вулканизационные и динамические свойства протекторных резин дает перспективную возможность увеличения эффективности технологических процессов получения композиционных материалов с улучшенными характеристиками.

*Композиции олеатов и стеаратов цинка и кальция – технологические активные добавки для резиновых смесей.* В шинной промышленности при разработке высоконаполненных резин актуальной является проблема уменьшения энергопотребления в процессе их приготовления и переработки, а также получение требуемой степени диспергирования наполнителей. Эти задачи решаются за счет использования технологических активных добавок (ТАД), например, Структол, Технол, ТДЕ, Цинол, представляющих собой цинковые или кальциевые соли насыщенных высших жирных кислот, жирных кислот талового масла, их смесей и др.

На основе синтезированных стеаратов и олеаты цинка и кальция путем сплавления приготовлены смеси солей различного состава, которые были испытаны в протекторной резиновой смеси.

Оценку влияния состава углеводородного радикала ТАД на степень диспергирования наполнителей проводили по показателю потребляемой мощности в процессе приготовления резиновых смесей на первой стадии смешения.

Анализ графических зависимостей исследуемого показателя от состава ТАД (рис.10) показал, что наименьшее энергопотребление наблюдается при приготовлении резиновых смесей, содержащих цинковые или кальциевые соли на основе композиции Ст (40 %, мас.) и Ол (60 %, мас.) кислот.

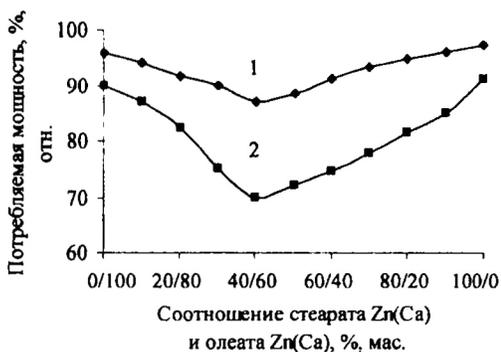


Рис.10 – Зависимость потребляемой мощности при приготовлении резиновых смесей от состава углеводородного радикала ТАД: 1 – Zn-соли; 2 – Ca-соли

Установленный эффект использован при разработке технологии получения ТАД, технологического регламента и технических условий на технологическую активную добавку ЦАД-1 на основе цинковых солей композиции Ст и Ол кислот в области состава 40 : 60, %, мас., соответственно. Результаты опытно-промышленных испытаний ЦАД-1 по сравнению с применяемой в промышленности технологической добавкой Цинол КЦ (табл.7) показали, что ЦАД-1 обеспечивает более высокий уровень технологических и эксплуатационных свойств протекторных резин. В ОАО «Нижекамскшина» с 2006 г. ЦАД-1 используется в серийном производстве грузовых шин. Экономический эффект составляет около 1,5 млн. руб. в год.

Таблица 7 – Свойства резиновых смесей и их вулканизатов для протектора грузовых шин

Наименование показателей	Без ТАД	ТАД	
		Цинол КЦ	ЦАД-1
<b>Свойства резиновых смесей</b>			
Пластичность	0,32	0,37	0,38
Эластическое восстановление	0,65	0,58	0,70
Вязкость, ед. Муни	70,0	65,0	63,0
Время начала подвулканизации при 130 °С, мин.	20,0	20,5	17,5
Условная когезионная прочность, МПа	0,28	0,26	0,25
Клейкость по Тель-Так, МПа время дублирования, с, 6/15	0,06/0,08	0,07/0,08	0,08/0,10
<b>Вулканизационные свойства</b>			
Крутящий момент, дН·м минимальный	3,26	2,92	3,08
максимальный	20,90	18,50	19,94
Время начала подвулканизации, мин.	3,58	4,18	3,52
Время достижения 50% степени вулканизации, мин.	5,33	6,10	5,46
Время достижения 90% степени вулканизации, мин.	8,20	8,39	8,20
Тангенс угла механических потерь	0,08	0,08	0,06
Rev 99 %, мин.	17,08	17,16	18,22
<b>Свойства вулканизатов</b>			
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	9,7	8,5	9,6
Условная прочность при растяжении, МПа	18,4	20,0	20,5
Коэффициент теплостойкости (100 °С)	0,56	0,60	0,55
Коэффициент термостойкости (после старения при 100 °С × 72 ч)	0,75	0,79	0,75
Относительное удлинение при разрыве, %	480	575	500
Соппротивление раздиру, кН/м	99	120	103
Усталостная выносливость при многократном растяжении на 100 %, тыс. циклов	109,1	118,2	132,9
Коэффициент старения по ползучести	0,86	0,81	1,03
Твердость по Шору, усл.ед., 23 °С/100 °С	64/59	62/56	63/59
Эластичность по отскоку, %, 23 °С/100 °С	35/47	37/50	39/49
Истираемость на МИР-1, м <sup>3</sup> /ТДж	69,5	72,2	68,5
Гистерезисные потери, К/Е, 23 °С/100 °С	0,41/0,31	0,40/0,34	0,33/0,30

*Композиции стеаратов и олеатов кобальта – промоторы адгезии резино-металлокордной системы.* На практике в качестве промоторов адгезии применяют растворимые в резиновой смеси органические соли кобальта: импортные – Манобонд 680с (борсодержащий ацилат кобальта) или отечественные – Дисолен К (Со-Zn-стеарат). В качестве исходных кислот при получении данных солей используют одноосновные нафтеновые или жирные кислоты.

Было логичным использовать композиции Ст и Ол кислот для получения карбоксилатов кобальта и исследовать их эффективность в качестве промоторов адгезии. Синтезированные индивидуальные стеараты и олеаты кобальта и Со-соли на основе композиций Ст и Ол кислот различного состава испытаны в брекерных резинах на основе комбинации изопреновых каучуков СКИ-3 и НК.

Результаты испытаний показали заметное преимущество адгезионных свойств вулканизатов, содержащих Со-соль композиции Ст и Ол кислот состава 40:60 %, мас.: коэффициенты прочности связи с металлокордом выше при всех видах старения (табл.8) по сравнению с индивидуальными солями и выше в условиях термического и солевого старения по сравнению с применяемым в промышленности Манобондом 680с.

**Таблица 8 – Прочность связи брекерных резин с металлокордом**

Наименование показателей	Манобонд 680с	Со-соли композиции Ст и Ол кислот, %, мас.		
		100:0	0:100	40:60
<b>Прочность связи с металлокордом 4л27, Н-метод, Н</b>				
- исходная	343	344	261	380
- при 100°С	306	280	180	330
- коэффициент сохранения прочности	0,89	0,81	0,69	0,87
- старение, 100°С·72ч	228	231	167	299
- коэффициент старения	0,66	0,67	0,64	0,79
- старение, 5% раствор NaCl, 6ч	312	242	183	361
- коэффициент старения	0,91	0,70	0,70	0,95
- старение, 10% раствор NaCl, 90°С·7ч	303	241	167	364
- коэффициент старения	0,88	0,70	0,64	0,96
- паровое старение, 90°С·96ч	223	227	156	248
- коэффициент старения	0,65	0,66	0,60	0,65
- старение, 55°С, 85 % влажность, 7 суток	312	313	213	372
- коэффициент старения	0,91	0,91	0,82	0,98
- старение, 85°С·7 суток	277	300	230	346
- коэффициент старения	0,81	0,87	0,88	0,91

В деформационно-прочностных свойствах вулканизатов особых различий не выявлено, но можно отметить, что резиновая смесь, содержащая Со-соль

композиции Ст и Ол кислот состава 40:60 %, мас., имеет меньшую вязкость, обусловленную, возможно, наилучшей ее совместимостью с каучуком.

Таким образом, серией исследований показано, что композиции Ст и Ол кислот в области состава 40:60 %, мас. и их соли обеспечивают улучшенный комплекс свойств резин по сравнению с индивидуальными кислотами, композициями других составов и их солями.

**Эмульгаторы на основе композиций стеариновой и олеиновой кислот в процессах эмульсионной полимеризации непредельных мономеров.** Важнейшая роль эмульгаторов, в мицеллах которых происходит зарождение полимерных цепей, раскрыта в работах С.С. Медведова, Б.А. Долгопоска, А.И. Юрженко, В. Харкинса, В.И. Елисеевой и др., где указывается, что одной из важнейших задач является поиск эффективных эмульгаторов, обеспечивающих высокую конверсию мономера; агрегативную устойчивость латексов в процессе их синтеза, транспортировки и хранения; устойчивость к пенообразованию при дегазации латекса; стабильность и технологические свойства каучуков, выделенных из данных латексов.

Несомненный интерес в этом плане представляют изучаемые смесевые композиции К-солей Ст и Ол кислот.

Проведенные процессы полимеризации стирола и сополимеризации стирола с  $\alpha$ -метилстиролом, выбранные в качестве моделей, позволили установить, что конверсия мономеров зависит от соотношения стеарата и олеата калия, применяемых в качестве эмульгаторов (рис. 11, 12).

Зависимость выхода полистирола от состава эмульгатора носит экстремальный характер: при К(Ст:Ол) = (40-60) + (60-40) %, мас. достигается максимальная конверсия стирола (рис.13). Средневязкостная молекулярная масса  $\bar{M}_n$  (рис.14) полистирола и сополимера стирола с  $\alpha$ -метилстиролом (табл. 9) достигают максимальных значений при использовании К-солей композиции Ст и Ол кислот состава 40:60 %, мас. (К(Ст:Ол)=40:60).

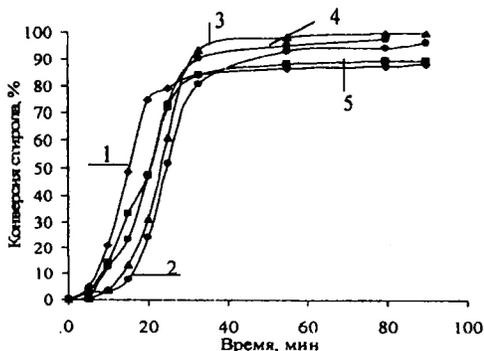


Рис. 11 – Зависимость конверсии стирола от соотношения стеарата калия и олеата калия (% , мас.): 1 – 100:0; 2 – 0:100; 3 – 40:60; 4 – 70:30; 5 – 30:70.

$T = 80^\circ C$ , инициатор – персульфат калия

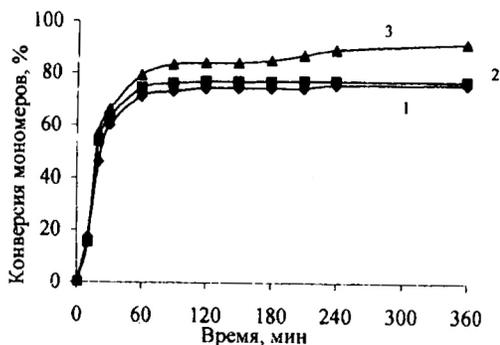


Рис. 12 – Зависимость суммарной конверсии мономеров (стирола и  $\alpha$ -метилстирола) от соотношения стеарата калия и олеата калия (% мас.): 1 – 100:0, 2 – 0:100, 3 – 40:60.  $T = 90^\circ\text{C}$ , инициатор – персульфат калия

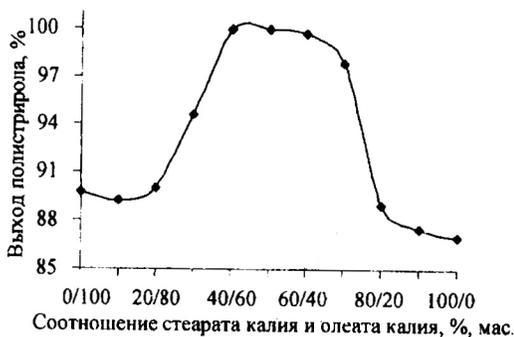


Рис. 13 – Зависимость выхода полистирола от соотношения стеарата калия и олеата калия.  $T = 90^\circ\text{C}$ , инициатор – персульфат калия

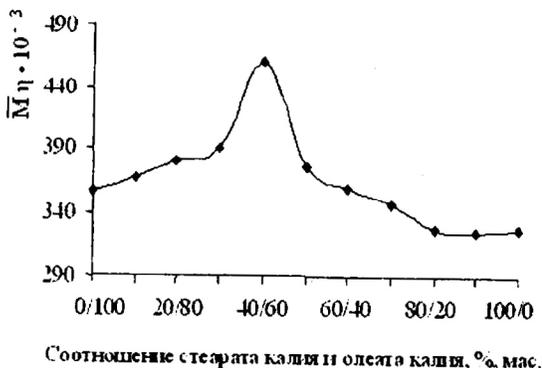


Рис. 14 – Зависимость средневязкостной молекулярной массы полистирола от соотношения стеарата калия и олеата калия

Таблица 9 – Влияние соотношения стеарата калия и олеата калия на начальную скорость реакции ( $W_0$ ), выход и  $\bar{M}_n$  сополимера стирола с  $\alpha$ -метилстиролом

КСт : КОл, %, мас.	$W_0 \cdot 10^2$ , моль/л·с <sup>-1</sup>	Выход сополимера в %, через			$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
		30 мин.	180 мин.	360 мин.	
0:100	1,25	63,1	76,8	77,0	63
40:60	1,43	65,9	85,0	91,5	110
100:0	1,43	59,9	74,2	75,6	94

Особенности (со-)полимеризации непредельных мономеров в присутствии К-солей композиции Ст и Ол кислот обусловлены коллоидно-химическими свойствами данного эмульгатора. К-соли композиции Ст и Ол кислот в области состава 40:60 %, мас. характеризуются минимальным поверхностным натяжением по сравнению с индивидуальными ПАВ (табл. 10). Значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ниже аддитивного на 18 %, величина  $pC_{20}$ , представляющая собой отрицательный логарифм концентрации ПАВ, необходимой для снижения поверхностного натяжения на 20 мН/м, для К(Ст:Ол)=40:60 значительно ниже по сравнению с аналогичным показателем для индивидуальных карбоксилатов калия, что свидетельствует о более высокой поверхностной активности смесевых ПАВ.

Таблица 10 – Свойства водных растворов К-солей жирных кислот

КСт : КОл, %, мольн.	$\sigma$ , мН/м	$pC_{20}$ , г/дм <sup>3</sup>	ККМ, ммоль/дм <sup>3</sup>
0:100	33,5	0,007	2,34
40:60	33,0/37,3*	0,003/0,0206*	1,56/1,90*
100:0	43,0	0,041	1,49

Примечание: \* аддитивное значение

Методом ЯМР с Фурье-преобразованием и импульсным градиентом магнитного поля были измерены коэффициенты диффузии молекул (или их агрегатов) олеата и стеарата калия и К(Ст:Ол)=40:60 в водных растворах. Для измерений коэффициентов диффузии и вычисления значений радиусов мицелл в воде ( $t = 60^\circ\text{C}$ ) была выбрана концентрация исследуемых ПАВ заведомо выше ККМ.

Установлено, что мицеллы индивидуальных К-солей имеют разный размер – меньший для олеата и больший для стеарата, а число агрегации стеарата калия в 4 раза больше, чем у олеата калия. Радиус мицелл и число агрегации комбинированного ПАВ отличны от аналогичных показателей индивидуальных мыл и выше аддитивных значений (табл. 11).

Исследование солюбилизации стирола в водных растворах калиевых солей Ст, Ол кислот и их различных композиций показало, что наибольшей солюбилизующей способностью обладают калиевые соли композиции Ст и Ол кислот в области состава 40:60 %, мас., соответственно (рис. 15).

Таблица 11 – Коэффициенты диффузии молекул воды, КСт, КОл, К(Ст:Ол)=40:60 и радиусы мицелл указанных ПАВ в водных растворах. [ПАВ]=7,5 ммоль/дм<sup>3</sup>

КСт : КОл, %, мольн.	Коэффициент диффузии растворителя, 10 <sup>-5</sup> см <sup>2</sup> /с	Коэффициент диффузии ПАВ, 10 <sup>-5</sup> см <sup>2</sup> /с	Радиус мицелл, Å	Число агрегации
0:100	3,81	0,202	26,5	302
40:60	3,91	0,150	37,0/33,0*	810/696*
100:0	3,77	0,124	43,5	1286

Примечание: \* аддитивное значение

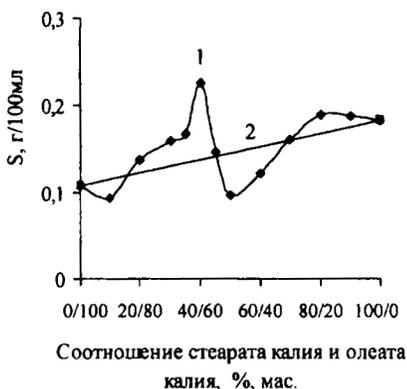


Рис. 15 – Влияние соотношения стеарата калия и олеата калия на количество солюбилизованного стирола (S): 1 – экспериментальная кривая, 2 – теоретически рассчитанная аддитивная прямая. [ПАВ]=0,1 М

Сверхаддитивные значения солюбилизирующей способности, радиуса мицелл и величины ККМ для К(Ст:Ол)=40:60 %, мас. обусловлены увеличением степени агрегации и укрупнением смешанных мицелл.

Положительное влияние композиционного эмульгатора на основе калиевых солей Ст и Ол кислот в области состава 40:60, %, мас. на показатели процессов эмульсионной полимеризации модельных систем послужило предпосылкой для их исследования в синтезе промышленных каучуков.

Латекс получали методом «горячей» полимеризации по промышленной рецептуре с использованием иницирующей системы, состоящей из гипериза, ронгалита, трилона Б, сернокислого железа (II).

Было установлено, что коллоидно-химические свойства и характеристики латекса СКС-85 зависят от состава эмульгатора. Латекс, полученный с использованием в качестве эмульгатора К(Ст:Ол)=40:60, характеризуется более высокой механической устойчивостью при большем размере латексных частиц по сравнению с латексами, синтезированными в присутствии К-солей импортных жирных кислот (ЖК) фракции C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, Ст, Ол кислот и их композиций различного состава. Адсорбционная насыщенность латекса, полученного в присутствии смесового эмульгатора К(Ст:Ол)=40:60, выше по сравнению с аналогичным

показателем латексов, содержащих индивидуальные карбоксилаты калия (табл. 12), что свидетельствует о большей стабильности латекса при его хранении, транспортировке и переработке.

Таблица 12 – Коллоидно-химические свойства и характеристики латекса СКС-85

Эмульгатор – калиевые соли кислот	Размер латексных частиц, Å	Механическая устойчивость, % коагулюма	Поверхностное натяжение, мН/м	Адсорбционная насыщенность, %
ЖК	359,1	0,46	72,1	39,9
Ст: Ол, %, мас.				
100:0	351,3	0,42	69,2	35,5
20:80	353,9	0,55	-	-
40:60	387,1	0,38	71,4	39,2
80:20	351,4	0,75	-	-
0:100	372,1	0,41	51,2	38,1

Определение пеногасящей способности эмульгатора на основе калиевых солей Ст и Ол кислот и их композиции состава 40:60 %, мас. показало, что при дегазации латекса, полученного в присутствии смесового эмульгатора, образование пены значительно меньше по сравнению с латексами, синтезированными в присутствии индивидуальных мыл, и для его дегазации могут использоваться пеногасители в меньшей дозировке или другой природы, в отличие от используемых в настоящее время полисилоксанов (например, ПМС-200), которые являются инородным телом для каучуков и резин и ухудшают их свойства.

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) латекса, полученного в присутствии композиционного эмульгатора, выше по сравнению с  $\sigma$  латексов, полученных с использованием индивидуальных ПАВ (табл. 12). Следовательно, он характеризуется меньшим образованием и устойчивостью пены.

Разработан принципиально новый пеногаситель АПНМ на основе доступного и производимого в Республике Татарстан сырья: многоатомных спиртов и низкомолекулярного полиэтилена, который показал хорошие результаты по снижению пенообразования в процессах дегазации латекса СКС-85 и бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного латекса (СКМС-30).

АПНМ обладает большей эффективностью, обеспечивая одинаковое уменьшение объема пены при его расходе в семь раз меньшем, чем ПМС-200, что было показано при дегазации латекса СКС-85 и СКМС-30 (табл. 13).

Таблица 13 – Расход пеногасителей в процессе дегазации промышленного бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного латекса (СКМС-30)

Латекс, полученный в присутствии эмульгаторов:	Расход пеногасителя, кг/т	
	ПМС-200	АПНМ
Диталп-А	0,14	0,018
Диталп-Б	0,41	0,060

Разработан технологический регламент и технические условия на пеногаситель, который внедрен в ООО «Тольяттикаучук». Экономический эффект составляет около 3 млн. руб. в год.

Анализ свойств каучуков марки БСК-1904, выделенных из латексов, полученных с использованием в качестве эмульгаторов импортных калиевых солей ЖК и эмульгатора на основе калиевых солей композиции Ст и Ол кислот состава 40:60 %, мас., соответственно, свидетельствует, что качество опытного образца каучука выше по сравнению с контрольным – ниже содержание незаполимеризовавшихся мономеров, зольность при меньшей потере массы при сушке. Также выявлено улучшение его технологических свойств – снижение вязкости по Муни на 15 %, повышение термопластичности и стойкости к термоокислительному старению (табл. 14). Для вулканизатов на основе опытных каучуков наблюдается повышение условной прочности при разрыве при сохранении прочих физико-механических свойств.

Таблица 14 – Характеристики и физико-механические свойства каучука БСК-1904

Показатели	Каучук БСК-1904	
	контрольный	опытный
Массовая доля органических кислот, %, мас.	6,35	6,40
Массовая доля мыл органических кислот, %, мас.	отсутствие	отсутствие
Потеря массы при сушке, %, мас.	0,60	0,30
Массовая доля антиоксиданта (тринонилфенил-фосфита), %, мас.	1,3	1,3
Массовая доля золы, %, мас.	0,63	0,15
Массовая доля незаполимеризовавшихся мономеров, %, мас.	0,03	0,008
<i>Физико-механические свойства</i>		
Вязкость по Муни, МБ 1+4 (100 °С)	62,2	52,4
Восстанавливаемость после определения вязкости по Муни, мм	10,5	6,8
<b>Коэффициенты:</b>		
термостарения по вязкости по Муни (6ч·120°С)	1,15	1,04
термостарения по восстанавливаемости (6ч·120°С)	1,31	1,01
термопластичности	0,42	0,54

По результатам опытно-промышленных испытаний эмульгатора на основе К-солей композиции Ст и Ол кислот состава 40:60 %, мас., соответственно, на опытной установке ЦЗЛ ООО «Тольяттикаучук» получено заключение о возможности равнозначной замены существующих импортных эмульгаторов на отечественные композиционные ПАВ.

Установленные эффекты использования смесевых олеохимических ПАВ на основе солей высших карбоновых кислот в качестве эмульгаторов были рас-

пространены на получение битумных и битум-полимерных эмульсий дорожно-го, кровельного и гидроизоляционного назначения (исследования выполнены в Казанском государственном архитектурно-строительном университете под руководством д.т.н. В.Г. Хозина). Эмульгаторами служили анионоактивные ПАВ на основе Na-солей смесей монокарбоновых, ди-, три- и полимерных кислот – вторичных продуктов переработки хлопкового (ПАВ-1) и подсолнечного (ПАВ-2) масел. Синергизм эмульгирующего действия комбинированного ПАВ в битумной эмульсии, обусловленный его поверхностно-активными свойствами (табл. 15), по сравнению с отдельно взятыми ПАВ-1 и ПАВ-2, следует из экспериментальных данных, приведенных в табл. 16.

Таблица 15 – Поверхностное натяжение водных растворов натриевых солей высших жирных кислот (с=4 %, мас.), мН/м

ПАВ-1	ПАВ-2	ПАВ-1/ПАВ-2 =70:30, %, мас.	Ст	Ол
34	35	32	47	31

Таблица 16 – Свойства битумных эмульсий (БЭ)

Свойства БЭ	БЭ на ПАВ-1/ ПАВ-2 =70:30, %, мас.	БЭ на ПАВ-1	Требования ГОСТ 18659
Условная вязкость (20°C), с	35	21	Не более 35
Однородность на сите №0,14, %	0,11	0,40	Не более 0,5
Устойчивость при хранении, %			
- через 7 суток	0,24	0,43	Не более 0,8
- через 30 суток	0,48	0,51	Не более 1,2

Полученные закономерности, очевидно, могут быть распространены и на другие системы, в которых эффективность действия разработанных систем будет проявляться на межфазных границах и в процессах мицеллообразования.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружено, что композиции на основе стеариновой и олеиновой кислот в области состава 40:60 %, мас., соответственно, оказывают сверхаддитивное влияние на технологические параметры синтеза и переработки эластомеров и ряд их свойств. Показано, что эти эффекты обусловлены усилением поверхностно-активных свойств смесевых ПАВ и связаны с фундаментальными характеристиками (геометрия, включая конформационный аспект, энергетическая выгодность того или иного конформера) этих кислот, не зависящими от природы полимерных систем и измеряемых технологических параметров.

2. Впервые установлено, что поверхностное натяжение композиций Ст и Ол кислот ниже аддитивных значений и имеет экстремум в области состава Ст

кислота : Ол кислота, равном  $(33 - 40) \div (67 - 60) \%$ , мас. На композициях Ол кислоты с рядом кислот предельного ряда: пальмитиновой, лауриновой, каприловой выявлен общий характер явления.

3. Установлено, что свойства монослоя Ол кислоты на поверхности воды существенно отличаются от свойств монослоя Ст кислоты. Изотерма сжатия монослоя Ол кислоты имеет основной участок, характеризующий конденсированную пленку, и второй участок, типичный для пленок дуплексной структуры, а площадь  $A_0$ , занимаемая одной молекулой Ол кислоты в монослое, в 1,5 раза больше  $A_0$  Ст кислоты. При молярных соотношениях Ст и Ол кислот от 40:60 до 60:40 % состояние смешанных монослоев на поверхности воды идентично состоянию смешанной пленки состава 50:50, эффективная молекулярная площадь  $A_0$  постоянна и равна  $0,270 \text{ нм}^2$ . Наиболее однородные плотноупакованные на супрамолекулярном уровне монослои образуют смешанные пленки Ст и Ол кислот составов 40:60 и 50:50 (% мол.), соответственно.

4. Впервые обнаружено сверхаддитивное влияние композиции Ст и Ол кислот в области состава 40:60 %, мас., соответственно, на технологические, пласто-эластические и динамические свойства протекторных резин.

Показано, что стойкость к тепловому старению резин, содержащих композицию Ст и Ол кислот в области состава 40:60 %, мас., выше, чем у резин, содержащих индивидуальные кислоты.

5. В резине с композицией Ст и Ол кислот состава 40:60 %, мас., согласно данным ММР межузловых цепей, наблюдается более равномерное распределение по размеру отрезков цепи эластомера между узлами шивки, что обеспечивает более высокие прочностные свойства материалов.

6. Установлено, что Со-соль композиции Ст и Ол кислот в области состава 40:60 %, мас. улучшает пласто-эластические свойства резиновых смесей и повышает прочность связи резино-металлокордной системы бреккерных резин.

7. Найдено, что композиции цинковых (кальциевых) солей стеариновой (40 %, мас.) и олеиновой (60 %, мас.) кислот в наибольшей степени снижают энергозатраты на первой стадии смешения резиновых смесей.

8. Впервые установлено, что при использовании в качестве эмульгаторов К-солей композиции Ст и Ол кислот в области состава 40:60 %, мас., соответственно, в процессах эмульсионной полимеризации стирола и сополимеризации стирола с  $\alpha$ -метилстиролом выход и средневязкостная молекулярная масса полученных полимеров достигают максимальных значений.

9. Выявлено, что латекс СКС-85, полученный в присутствии в качестве эмульгатора К-солей композиции стеариновой и олеиновой кислот в области состава 40:60 %, мас., характеризуется большим размером латексных частиц и более высокой механической устойчивостью, при сохранении высокой суммарной конверсии бутадиена и стирола в процессе эмульсионной сополимеризации.

Впервые обнаружено, что наибольшей солубилизирующей способностью по отношению к стирола обладают К-соли композиции Ст и Ол кислот в облас-

ти состава 40:60 %, мас., что коррелирует со сверхаддитивными значениями радиуса мицелл и мицеллярной массы.

10. Обнаружен синергизм эмульгирующего действия смеси двух анионоактивных ПАВ на основе Na-солей высших жирных кислот – вторичных продуктов переработки растительных масел при получении битумно-водных эмульсий. При соотношении ПАВ-1/ПАВ-2, представляющих собой смеси на основе монокарбоновых, ди-, три- и полимерных кислот, равном 70 / 30 %, мас., образуется наиболее устойчивая и тонкодисперсная эмульсия с максимальной вязкостью и однородностью.

11. Разработанные композиции на основе Ст и Ол кислот в области состава 40:60 %, мас. (вторичные активаторы вулканизации, технологические активные добавки, эмульгаторы) и пеногасители в опытно-промышленных испытаниях получили положительную оценку технологов соответствующих производств. Экономический эффект от внедрения разработанных композиций на основе олеохимических ПАВ составляет около 7 млн. руб. в год.

#### **Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов докторской диссертации:**

1. Рахматуллина, А.П. Ненасыщенные высшие жирные кислоты растительного происхождения и их серосодержащие производные в рецептурах резиновых смесей / А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, Л.А. Заварихина, О.Г. Мохнаткина // Каучук и резина. – 2003. – № 1. – С.30-32.

2. Рахматуллина, А.П. О влиянии степени ненасыщенности жирных кислот на свойства резин / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Каучук и резина. – 2001. – №6. – С.44-45.

3. Рахматуллина, А.П. Влияние ненасыщенности высших жирных кислот на плотность цепей сетки резин / А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, Л.А. Заварихина, О.Г. Мохнаткина, А.Г. Ликумович // Химическая технология. – 2002. – №6. – С.21-24.

4. Рахматуллина, А.П. Влияние композиций высших жирных кислот на межфазные характеристики и физико-механические свойства резин / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, О.Г. Мохнаткина, И.Л. Михайлова, С.А. Богданова, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т.76. – Вып.4. – С. 680-684.

5. Аверко-Антонович, И.Ю. Поверхностно-активные свойства солей различных жирных кислот / И.Ю. Аверко-Антонович, А.П. Рахматуллина, Л.Р. Зиганшина, Р.А. Ахмедьянова // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т.77. – Вып.4. – С. 598-601.

6. Рахматуллина, А.П. Технологические активные добавки на основе цинковых и кальциевых солей стеариновой и олеиновой кислот и их смесей /

А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, Ц.Б. Портной, А.Г. Ликумович, Е.Г. Мохнаткина, Р.И. Ильясов // Каучук и резина. – 2004. – № 3. – С.31-35.

7. Рахматуллина, А.П. Влияние стеариновой и олеиновой кислот на молекулярно-топологическое строение резин на основе бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного каучука / А.П. Рахматуллина, Ю.А. Ольхов, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Каучук и резина. – 2005. – №3. – С.17-22.

8. Рахматуллина, А.П. Термомеханическая спектроскопия градиентно-вулканизованных резин на основе бутадиен-метилстирольного каучука с использованием стеариновой, олеиновой кислот и их смеси / А.П. Рахматуллина, Ю.А. Ольхов, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Вестник Казанского технологического университета. – 2005. – №1. – С.322-331.

9. Рахматуллина, А.П. Влияние стеаратов и олеатов кобальта на прочность связи резино-металлокордной системы / А.П. Рахматуллина, Ц.Б. Портной, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Каучук и резина. – 2005. – №4. – С.23-24.

10. Султанова, Г.И. Эмульсионная полимеризация стирола в присутствии калиевых солей смесей стеариновой и олеиновой кислот / Г.И. Султанова, А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т.78. – Вып. 8. – С. 1353-1356.

11. Нетфуллова, Л.Ш. Битумные эмульсии на основе смеси анионактивных ПАВ кровельного и гидроизоляционного назначения / Л.Ш. Нетфуллова, А.В. Мурафа, Д.Б. Макаров, В.Г. Хозин, А.П. Рахматуллина // Строительные материалы. – 2005. – № 3. – С. 52-53.

12. Султанова, Г.И. Влияние калиевых солей стеариновой и олеиновой кислот на эмульсионную сополимеризацию стирола с  $\alpha$ -метилстиролом / Г.И. Султанова, А.П. Рахматуллина, Г.А. Сайфетдинова, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – № 2. – С. 67-71.

13. Левин, Я.А. Квантово-химическое объяснение синергизма смеси стеариновой и олеиновой кислот в каучуках / Я.А. Левин, А.П. Рахматуллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – №4. – С.217-219.

14. Султанова, Г.И. Влияние комбинированных эмульгаторов на основе высших жирных кислот на свойства бутадиен-стирольных латексов и каучуков / Г.И. Султанова, А.П. Рахматуллина, А.Г. Ликумович, Р.А. Ахмедьянова, О.А. Головачева // Химическая промышленность сегодня. – 2008. – №3. – С.29-34.

#### **Патенты, научные статьи в сборниках и материалах конференций:**

15. Пат. 2191771 РФ, МПК<sup>7</sup> C07C51/41, 57/02, 57/12, C08K5/09. Способ получения солей металлов жирных кислот / А.Г. Ликумович, Р.А. Ахмедьянова, Я.Д. Самуилов, А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, О.Г. Мохнаткина, Б.Е. Иванов, Т.К. Гибадуллин, В.И. Мошков; заявитель и патентообладатель Казанский госуд. технологический ун-т. – № 2000116369/04; заявл. 20.06.00; опубл. 27.10.02.

16. Пат. 2255947 РФ, МПК<sup>7</sup> C08L21/00, 61/02, 91/06, C08K13/02. Резиновая смесь / А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович, Е.Г. Мохнаткина, Ц.Б. Портной, А.А. Нелюбин, Р.С. Ильясов; заявитель и патентообладатель ОАО «Нижекамскшина». – № 2003137717/04; заявл. 26.12.03, опубл. 10.07.05.
17. Пат. 2185878 РФ, МПК<sup>7</sup> B01F17/00, C08L95/00. Битумная эмульсия / В.Г. Хозин, Д.Б. Макаров, А.В. Мурафа, А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович, Т.К. Гибадуллин, В.И. Мошков; заявители и патентообладатели В.Г. Хозин и Д.Б. Макаров. – № 2001125205/04; заявл. 13.09.01; опубл. 27.07.02.
18. Пат. 2258075 РФ, МПК<sup>7</sup> C08L95/00, B01F17/00. Битумная эмульсия и способ ее приготовления / В.Г. Хозин, Л.Ш. Нетфуллова, Д.Б. Макаров, А.В. Мурафа, А.П. Рахматуллина; заявители и патентообладатели В.Г. Хозин и Л.Ш. Нетфуллова. – № 2004106099/04; заявл. 01.03.04; опубл. 10.08.05.
19. Пат. 2325211 РФ, МПК<sup>7</sup> B01D 19/04. Состав для снижения пенообразования / А.П. Рахматуллина, А.Г. Лиакумович, Р.А. Ахмедьянова, Г.Я. Пресман, Г.И. Султанова, Н.Б. Барышников, Горбик Н.С., С.А. Дулькина, В.Н. Иванов, А.В. Крюков, Ю.И. Федотов, Н.И. Чиркина, И.В. Шитова; заявитель и патентообладатель ООО «Химстарт». – № 2006118634/15; заявл. 17.05.06; опубл. 27.05.08.
20. Рахматуллина, А.П. Поверхностные свойства смесей жирных кислот и резин с их использованием / А.П. Рахматуллина, С.А. Богданова, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Научное издание. – 2005. – Т.6. – № 8-9. – С. 86-91.
21. Рахматуллина, А.П. Зависимость свойств резин от степени ненасыщенности жирных кислот / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, О.Г. Мохнаткина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – №5. – С. 124-126.
22. Рахматуллина, А.П. Производные ненасыщенных жирных кислот – синтез и применение в резинах / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, О.Г. Мохнаткина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов: сб. научных трудов / КГТУ, Казань– Нижнекамск: ИПЦ, 2001. – №5. – С.23-26.
23. Рахматуллина, А.П. Влияние ненасыщенности высших жирных кислот на параметры вулканизационной сетки резин / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, Р.А. Ахмедьянова // Сб. трудов научно-практ. конф. «Состояние и перспективы развития ОАО «Казанский завод синтетического каучука» / ЗАО «Новое Знание». – Казань, 2001. – С.116-120.
24. Мурафа, А.В. Комбинированное эмульгирование – эффективный способ получения новых анионоактивных битумно-водных эмульсий / А.В. Мурафа, В.Г. Хозин, Д.Б. Макаров, А.П. Рахматуллина // Известия Казанской гос. архитектурно-строительной академии. – 2003. – №1. – С.65-67.
25. Сибгатуллина, Л.Ш. Структура и свойства новых анионоактивных эмульгаторов для получения битумных эмульсий / Л.Ш. Сибгатуллина, Д.Б.

Макаров, А.В. Мурафа, Э.И. Нагуманова, В.Г. Хозин, А.П. Рахматуллина // Сб. научных трудов XI Всероссийской конф. «Структура и динамика молекулярных систем». М.-Йошкар-Ола-Уфа-Казань, 2004. – С.184.

26. Рахматуллина, А.П. Ненасыщенные высшие жирные кислоты на основе растительного сырья и их применение в шинной промышленности / А.П. Рахматуллина, Д.Г. Шунин, Р.А. Ахмедьянова, Л.А. Заварихина, С.С. Крохина, Ф.Г. Насыбуллина // Тез. докл. VI Российской научно-практ. конф. резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности. От материалов – к изделиям». – Москва, 1999. – С.168-169.

27. Рахматуллина, А.П. Производные ненасыщенных высших жирных кислот на основе растительного сырья и их применение в рецептурах резиновых смесей / А.П. Рахматуллина, В.М. Бройда, Р.А. Ахмедьянова, Л.А. Заварихина, О.Г. Мохнаткина, Д.Г. Шунин // Тез. докл. VII Российской научно-практ. конф. резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности. От материалов – к изделиям». – Москва, 2000. – С.249.

28. Rakhmatullina, A.P. The unsaturated aliphatic acids and their derivatives synthesis and application in polymer materials / A.P. Rakhmatullina, L.A. Zavarikhina, O.G. Mokhnatkina, R.A. Akhmedianova, A.G. Liakumovich // International Fachtagung «Polymerwerkstoffe 2000». - Halle/Saale (Germany), 2000 – P.479.

29. Рахматуллина, А.П. Исследование влияния ненасыщенных высших жирных кислот на плотность узлов химической сетки резин / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, О.Г. Мохнаткина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Тез. докл. VIII научно-практ. конф. резинщиков «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология». – Москва, 2001. – С.224.

30. Рахматуллина, А.П. Ненасыщенные высшие жирные кислоты – конкурентоспособные технологические добавки резиновых смесей / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, О.Г. Мохнаткина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Тез. докл. VIII научно-практ. конф. резинщиков «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология». – Москва, 2001. – С. 222-223.

31. Рахматуллина, А.П. Исследование природы синергического эффекта композиций жирных кислот в резиновых смесях / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, И.Л. Михайлова, С.А. Богданова, Р.А. Ахмедьянова // Тез. докл. I Всероссийской конф. по каучуку и резине. – Москва, 2002 –С.211-212.

32. Rakhmatullina, A.P. Investigation of crosslink density of rubber mixture compounding with use of the fatty acids various nature / A.P. Rakhmatullina, L.A. Zavarikhina, O.G. Mokhnatkina, R.A. Akhmedianova, A.G. Liakumovich // International Fachtagung «Polymerwerkstoffe 2002». – Halle/Saale (Germany), 2002 – P.22-23.

33. Рахматуллина, А.П. Влияние формы активатора вулканизации на основе  $Zn^{+2}$  и ненасыщенных жирных кислот на показатели резин / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, О.Г. Мохнаткина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Тез. докл. IX научно-практ. конф. резинщиков «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология». – Москва, 2002. – С.229-230.

34. Рахматуллина, А.П. Жирные кислоты на основе растительного сырья. Синтез и применение в резинах / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Материалы II Всерос. конф. «Химия и технология растительных веществ». – Казань, 2002. – С.182-183.

35. Рахматуллина, А.П. Непредельные высшие жирные кислоты в рецептурах резиновых смесей / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, О.Г. Мохнаткина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Тез. докл. IV Украинской междунаучно-технической конф. «Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия». – Днепропетровск, 2002. – С.58-59.

36. Рахматуллина, А.П. Поверхностные и физико-механические свойства каучуков и резин, содержащих композиции жирных кислот / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, С.А. Богданова, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Тез. докл. IV Украинской междунаучно-технич. конф. «Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия». – Днепропетровск, 2002. – С. 60-61.

37. Рахматуллина, А.П. Смеси высших жирных кислот и их цинковые и кальциевые соли в рецептурах полимерных материалов / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, С.А. Богданова, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Труды регионального научно-практ. семинара РФФИ «Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности». – Казань, 2002. – С. 84-85.

38. Рахматуллина, А.П. Регулирование межфазных взаимодействий в процессах получения резин добавками синергических смесей высших жирных кислот / А.П. Рахматуллина, Л.А. Ксенофонтова, О.Г. Мохнаткина, Р.А. Ахмедьянова, С.А. Богданова, А.Г. Лиакумович // Матер. юбилейной научно-методической конф. «III Кирпичниковские чтения». – Казань, 2003. – С.38-40.

39. Мохнаткина, О.Г. Исследование вязкостных характеристик резиновых смесей, содержащих различные жирные кислоты / О.Г. Мохнаткина, А.П. Рахматуллина, Ц.Б. Портной, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович, А.А. Нелюбин // Матер. юбилейной научно-методической конф. «III Кирпичниковские чтения». – Казань, 2003. – С.124-126.

40. Рахматуллина, А.П. Исследование молекулярно-топологического строения резин с использованием в качестве активаторов вулканизации стеариновой, олеиновой кислот и их смесей / А.П. Рахматуллина, О.Г. Мохнаткина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович, Ю.А. Ольхов // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Казань, 2003.–Т.3. – С. 356.

41. Рахматуллина, А.П. Зависимость свойств резин от дозировки активатора вулканизации – ненасыщенных жирных кислот / А.П. Рахматуллина, Л.А. Ксенофонтова, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович / Тез. докл. X юбилейной научно-практ. конф. «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология». – Москва, 2003.

42. Рахматуллина, А.П. Особенности поведения смесей насыщенных и ненасыщенных жирных кислот в шинных резинах / А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович, О.Г. Мохнаткина, А.И. Султанов / Тез. докл. междунаучно-практ. конф. по каучуку и резине. – Москва, 2004. – С.204-205.

43. Рахматуллина, А.П. Молекулярно-топологическое строение резин градиентной вулканизации на основе бутадиен-метилстирольного каучука с использованием стеариновой, олеиновой кислот и их смеси / А.П. Рахматуллина, Ю.А. Ольхов, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович / Тез. докл. Третьей Всероссийской Каргинской конф. «Полимеры-2004». – Москва, 2004. – Т.1. – С.351.

44. Рахматуллина, А.П. Кобальтовые соли на основе продуктов превращения  $\alpha$ -олефинов и смеси жирных кислот - промоторы адгезии резин к металлокорду / А.П. Рахматуллина, А.Ц. Портная, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович / Тез. докл. V Конгресса нефтегазопереработчиков России. – Казань, 2004.

45. Рахматуллина, А.П. Смесевые добавки на основе стеариновой и олеиновой кислот для резин / А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, Е.Г. Мохнаткина, А.Г. Ликумович / Тез. докл. XI межд. научно-практ. конф. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии». – Москва, 2005. – С. 108-110.

46. Заварихина, Л.А. О влиянии степени ненасыщенности жирных кислот на свойства резин / Л.А. Заварихина, О.Г. Мохнаткина, А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова / Тез. докл. X межд. конф. студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высококомпл. соед.» и Вторые Кирпичниковские чтения. – Казань, 2001. – С.62.

47. Макаров, Д.Б. Анионоактивные битум-полимерные эмульсии строительного назначения / Д.Б. Макаров, А.В. Мурафа, Л.Ш. Нетфуллова, А.П. Рахматуллина, В.Г. Хозин // Сб. научных тр. Вторых Воскресенских чтений «Полимеры в строительстве». – Казань, 2004. – С.104.

48. Султанова, Г.И. Мицеллообразование в системе стеариновая-олеиновая кислоты / Г.И. Султанова, А.П. Рахматуллина, В.П. Архипов, З.Ш. Идиатуллин // Сб. статей XIII Всероссийской конф. «Структура и динамика молекулярных систем». – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2006. – Ч II. – С. 280-284.

49. Султанова, Г.И. Влияние состава смесевго эмульгатора на основе К-солей жирных кислот на устойчивость латекса СКС-85 / Г.И. Султанова, А.П. Рахматуллина, А.Г. Ликумович, О.А. Головачева // Тез. докл. Международной конф. молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006», Химия. – Москва, 2006. – Т.2 – С.50.

50. Султанова, Г.И. Влияние калиевых солей смеси жирных кислот на эмульсионную (со-) полимеризацию непредельных мономеров / Г.И. Султанова, А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Тез. докл. 4-ой Всероссийской Каргинской конф. «Наука о полимерах 21-му веку». – Москва, 2007. – Т. 2. – С. 268.

51. Султанова, Г.И. Олеат калия – реакционноспособный ПАВ при полимеризации стирола / Г.И. Султанова, А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Тез. докл. 3-ей Санкт-Петербургской конф. молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – С.-Петербург, 2007. – С. 179.

52. Рахматуллина, А.П. Калиевые соли стеариновой и олеиновой кислот - эффективные эмульгаторы в процессе эмульсионной сополимеризации

бутадиена и стирола / А.П. Рахматуллина, Г.И. Султанова, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович, О.А. Головачева // Тез.докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в 5 т. – Москва: Граница, 2007. Т.3. – С. 426.

Соискатель  А.П. Рахматуллина

Заказ № 141

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ  
420015 г. Казань, ул.К.Маркса, 68

## ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$T_c$  - температура стеклования;

$T_{\infty}$  - температура начала термостабильного состояния резины в ее низкотемпературном аморфном блоке,

$\alpha_1$  - коэффициент линейного термического расширения для стеклообразного состояния резины;

$\alpha_2$  - коэффициент линейного термического расширения в области плато высокоэластичности для низкотемпературного аморфного блока резины,

$V_f$  - свободный объем;

$E_x$  - равновесный модуль в низкотемпературном блоке резины;

$\overline{M}_{cn}$  - среднечисленная молекулярная масса междуузловых цепей резины в ее низкотемпературном блоке;

$\overline{M}_{cw}$  - средневесовая молекулярная масса междуузловых цепей резины в ее низкотемпературном блоке;

$K$  - коэффициент полидисперсности междуузловых цепей для низкотемпературного блока резины;

$\phi_a$  - весовая доля междуузловых цепей резины в ее низкотемпературном аморфном блоке,

$V_e$  - суммарная концентрация междуузловых цепей резины в ее низкотемпературном аморфном блоке,

$T_d$  - температура начала деструкции наиболее лабильных (кластерных) узлов разветвления сетки резины;

$T'_{\infty}$  - температура окончания термораспада наиболее лабильных (кластерных) узлов разветвления в сетке резины,

$\alpha_3$  - коэффициент линейного термического "расширения" в области высокотемпературного плато высокоэластичности,

$E'_x$  - равновесный модуль в высокотемпературном блоке резины;

$\overline{M}'_{cn}$  - среднечисленная молекулярная масса междуузловых цепей резины в ее высокотемпературном (кластерном) блоке;

$\overline{M}'_{cw}$  - средневесовая молекулярная масса междуузловых цепей резины в ее высокотемпературном (кластерном) блоке;

$K'$  - коэффициент полидисперсности междуузловых цепей для высокотемпературного блока резины;

$\phi'_a$  - весовая доля цепей высокотемпературного (кластерного) блока резины;

$\phi_m$  - весовая доля топологических узлов (переплетения цепей);

$T_m$  - температура начала молекулярного течения продуктов термораспада резины;

$v'_c$  - концентрация цепей в высокотемпературном блоке резины,

$\overline{M}_{cn}$  - усредненная по топологическим блокам (низко- и высокотемпературному) среднечисленная молекулярная масса междуузловых цепей резины, соответствующая высокотемпературному термостабильному состоянию сетчатой структуры резины;

$\overline{M}_{cw}$  - усредненная по топологическим блокам (низко- и высокотемпературному) средневесовая молекулярная масса междуузловых цепей резины, соответствующая высокотемпературному термостабильному состоянию сетчатой структуры резины;

$K''$  - коэффициент полидисперсности междуузловых цепей между химическими узлами разветвления сетки резин после термораспада кластерных «узлов» разветвления;

$v''_c$  - концентрация химически связанных междуузловых цепей сетки резины.



10 ✓