

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки – Химическая технология
Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Получение норборненовых производных алкоксисиланов и (co)полимерных материалов на их основе

УДК 678.7

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Байкова Наталья Александровна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Бондалетов Владимир Григорьевич	д.т.н., профессор		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Чулков Николай Александрович	к.т.н., доцент		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. Кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Юсубов Мехман Сулейманович	д.х.н., профессор		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код Результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные <i>знания</i> для создания <i>новых</i> материалов
P2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач
P3	Ставить и решать <i>инновационные задачи инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Использовать <i>глубокие знания</i> по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	<i>Активно</i> владеть <i>иностраннным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки – Химическая технология
Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой
_____ Юсубов М.С.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4А	Байковой Наталье Александровне

Тема работы:

Получение норборненовых производных алкоксисиланов и (со)полимерных материалов на их основе

Утверждена приказом директора (дата, номер)

От 20.03.2016 № 2460/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).

Объект исследования - процесс получения нового сшивающего агента на основе циклопентадиена и γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана по реакции Дильса – Альдера.

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Аналитический обзор литературы</p> <p>Объекты и методы исследования</p> <p>Экспериментальные результаты и их обсуждение</p> <p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p> <p>Социальная ответственность</p> <p>Заключение по работе</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Презентация</p>

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Получение норборненовых производных алкоксисиланов и (со)полимерных материалов на их основе	д.т.н., профессор Бондалетов В.Г.
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	к.т.н., доцент Криницына З.В.
Социальная ответственность	к.т.н., доцент Чулков Н.А.
Literature review	ст. преподаватель Рыманова И.Е.

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

На русском: Литературный обзор

На английском: Literature review

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	1.09.2014 г.
---	--------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Бондалетов В.Г.	д.т.н., профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Байкова Н.А.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 134 страниц, 48 рисунка, 22 таблицы, 60 источников, 2 приложения.

Ключевые слова: дициклопентадиен, циклопентадиен, γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан, реакция Дильса – Альдера, димеризация.

Объектом исследования является процесс получения нового сшивающего агента на основе циклопентадиена и γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана по реакции Дильса – Альдера.

Цель работы – изучение закономерностей реакций Дильса-Альдера в реакции диенового углеводорода с γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом.

В процессе исследования осуществляли каталитические и термические реакции взаимодействия циклопентадиена и γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана, выделение и очистка основного продукта от побочных продуктов реакции.

В результате исследования получали норборненовое производное γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (норборнилметилпропокситриметоксисилан).

Область применения: кабельная промышленность, промышленность полимерных композиционных материалов.

Экономическая эффективность работы обеспечивается нахождением технических решений, обеспечивающих мало- и безотходное получение норборненовых алкоксисилановых производных.

Обозначения и сокращения

В данной работе применены следующие обозначения и сокращения с соответствующими расшифровками:

ЦПД – циклопентадиен;

ДЦПД – дициклопентадиен;

МПТМС – γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан;

НбМПТМС – норборнилметилпропокситриметоксисилан;

ПЭ – полиэтилен.

Оглавление

Введение.....	9
1 Обзор литературы	12
1.1 Реакции Дильса-Альдера	12
1.1.1 История.....	13
1.1.2 Аспекты механизма химической реакции	13
1.2 Характеристики исходных веществ	20
1.2.1 Дициклопентадиен (ДЦПД)	20
1.2.2 Циклопентадиен (ЦПД)	21
1.2.3 Органофункциональные силаны	23
1.2.3.1 γ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан), Силан А-174 Silquest	25
1.3 Область применения	26
1.3.1 Сшивающие и аппретирующие агенты для полимерных композиционных материалов	26
1.3.2 Методы получения сшитых полимеров.	29
1.3.2.1 Радиационное сшивание ПЭ	29
1.3.2.2 Пероксидное сшивание.....	31
1.3.2.3 Силанольное сшивание.....	33
1.3.3 Синтез и производство непредельных соединений с алкоксисилановыми группами. Реакционная способность	39
2 Объект и методы исследования	42
2.1 Объекты исследования	42
2.2 Методики исследований	43
2.2.1 Методика получения ЦПД	43
2.2.2 Методика получения продукта на основе ЦПД и МПТМС по реакции Дильса-Альдера	44
2.2.3 Методика проведения исследования влияния катализаторов и температуры на кинетику и выход продукта реакции.....	45
2.2.4 Протонный магнитный резонанс (ПМР), или ЯМР ^1H	45

2.2.5 Хромато-масс-спектрометрия.....	46
2.2.6 Методика очистки продукта от ДЦПД и ЦПД.....	47
2.2.7 Методика анализа полученных данных.....	47
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение..	53
4.1 Предпроектный анализ	53
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	53
4.1.2 SWOT-анализ.....	55
4.2 Инициация проекта	59
4.2.1 Цели и результат проекта.....	59
4.2.2 Организационная структура проекта	60
4.3 Планирование управления научно-техническим проектом.....	61
4.3.1 План проекта.....	61
4.3.2 Бюджет научного исследования	65
4.4 Оценка сравнительной эффективности исследования	70
Список публикаций студента.....	73

Введение

Актуальность работы. В настоящее время в кабельной и трубной отраслях промышленности используют материалы на основе сшитых полиолефинов. Изменение структуры полимерного материала определяет его высокие технологические и механические характеристики.

Одним из методов получения сшитых полиолефинов является метод силанольной сшивки. В качестве сшивающих агентов используют полифункциональные кремнийорганические соединения – силаны. Наличие в структуре кремнийорганических функциональных групп придает сшитым полимерам особые физико-химические свойства: устойчивость к повышенным температурам и УФ-излучению, коррозионно-химическую стойкость, низкое влагопоглощение. В настоящее время ассортимент сшивающих агентов недостаточно широк, чтобы удовлетворить все требования потребителей. Разнообразие ассортимента продуктов для силанольной сшивки приводит к увеличению возможностей целенаправленной модификации и изменения надмолекулярной структуры образующихся композиций. Данное направление исследований представляется необходимым для производства конструкционных материалов на основе сшитых полиолефинов.

Цель работы: изучить реакцию получения силоксановых производных норборнена, полученных по механизму Дильса-Альдера из циклопентадиена и γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана.

Для достижения цели были поставлены следующие ***задачи:***

1. Изучить влияние температуры, соотношения реагентов и времени реакции на выход и кинетику реакции между циклопентадиеном и γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом.
2. Изучить влияние кислотных катализаторов на выход и кинетику реакции между циклопентадиеном и γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом.

3. Разработка методики выделения норборнилметилпропокситриметоксисилана (НбМПТМС) из реакционной массы.

Объектом исследования является реакция получения нового силанового производного, протекающая по механизму Дильса – Альдера.

Научная новизна.

1. Показано, что реакция ЦПД с МПТМС катализируется апротонными и протонными кислотами. Рассмотрено влияние вида катализаторов (SnCl_4 , TiCl_4 , CF_3COOH , CH_3COOH) на выход продукта и скорость реакции при температуре 20 °С. Показано, что наибольшую активность проявляет SnCl_4 .

2. Рассмотрено влияние концентраций предложенных катализаторов на выход основного продукта и скорость реакции. Показано, что повышение концентрации катализатора приводит к симбатному повышению выхода основного продукта.

3. Рассмотрено влияние температуры на выход НбМПТМС при катализе SnCl_4 и CF_3COOH . при 20 °С и 35 °С. Показано, что повышение температуры от 20 до 35 °С приводит к повышению выхода основного продукта.

4. Рассмотрено влияние соотношений ЦПД : МПТМС в интервале от 1,5 до 5 на степень конверсии силана. Получено, что полная конверсия МПТМС достигается при соотношении, равном 5:1.

5. Предложена методика выделения НбМПТМС из реакционной массы.

Практическая значимость.

1. Разработана методика расчета концентраций реагентов и продуктов реакции с использованием ЯМР ^1H -спектроскопии.

2. Получены и идентифицированы целевые продукты реакции между циклопентадиеном и γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом. Показано, что

НБМПТМС образуется в виде смеси экзо- и эндо-изомеров в соотношении 1 : 0,45 (моль.).

3. Предложена методика выделения НБМПТМС из реакционной массы.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулева, г. Томск, 2015 г.; на XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л.П. Кулева, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, г. Томск, 2016 г.

1 Обзор литературы

1.1 Реакции Дильса-Альдера

В реакциях Дильса-Альдера (в более ранних источниках представлены как “Диеновый синтез”) 6-членное кольцо образовано обычно путем слияния вещества, содержащего 4 компонента с π -связями, который является диеном и двухкомпонентным веществом с π -связью, который обычно называют диенофилом (рис. 1).

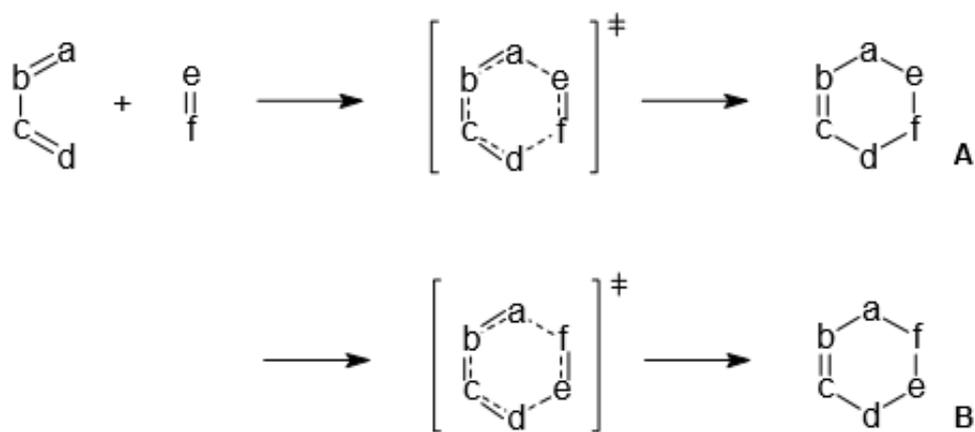


Рисунок 1 – Схематическое представление реакции Дильса-Альдера.

Универсальность реакции иллюстрируется тем фактом, что гетероатомы могут занять любую из позиций А-В. Структуры А и В обозначают два региоизомерных продуктов

Реакции Дильса-Альдера имеют большое значение для органического синтеза, образуя ключевую стадию для шага в построении соединений, содержащих 6-членные кольца. Реакция стереоспецифична, поскольку конформации реагирующих двойных связей полностью сохраняется в конфигурации продукта. Таким образом, шесть новых стереоцентров могут быть сформированы на одной стадии реакции. Абсолютной конфигурацией двух вновь образованных асимметрических центров можно управлять с большой эффективностью.

1.1.1 История

Реакция названа в честь двух немецких химиков Отто Дильса и Курта Альдера, которые изучали синтетические и теоретические аспекты этой реакции. Их усилия были вознаграждены Нобелевской премией в 1950 году. Первый пример реакции Дильса-Альдера представлен как реакция димеризации тетрахлорциклопентадиенона в 1892 года [1]. Первый химик, определивший важность реакции Дильса-Альдера был Эйлер в 1920 году [2] после восьми лет с момента появления знаменитой работы Дильса и Альдера [3]. После длительной совместной работы Дильса и Альдера реакция “Диенового синтеза” стала важным инструментом в синтетической органической химии.

Известный труд по химии реакций Дильса-Альдера, был опубликован Берсоном [4].

1.1.2 Аспекты механизма химической реакции

Вещества, участвующие в реакции Дильса-Альдера, как показано на рис. 1 могут состоять только из углеводородных фрагментов (реакция гомо-Дильса-Альдера), но также может содержать один или несколько гетероатомов в любом из α - β -положений (реакция гетеро-Дильса-Альдера), что приводит к гетероциклическим кольцевым системам [5]. Существование множества различных комбинаций из атомов углерода и гетероатомов демонстрирует огромную универсальность этой реакции [6].

Реакцию Дильса-Альдера можно разделить на реакции с классическим электронным характером и реакции с обратным электронным характером. Это различие основано на том, каким образом скорость реакции реагирует на введение электроноакцепторных и электронодонорных заместителей. Классические реакции Дильса-Альдера осуществляются между диеном с электронодонорными заместителями диенофилом с электроноакцепторными заместителями. Обратная реакция Дильса-Альдера ускоряется электроноакцепторными заместителями у диена и электронодонорными

заместителями у диенофила. Также существует нейтральная реакция Дильса-Альдера, которая ускоряется как электроноакцепторными, так и электронодонорными заместителями.

Способ замещения влияет на скорость реакции. Его можно объяснить с помощью теории граничных молекулярных орбиталей (ГМО). Эта теория была разработана при изучении роли орбитальной симметрии в перциклических реакциях Вудварда и Хоффмана [7] и, независимо друг от друга Фукуи [8]. Позже Хаук внес значительный вклад в понимании реакционной способности и селективности этих процессов [9].

Теория ГМО утверждает, что реакция между двумя соединениями контролируется эффективностью влияния молекулярных орбиталей отдельных веществ, участвующих в реакции. Взаимодействие является наиболее эффективным для тех орбиталей, которые лучше перекрываются и наиболее близкие по энергии. Теория ГМО также предполагает, что реакционная способность полностью определяется взаимодействием электронов, которые являются самыми высокими в энергии одного из партнеров реакции (то есть находящимся в высшей занятой молекулярной орбитали, ВЗМО) с другим компонентом реакции с низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО). Применительно к реакциям Дильса-Альдера возможны два способа взаимодействия: реакция может контролироваться взаимодействием ВЗМО диена и НСМО диенофила (классическая реакция Дильса-Альдера) и взаимодействием НСМО диена с ВЗМО диенофилом (классическая реакция Дильса-Альдера), как показано на рис. 2. В первом случае, снижение энергетически свободного пространства между ВЗМО диеном и НСМО диенофилом может быть реализовано либо путем повышения энергии ВЗМО диена путем введения электронодонорных заместителей или понижая энергию НСМО диенофила введением электроноакцепторных заместителей. Рис. 2 подтверждает, что в образовании двух новых σ -связей орбитальная симметрия сохраняется, так что, по словам Вудварда и Хоффмана, реакция является

согласованной. Другими словами, ни одна промежуточная реакция не участвует в перициклических процессах, как реакция Дильса-Альдера [10].

Этот вывод согласуется с рядом экспериментальных наблюдений:

- Цис- или транс-конформации диенофила полностью сохраняются в конфигурации циклоаддукта, что доказывает, что не существует никакого промежуточного связанного с достаточно долгим временем жизни вещества, для обеспечения вращения вокруг С-С связи.

- Р-константы Гаммета, которые можно рассматривать как степень развития заряда в процессе активации, намного ниже, чем значения, полученные для реакций, необходимых для продолжения через заряженные промежуточные продукты.

- Воздействия растворителя на реакцию Дильса-Альдера, как правило, небольшие, за исключением вовлечения заряженных промежуточных продуктов на стадии определения скорости.

- Величины объемов и энтропий активации находятся в соответствии с двумя новыми σ -связями, которые были образованы одновременно [11]. Кроме того, большое количество компьютерного моделирования соответствуют имеющемуся механизму [12].

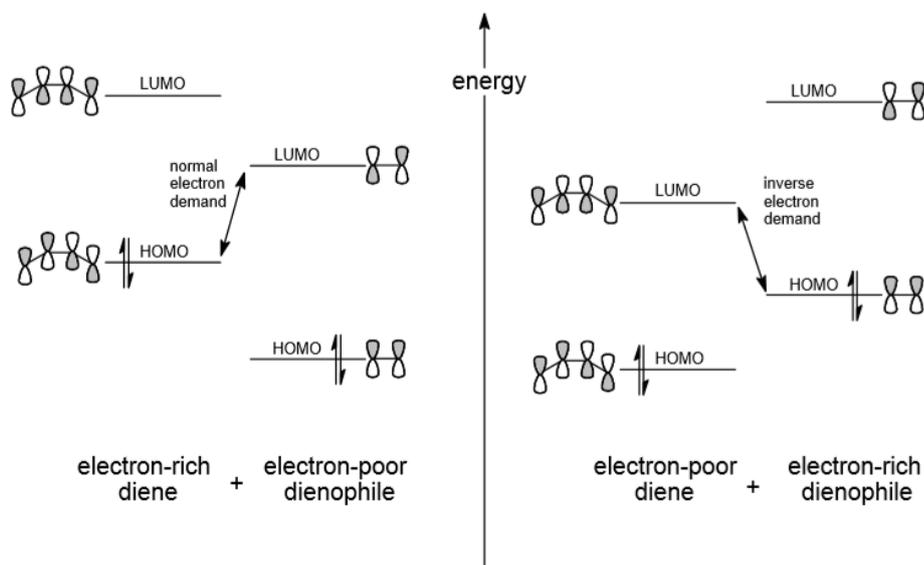


Рисунок 2 – Орбитальная корреляционная диаграмма, иллюстрирующая различие между классической реакцией Дильса-Альдера (левая сторона) и реакцией Дильса-Альдера с обратным электронным замещением (правая сторона)

Несмотря на многочисленные доказательства, двухступенчатые механизмы были предложены для реакции Дильса-Альдера, вероятно, в особых случаях, когда высоко замещенные диены или диенофилы были обнаружены в реакции при помощи цвиттерионных [13] или бирадикальных [14] промежуточных продуктов (Рис. 3).

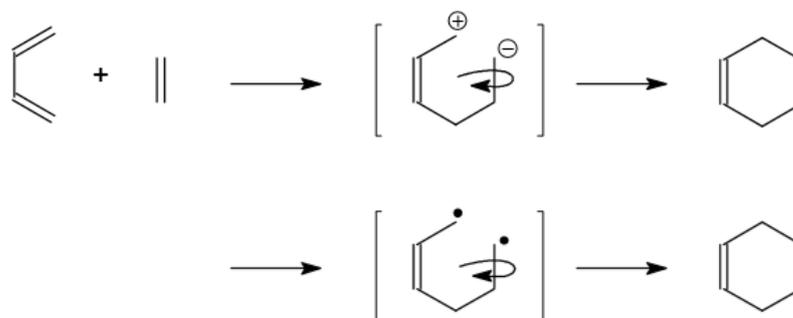


Рисунок 3 – Схематическое изображение цвиттерионного и бирадикального путей реакции Дильса-Альдера

В недавнем экспериментальном исследовании фемтосекундной динамики реакции Дильса-Альдера в газовой фазе, было высказано предположение, что последовательный и поэтапный пути присутствуют одновременно [15]. Интересно читать горячие споры между Хуком [12], [16] и Дьюаром [17] о согласованности реакции Дильса-Альдера. После продолжительных расчетов и точного определения дейтерия [18] и ^{14}C [19] кинетических изотопных эффектов и сравнений с расчетными значениями для согласованного и пошагового пути [20], консенсус был достигнут в пользу согласованного механизма.

Согласованность не означает, что в активированном комплексе степень образования двух новых σ -связей обязательно схожа. Ассиметричный тип замещения на диен или диенофил может привести к асинхронному процессу активации [21]. Степень асинхронности можно либо оценивать с помощью кинетического изотопного эффекта [22] или теоретически оценить из ГМО-коэффициентов концевых атомов углерода диена и диенофила. С точки зрения качества, концевой атом углерода с наивысшим ГМО-коэффициентом может

быть идентифицирован с помощью теории резонанса. Величины этих коэффициентов могут быть рассчитаны [23].

Коэффициенты ГМО также позволяют дать оценку кинетически контролируемой региоселективности, которую необходимо рассматривать для асимметричных диенов в сочетании с асимметричными диенофилами (А и В на рис. 1). Является предпочтительным формирование σ -связи между концами с самыми экстремальными орбитальными коэффициентами [23].

Другая форма селективности может возникнуть, когда замещенные диен и диенофил используют в реакции Дильса-Альдера. Могут быть получены два различных циклоаддукта, обозначенные как эндо- и экзо-изомеры (рис. 4).

В обычных условиях их соотношение контролируется с точки зрения кинетики. Альдер и Штейн уже различили, что обычно идет образование эндо-изомера (правило Альдера-Штейна, сформулированное как тенденция максимального накопления ненасыщенности) [24]. На самом деле, существует небольшое количество примеров реакций Дильса-Альдера, где экзо-изомер является основным продуктом [25]. Взаимодействия, лежащие в основе такого поведения стали предметом интенсивных исследований. С начального этапа реакции доли эндо- и экзо-продукта близки по значению, различия между соответствующим промежуточным состоянием полностью можно объяснить экспериментальными данными селективности. Эти различия наблюдаются, как правило, в диапазоне 1015 кДж / моль [26].

Вудворд и Катц [27] предположили, что вторичные орбитальные взаимодействия имеют первостепенное значение. Эти взаимодействия представлены на рис. 4 для классической реакции Дильса-Альдера (ВЗМО-диен и НСМО-диенофил) циклопентадиена с метилвинилкетонем. Симметрия допускает перекрытие между π -орбиталями карбонильной группы диенофила и ВЗМО-диена, это возможно только в эндо- активированном комплексе. Следовательно, эндо-переходное состояние стабилизируется таким образом, что реакция формирования эндо-аддукта быстрее, чем образование экзо-продукта.

Представляет интерес то, что эндо-селективность наблюдается даже в реакциях диенофилов несущих заместители без π -орбиталей [28]. Например, реакции Дильса-Альдера циклопропена, которые протекают с большим образованием эндо-продукта объяснены с помощью особого типа вторичных орбитальных взаимодействий [29]. Эта интерпретация была подвергнута критике Меллором, который объясняет эндо-селективность с позиции стерических взаимодействий [30]. Пространственные эффекты часто предлагают в отдельных случаях α -замещенные диенофилы как важный аспект в определении селективности реакций Дильса-Альдера, что в конечном итоге может привести к экзо-селективности [31]. Для других систем, стерические эффекты в экзо-активированном комплексе могут повысить эндо-селективность [28], [32]. Также были рассмотрены Лондоновские дисперсионные взаимодействия. Было высказано мнение, что эти взаимодействия могут иногда переопределить вторичные орбитальные взаимодействия [33].

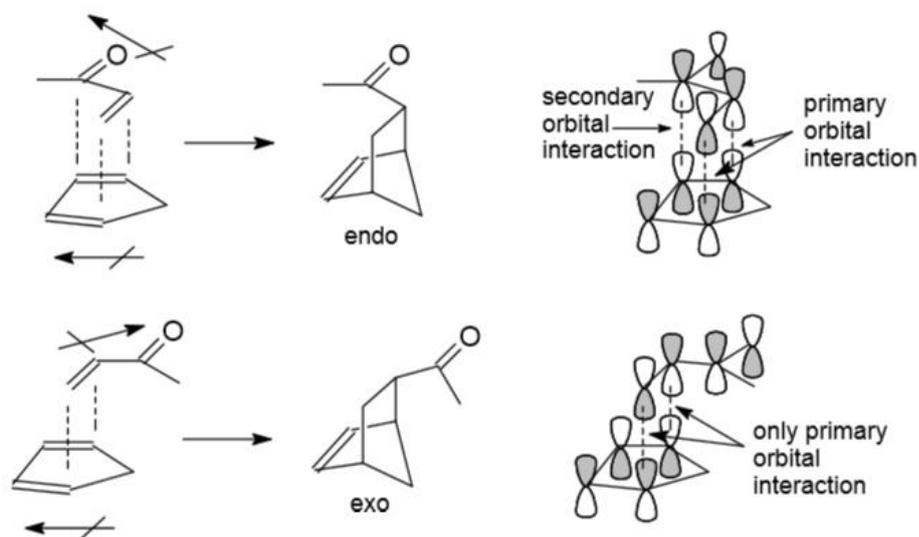


Рисунок 4 – Эндо- и экзо-пути для реакции Дильса-Альдера циклопентадиена с метилвинилкетонем. Как было впервые замечено Берсоном, полярность эндо-активированного комплекса превышает экзо аналог за счет выравнивания дипольных моментов диена и диенофила. Вторичное орбитальное взаимодействие симметрии допускается только в эндо-активированном комплексе, и как правило, дает объяснение для большего выхода эндо-аддукта в большинстве реакций Дильса-Альдера

Теоретическая работа группы под управлением Сьюзмана и, в последнее время, при участии Маттая, который приписывает предпочтение к образованию эндо-циклоаддукта в растворе к полярности растворителя. Их расчеты показывают, что в газовой фазе переходное состояние экзо имеет меньшую энергию, чем эндо-аналог, и только при введении растворителя эта ситуация меняется из-за разницы в полярности обоих переходных состояний (рис. 4). Маттая подчеркивает важность диенофила трансoidно-цисoidному конформационного равновесию при определении эндо-экзо-селективности. Трансoidная конформация, которая занимает выгодное положение в растворе, ведет к образованию эндо-продукта, в то время как цисoidная конформация, которая занимает выгодное положение в газовой фазе, приводит к образованию экзо-аддукта. Эта утверждение находится в противоречии с первопринципными расчетами Хука, которые указывают на повышенное вторичные орбитальные взаимодействия в состоянии цисoid эндо-перехода.

Таким образом, показано, что для большинства реакций Дильса-Альдера вторичные орбитальные взаимодействия дают дополнительную рационализацию эндо-экзо-селективности. Тем не менее, так как соотношение эндо : экзо определяется небольшими различиями в энергии переходов, существует возможность определения влияния других взаимодействий, чаще стерических по своему происхождению, различных по каждой конкретной реакции. Характер активированного комплекса Дильса-Альдера (объем активации ретро-реакции Дильса-Альдера отрицательный) уменьшает эти эффекты. Идеи Сьюзмана и Маттая обеспечивают достойное альтернативное объяснение, но, на данный момент, не хватает экспериментального подтверждения этих явлений.

1.2 Характеристики исходных веществ

1.2.1 Дициклопентадиен (ДЦПД)

Дициклопентадиен (ДЦПД), также известный как 3a,4,7,7a-тетрагидро-4,7-метано-1H-инден, (эндо) или (экзо) трехциклический [5.2.1.0 (2,6)] Дека-3, 8-диен или димер циклопентадиена представляет собой при комнатной температуре белое кристаллическое твердое вещество с характерным запахом.

Дициклопентадиен обладает высокой реакционной способностью и, таким образом, является полезным промежуточным продуктом при получении разнообразных химических веществ. Его применения разнообразны, включая эластомеры, антипирены, пестициды, смолы для клеев, покрытий. Продукты дициклопентадиена лучше всего можно охарактеризовать как высоко реактивные промежуточные продукты, используемые для большого количества различных смол, такие как ароматические углеводороды, ненасыщенные полиэфирные, эпоксидные смолы и фенольные смолы.

Хотя дициклопентадиен является известным товаром на рынке, но, как ожидается, будет одним из представленных товарным химическим веществом в течение прогнозируемого периода, его годовой темп роста оценивается в 3,3 %.

Поскольку концентраты дициклопентадиена имеют различную степень чистоты, их характеристики применения определяют не только первичный состав, но и свойства, которые влияют на классические и первичные качества, такие как цвет или содержания ароматических соединений, а также на соответствие требованиям гигиены труда.

Совместные димеры не снижают возможность использования ДЦПД как товарного продукта, несмотря на то, что они образуют значительную часть «примесей» продуктов низкой чистоты. Например: даже при содержании содимеров в количестве 20 % степень конверсии мономеров достигает 99 % в производстве ненасыщенных полиэфирных смол.

ДЦПД образуется в результате реакции Дильса-Альдера из двух молекул циклопентадиена и существует в виде двух стерео-изомеров: эндо-ДЦПД и экзо-ДЦПД (рис. 5). Хотя экзо-форма молекулы термодинамически более стабильна, коммерческие продукты содержат в основном молекулы эндо-ДЦПД, так как он образуется гораздо быстрее, чем форма экзо-изомера [34].



Рисунок 5 – Стере изомеры ДЦПД (экзо- и эндо-изомеры)

1.2.2 Циклопентадиен (ЦПД)

Молекулы циклопентадиена, из которых изготавливают впоследствии изделия из ДЦПД, возникают в условиях высоких температур крекинга нефтяных фракций в процессе производства этилена.

Циклопентадиен содержит две сопряженные двойные связи и активную метиленовую группу. Двойные связи позволяют присоединить в 1,4-положение другое вещество с этиленовой группой, например, в качестве диенофила можно использовать малеиновый ангидрид, который при взаимодействии с ЦПД образует производное бицикло[2,2,1]гептена (возможно образование двух изомеров, как эндо, так и экзо).

Метиленовая группа проявляет большую реакционную способность и конденсируется с альдегидами и кетонами с образованием фульменовых производных, которые сильно окрашиваются и легко образуют смолы. Нежелательные продукты, такие как коричневая смола и перекиси, образуются при контакте с кислородом.

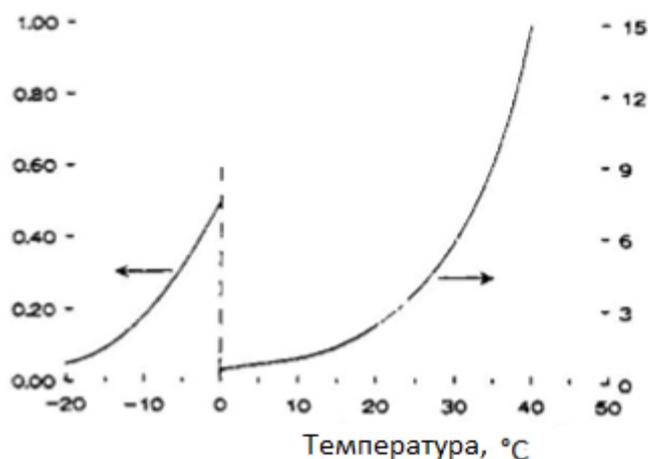


Рисунок 6 – Скорость димеризации ЦПД (моль-% / ч)

Как показано на рис. 6, ЦПД димеризуется при комнатной температуре, скорость димеризации возрастает с повышением температуры: 2,5 моль-% / час при температуре 20 °C и 15 % при 40 °C. Эти реакции не могут быть ингибированы химическими веществами, такими как 4-тетрабутилкатехол (ТБК) и, следовательно, регулирование температуры во время хранения или транспортировки является единственным способом к уменьшению тепла реакции (75 кДж / моль ЦПД) во избежание последующей потери продукта.

При температуре выше 100 °C идет образование полимера, в основном, тримера, тетрамера и пентамера в результате последовательных присоединений циклопентадиена по реакции Дильса-Альдера через его димер.

ДЦПД находится в состоянии равновесия со своим мономером ЦПД. На рисунке 6 приведен пример состояния равновесия. Он основан на наблюдениях во время лабораторного получения ненасыщенных полиэфирных смол и показывает, что скорость мономеризации ДЦПД растет пропорционально с увеличением температуры выше 140 °C и составляет около 36 % / час при температуре кипения 170 °C [34].

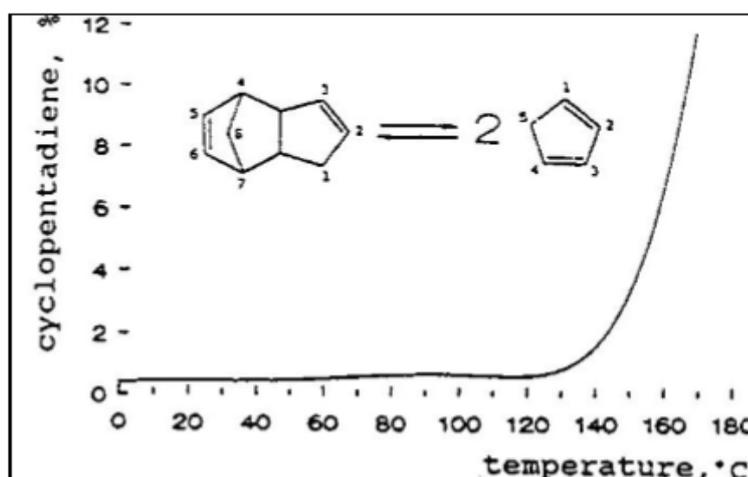


Рисунок 7 – Приблизительные значения условий для состояния равновесия ДЦПД / ЦПД

1.2.3 Органофункциональные силаны

К непредельным кремнийорганическим соединениям в настоящее время проявляется большой интерес. Это связано с наличием 2-х реакционных центров – кремнийсодержащего фрагмента и ненасыщенных углерод-углеродных связей [35].

Элементоорганические соединения (Э) редко встречаются в природе, получают их синтетическим путем. Случай обнаружения в природе зарегистрирован один раз – из перьев птиц был выделен эфир ортокремневой кислоты состава $\text{Si}(\text{OC}_{34}\text{H}_{69})_4$.

Особенности элементоорганических соединений:

1. Повышенное сродство элементов (Si, Al, P) к электроотрицательным элементам.

Кремний образует более слабые, чем в случае углерода, химические связи с электроположительными элементами (H, Al, B, Si, As, Sb), но более сильные с электроотрицательными элементами (O, N, Cl, Br, F). Поэтому большинство важнейших элементоорганических олигомеров и полимеров, нашедших практическое применение, характеризуются наличием силоксановых, алюмоксановых, титансилоксановых и подобных группировок в молекулярных цепях.

2. Элементноорганические соединения могут образовывать элементарные связи при реакции конденсации. Алюминий, кремний, бор и прочие элементы склонны образовывать высокомолекулярные соединения в цепи с элементарными связями. В высокомолекулярных соединениях с элементарными связями чередуются атомы кислорода и этих элементов, и есть возможность для осуществления ряда синтетических реакций полимеров с неорганическими цепями молекул.

3. Электроположительные элементы (Si, B, Al и др.) не имеют способность к образованию стабильных к окислению гомоцепных молекул.

Электроположительные элементы имеют большое сродство к кислороду, из этого следует, что гомоцепные соединения кремния (Si) в присутствии кислорода воздуха преобразуются из соединений, в которых содержится связь Si-Si на соединения, где присутствует связь Si-O-Si. Поэтому в молекулах полимеров с элементноорганическими группами содержатся элементарные связи Э-О-Э-О и другие связи, где идет чередование элементов с отрицательной и положительной поляризацией.

4. У электроположительных элементов нет способности к образованию двойных или тройных связей с любыми другими элементами.

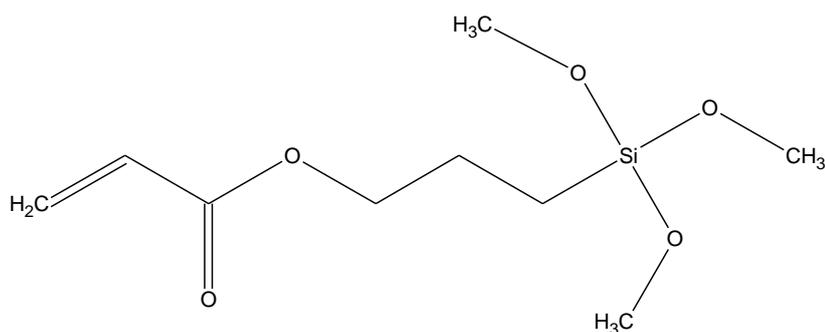
В настоящее время не получены элементноорганические соединения с неопредельной связью у атома электроположительного элемента, имеющие возможность полимеризоваться за счет двойных связей, как это происходит при синтезе органических гетеро- и гомоцепных полимеров. Это может свидетельствовать о том, что электроположительные элементы, в отличие от углерода, не способны образовывать стабильные соединения с двойными и тройными связями.

Органические соединения, где у одного атома углерода содержатся две гидроксильные группы, встречаются редко, напротив, более электроположительные элементы, способны удерживать две и три гидроксильные группы.

Все эти особенности определяют специфику их химических свойств [36].

1.2.3.1 γ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан), Силан А-174

Silquest



γ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан является органofункциональным силановым структурирующим агентом, который используется для улучшения физических и электрических свойств термореактивных смол, усиленных стекловолокном и наполненных минеральным наполнителем, обычно отверждаемых по свободному радикальному механизму, а также термопластичных полимеров, включающих полиолефины и пластичные полиуретаны.

Характеристики и преимущества.

Значительно повышает прочность композитов.

Улучшает прочностные показатели отвержденного полиэфирного композита, наполненного кремнеземом, стеклянным наполнителем, силикатами и многими оксидами металлов, как в исходном состоянии, так и после выдерживания во влажной среде.

Улучшает электрические свойства после выдерживания во влажной среде различных композитов, наполненных минеральными наполнителями, таких как сшитый полиэтилен и поливинилхлорид.

Можно полимеризовать совместно с винилацетатными и акриловыми или метакриловыми мономерами с получением силилированных полимеров,

отверждаемых влагой воздуха. Подобные силилированные полимеры можно использовать как покрытия, адгезивы, герметики, обеспечивающие высокую адгезию и долговечность.

1.3 Область применения

1.3.1 Сшивающие и аппретирующие агенты для полимерных композиционных материалов

В настоящее время при устройстве инженерных систем сооружений и зданий широко применяются трубопроводы холодного, горячего водоснабжения и отопления из сшитых полимеров. Потребление в мире сшитых полиэтиленов для этого составляет более 55 % и далее продолжает расти [37].

Сшитые полиэтилены могут быть получены тремя разными способами: радиационным, пероксидным или силанольным.

В каждом способе сшивания ПЭ есть свои как недостатки, так и преимущества в технологическом оформлении процесса, различается по областям использования соответствующих изделий, экономическим и показателям и эксплуатационным характеристикам. Обеспечение долговечности и надежности работы трубопроводов горячего водоснабжения при грамотно обоснованных условиях эксплуатации, которые отличаются по условиям монтажа, применяемым давлениям, температурам (40-95 °С), является главным критерием.

По причине отсутствия производства отечественного пероксидно- и силанольносшивающегося ПЭ вызывает конкуренцию по увеличению поставок на рынок России импортного сырья, информация по свойствам которого в ряде случаев носит противоречивый или ограниченный характер из-за различий в условиях и сроках эксплуатации трубопроводов в Европе и России (температуры теплоносителя не превышают 95 °С – в России и 70 °С в Европе). Учитывая высокий рост в России промышленного и жилищного строительства,

развивается организация производства труб отопления и горячего водоснабжения из сшитого полиэтилена, которые могут эксплуатироваться долгое время при высоких температурах, что является актуальным вопросом на сегодняшний день.

Свойства сшитых полимеров и степень сшивания в большей мере определяются молекулярной массой, количеством проходных цепей в дефектных зонах, молекулярно-массовым распределением и степенью кристалличности исходных полиолефинов [38].

Такие факторы, как разветвленность цепи, регулярность построения, наличие в цепи различных реакционноспособных групп и слабых углеродных атомов, по которым в первую очередь возможно протекание деструктивных процессов влияют на способность к кристаллизации и образование надмолекулярной организации полимеров. Все вышеперечисленной в разной мере оказывают воздействие на плотность образования трехмерной структуры.

В технике применяют разные типы полиэтилена, получаемые при низком, среднем и высоком давлении, которые заметно отличаются по свойствам и структуре.

Различными методами исследования доказано, что увеличение числа боковых ответвлений, снижает кристалличность и граничащие с ней физико-механические показатели полиэтилена: жесткость, теплостойкость, прочность, плотность и другие.

Свойства полиэтилена как в расплаве, так и в твердом состоянии зависят также от длины боковых ответвлений. Длинные ответвления уменьшают способность при повышенных температурах к деформации, они не оказывают большого влияния при низких температурах на деформируемость. Короткие ответвления, напротив, обуславливают способность ПЭ при отрицательных температурах к большим деформациям. ПЭ с длинными ответвлениями имеет более низкую прочность при сравнении с линейным полимером, который имеет короткие ответвления.

Короткие ответвления (бутильные и этильные боковые группы) в большой мере препятствуют кристаллизации полимера.

Молекулярная неоднородность создается различиями в молекулярной массе, которые выражаются в количествах ответвлений, приходящихся на одну молекулу и единицу длины молекулы, в разветвленности отдельных фракций, молекулярно-массовом распределении и содержанием и преобладающим видом ненасыщенных группировок.

Таким образом, факторы, влияющие на процессы кристаллизации:

- Молекулярная масса с молекулярно-массовым распределением, данные процессы обычно замедляются при росте молекулярной массы. Большое молекулярно-массовое распределение ведет к формированию неодинаковых по размерам сферолитов. Все это создает предпосылку к увеличению аморфных зон полимера.

- Разветвленность ПЭ, особенно короткие ответвления, замедляют процессы кристаллизации.

- Регулярные цепи, содержащие гибкие сегменты дают достижение высоких степеней кристалличности (степень кристалличности полиэтилена низкого давления – 90 %, ПЭ высокого давления достигает – 65 %).

- Наличие ненасыщенных групп (винильных, винилиденовых, трансвинилиденовых) служит источником для инициирования свободно-радикальных процессов при эксплуатации и переработке, что дополнительно оказывает влияние на процессы прививки и сшивания ненасыщенных кремнийорганических соединений.

- Наличие в сшитых полиэтиленах привитых фрагментов кремнийорганических соединений определяет структурно-морфологические изменения и существенно влияет на характер надмолекулярных структур.

Основное свойство, которое отличает сшитые полиолефины – повышенная теплостойкость.

В сшитых полимерах нет перехода в вязко-текучее состояние. Изделия из сшитого ПЭ могут эксплуатироваться при температурах от -70 до 150-200 °С без больших механических нагрузок.

С особенностями их структурной организации связано повышение стойкости к агрессивным средам, деформационной теплостойкости, физико-механических свойств и растрескиванию в сшитых полиолефинах.

1.3.2 Методы получения сшитых полимеров.

Перспективным способом для повышения деформационной теплостойкости полиэтилена одним из перспективных способов является пространственное структурирование, которое осуществляется такими методами сшивки как перекисное, силанольное или радиационное сшивание.

1.3.2.1 Радиационное сшивание ПЭ

В процессе сшивания полимера наблюдаются изменение таких характеристик как твердость, прочность и относительное удлинение при растяжении, изменяется его эластичность, морозостойкость, теплостойкость и электрическое сопротивление. Процессы сшивания могут приводить к уменьшению деформации под нагрузкой, повышению химической стойкости, абразивного сопротивления, стойкости к динамическим нагрузкам и старению, модуля упругости, эффекта памяти для усадочных трубных обвязок, ударопрочности при низких температурах и пониженному каплеобразованию.

Для того, чтобы сшить ПЭ используют как правило β - и γ -излучения. Применение β -излучения позволяет осуществлять процесс сшивания с большим значением производительности. Тем не менее, проникающая способность ускоренных электронов относительно невелика. Равномерное воздействие их достигается в материале толщиной около 1 см. Для сшивания изделий с большей толщиной используют γ -излучение, но его интенсивность во многом уступает интенсивности потока ускоренных электронов.

В современных методах применяют свободно-радикальный механизм сшивки. На его первых стадиях облучения происходит образование редких поперечных связей, которое впоследствии ведет к увеличению молекулярной массы полимера. При последующем облучении с увеличением числа поперечных связей образуется пространственная структура полимера. В это же время при сшивании макроцепей протекает процесс их деструкции. Соотношение скоростей двух этих процессов и свойств полимера в результате облучения зависит от химического строения макроцепей и характера надмолекулярных образований, а также немаловажный фактор – условия облучения.

ПЭ характеризуется преобладанием реакций образования поперечных связей над реакциями деструкции. Число актов разрыва связей (P), приходящихся на один акт образования поперечной связи (a) определяется с использованием уравнения Чарльзби [39]

$$\frac{\beta}{\alpha} = s + \sqrt{s}, \quad (1)$$

где S – содержание золь-фракции, равное $(1-g)$,

s – содержание нерастворимой гель-фракции.

Значение $\frac{\beta}{\alpha}$ для ПЭ равно 0,18-3,0.

При использовании независимых методов оценки степени сшивания под действием излучений, установлено, что процесс сшивания протекает в основном в аморфных частях полимера. Также показано, что более активно сшиваются полимеры, у которых меньшая степень кристалличности.

Радиационно-химическое сшивание ПЭ состоит из двух процессов: молекулярное сшивание, протекающее преимущественно в аморфных областях, и образование внутримолекулярных связей, происходящее на поверхности кристаллических структур, из которых только первый может оказывать существенное влияние на свойства полимера.

Интенсивность излучения определяется скоростью сшивания. Энергия излучения влияет на глубину его проникновения. Влияния на его характер не

оказывает вид излучения высокой энергии, который применяется в процессе сшивания.

Скорость сшивания растет при повышении температуры, это связано с возрастанием подвижности макрорадикалов.

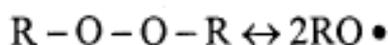
Изменения температуры при облучении значительно изменяют свойства продуктов сшивания.

При радиационно-химическом сшивании полиэтилена получают материалы с большим комплексом ценных свойств. Недостатком служит потребность высоких доз облучения, это во многом ограничивает применение данного метода. Существует необходимость снижения дозы облучения в методе радиационно-химической сшивки.

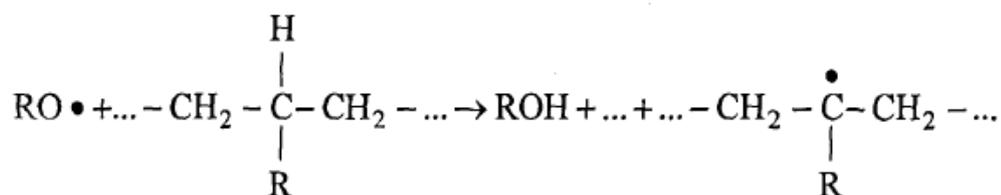
1.3.2.2 Пероксидное сшивание

Для полиолефинов существует ряд сшивающих агентов, который используется при получении сшивающихся композиций. К ним можно отнести органические перекиси, азосоединения, серу и ее соединения, азиды, дисульфиды, аминоксиды, нитросоединения, хинон и его производные, алкилы металлов, гидразин и его производные.

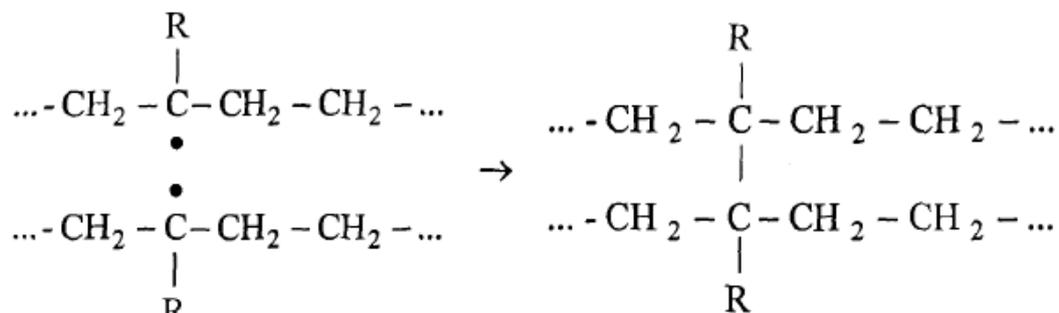
Механизм пероксидного сшивания. На начальном этапе под действием теплоты пероксид подвергается гомолитическому распаду с образованием двух свободных оксирадикалов:



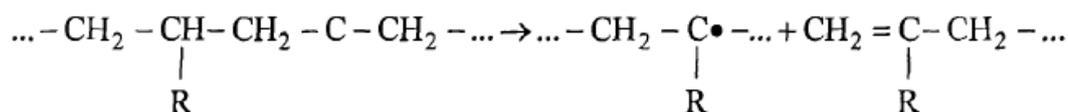
Радикалы отрывают активные атомы водорода от полимерных молекул, приводя тем самым к образованию полимерных радикалов:



Далее миграция радикала по полимерной цепи и появление пар полимерных радикалов находящиеся близко друг к другу при распаде одной молекулы перекиси приводит к рекомбинации макрорадикалов с образованием поперечной С-С связи между макроцепями:



При взаимодействии оксирадикалов с полимерной цепью возможно образование неустойчивых макрорадикалов, разрушающих с разрывом макроцепи: (β -распад).



Суммарный эффект реакции определяется соотношением скоростей реакций сшивания и деструкции.

Доказано, что для ПЭ преобладает сшивка макромолекулярных цепей. Однако сшивка полимерных молекул осложняется из-за возможного протекания побочных реакций, таких как распад перекиси по ионному механизму, рекомбинация перекисных радикалов, присутствие различных добавок в системе.

Перекисные агенты имеют определенные требования: равномерное распределение в полимере без образования агломератов. Поэтому пероксиды следует вводить в полимерный материал при температуре выше, чем его температура размягчения.

Пероксид должен иметь быструю скорость разложения при температурах, на 30-40 °С превышающих температуру введения в композицию. Продукты его распада должны активно акцептировать атомы водорода и в малом количестве вызывать побочные реакции.

Продукты разложения пероксида должны быть летучими и не иметь запаха, а пероксид должен быть малолетучим.

Для сшивания существует множество органических пероксидов, но используют в практике не более 20 [40].

Радиационно-химическое сшивание полиолефинов имеет множество недостатков.

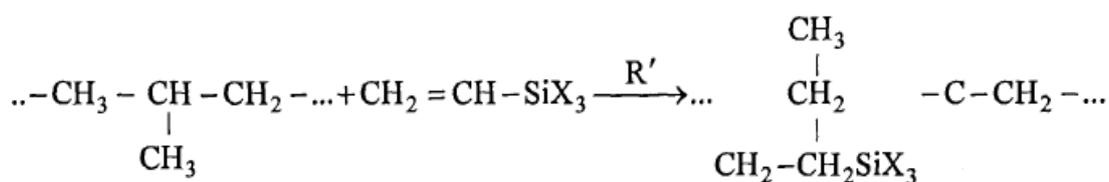
При сшивании полиолефинов органическими пероксидами необходимо применение громоздкого оборудования. Это требует наличие больших производственных площадей, большой расход электроэнергии. Также повышается взрывоопасность процесса, выделяются высокотоксичные продукты в процессе разложения пероксидов, возможность структурирования на ранних стадиях, что послужит результатом потери текучести материала, тем самым осложняя его переработку.

1.3.2.3 Силанольное сшивание

Процесс сшивки полиолефинов кремнийорганическими соединениями состоит из двух стадий [41].

На начальном этапе осуществляется прививка соединений общей формулы $R_nSiX_{(4-n)}$, содержащего радикалы R с олефиновыми ненасыщенными связями и легко гидролизуемые группы X у атома кремния (X - водород, галоген или радикал OR', где R' - алкил, арил, циклоалкил, аралкил, алкарил, циклоалкилалкенил и алкилциклоалкил C_{1-12} , а также радикал алкиламин или ариламин; n= 1,2) к полиолефину.

Схема процесса прививки имеет следующий вид:



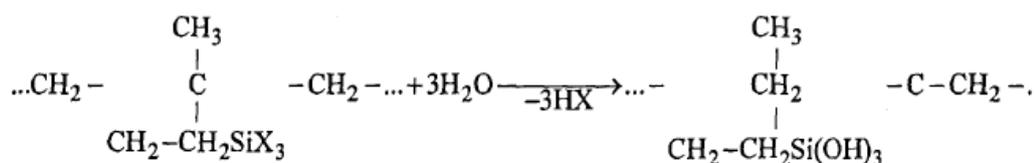
Реакция протекает при температуре 180-220 °C с высокой скоростью.

Температуру возможно понизить при помощи применения катализаторов гидросилирования, активным представителем которых являются комплексы соединений переходных металлов.

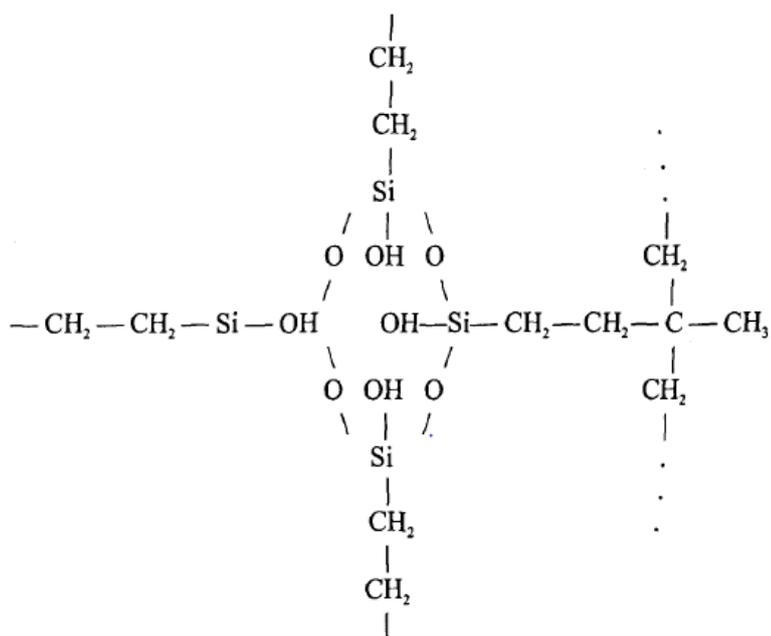
На второй стадии происходит сшивка в присутствии воды, как правило, ускоряют процесс оловосодержащими или другими подходящими катализаторами.

Вторая стадия получения силанольносшитого полиэтилена – это пространственное структурирование модифицированного силаном полимера за счет образования силоксановых звеньев в процессе гидролиза под действием влаги.

Силанольные группы, образованные при взаимодействии силановых звеньев с водой, затем конденсируются с образованием связи и воды.



Возможно, что реакция сшивки происходит с участием двух или трех функциональных групп, непосредственно связанных с атомом кремния (несколько углеродных цепей могут сшиваться в один пучок).



Наиболее широко используются: винилтриметокси- и винилтриэтоксисилан, винилтрихлорсилан, γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан.

Реакция прививки имеет свободнорадикальный механизм. В качестве инициаторов используются вещества, способные генерировать свободные радикалы. Для этой цели применимы органические пероксиды и азосоединения, которые берутся в количестве 0,1-0,5 % по отношению к полимеру: перекись бензоила, перекись лаурила, перекись дикумила, перекись ди-трет-бутила, трет-бутил-пербензоат, диметилазодиизобутират.

Прививка кремнийорганического соединения осуществляется под действием излучения или УФ-света и непосредственно в процессе синтеза полиолефина [41].

Образование Si-связи происходит уже при комнатной температуре. Тем не менее, для роста скорости реакции осуществляют процесс при повышенной температуре с применением катализатора.

Катализаторами гидролитической поликонденсации служат минеральные и жирные кислоты, органические основания, эфиры ортотитановой кислоты, хелаты, карбоксилаты металлов. Чаще применяют оловоорганические соединения, такие как дибутилоловодилаурат, дибутилоловодиоацетат, дибутилоловодиоктанат.

Так как процесс силанольной сшивки происходит под действием воды, для осуществления сшивки в полиэтилен должно проникать большое количество влаги.

Для исключения преждевременного структурирования в процессе прививки кремнийорганических соединений, можно ввести в систему различные антиоксиданты, такие как, бис-фенольного соединения, в частности, 2,2-метиленбис(6-трет-бутил-4-метилфенила)-агидола-2.

Считают, что агидол-2 регулирует действие перекисного инициатора, тем самым уменьшая скорость радикальных реакций. При этом возможно незначительное снижение степени прививки органосилана к полимеру.

Преимущества использования силанольного сшивания.

Рассмотрев проблемы силанольного сшивания полиолефинов, можно сделать вывод о перспективности и экономической выгоды, за счет простоты аппаратного оформления процесса (табл. 1).

Таблица 1 – Общее сравнение методов сшивки

Показатель	Пероксидный	Силанольный	Радиационный	Химический
Возможность пред.сшивки	Нет	Да	Нет	Нет
Хим.добавки для пред.сшивки	-	Силан, пероксид	-	-
Хим.добавки для окончательной сшивки	Пероксид	Катализатор	(иногда сенсбилизаторы)	Пероксид, сшивающий агент
Опасность добавок	Высокая	Средняя	-	Разная
Опасность используемого оборудования для человека	Средняя	Средняя	Высокая	Средняя
Требуемая точность дозировок	Высокая	Умеренная	Умеренная	Высокая
Управление	Трудное	Легкое	Трудное	Умеренное
Эффективность управления	Низкая	Высокая	Средняя	Высокая
Оборудование для окончательной сшивки	Экструдер Дозаторы	Экструдер Дозаторы	Экструдер(+дозатор) Ускоритель элект. Экранирующая защита	Экструдер Дозаторы
Требуемый экструдер	Специальный	Стандартный	Стандартный	Стандартный
Производительность	Средняя	Высокая на ПЭ	Средняя	Средняя
Стоимость послед.обработки	Низкая	Низкая	Высокая	Средняя
Стоимость оборудования	Средняя	Низкая	Высокая	Средняя
Степень сшивки, %	75-85 (80)	65	60-70	65
Кол-во «сшивающих» связей в одном узле сшивки	1	4	1	1-3
R_{max} в трубах при 90 ⁰ С, на примере ПЭ,атм.	17	23	15,5	16-18
T_{max} эксплуатации, ⁰ С, на примере ПЭ	75-80	90	75-80	75-80

 - высокие показатели;

 - средние показатели;

 - низкие показатели.

Рассмотрев методы радиационно-химического, и химического сшивания полиолефинов, можно увидеть большое количество недостатков. Радиационно-химический метод сшивания при использовании требует наличие громоздкого оборудования с высокой стоимостью, а также достаточно дорогих технологических добавок, которые позволяют осуществлять процесс сшивания с более низким уровнем радиации, и применим для сшивания тонкостенных изделий и покрытий. Силанольная сшивка имеет преимущество перед пероксидной технологией тем, что сам процесс сшивки происходит в готовом изделии.

Производительность достигает 10-20 м/мин [42].

Чтобы сшить полиолефины с помощью органических перекисей нужно применять такое же громоздкое оборудование, для этого необходимо увеличить количество производственных площадей и расход электроэнергии. Также данный процесс сшивки имеет повышенную взрывоопасность, в результате разложения перекисей могут выделяться высокотоксичные продукты, а также есть опасность в преждевременном структурировании, впоследствии чего у материала снижается текучесть, что приводит к осложнению его переработки. Нужно точное определение концентрации пероксида, которая существенно влияет на степень сшивки.

Тем не менее, в этом методе реализуется большая степень сшивки (больше 80 %). Помимо этого, сшивка проходит равномерно по всей толщине трубной стенки, обеспечивая более долгую работоспособность труб [43].

Силанольная сшивка содержит большое количество преимуществ над использованием для сшивки пероксидов и радиации [41]:

- Меньшие денежные вложения.
- Пониженные операционные затраты.
- Большая производительность.
- Гибкость в течение процесса.
- Существует возможность производить продукты с разной толщиной, которую также можно изменять.

1) Ввод силанового производного в цепь полимера или его привитие на полимерную цепь (рис. 9), также возможность сополимеризации силана с этиленом непосредственно в реакторе полимеризации.

2) Сшивание полимера в присутствии воды (рис. 10), обычно ускоряется с помощью оловянного или другого подходящего катализатора.

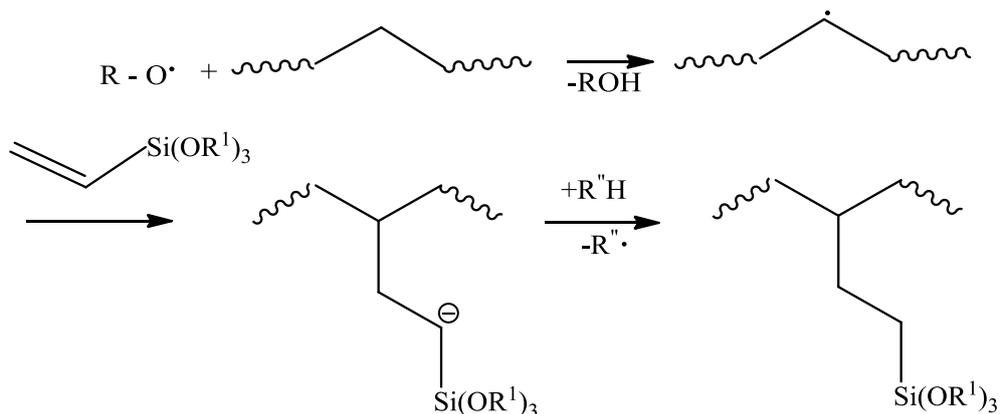
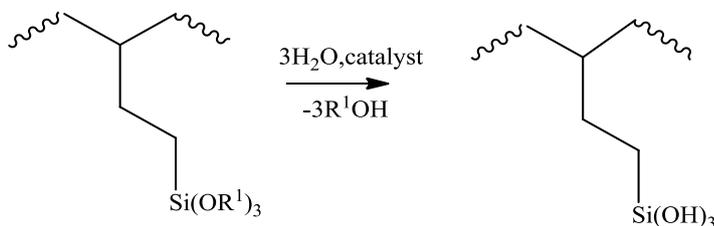


Рисунок 9 – Прививание силанового производного на ПЭ

Гидролиз



Конденсация

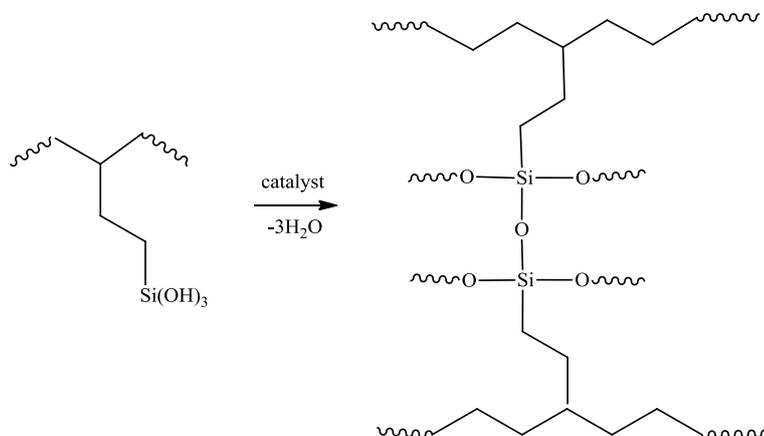


Рисунок 10 – Сшивка силанопривитого полиэтилена в присутствии воды

Силанольная сшивка может расширить рамки производственного процесса, так как нет необходимости в поддержании температуры более низкой, чем температура разложения перекиси. При использовании силанов экструдат можно быстро охладить, затем подготовить для чистовой обработки.

Скорость полимеризации определяется скоростью диффузии влаги, вследствие чего для ускорения реакции применима горячая водяная баня или автоклав низкого давления.

Сейчас существуют различные промышленные, хорошо отработанные методы для нанесения силанов на сшиваемые полиолефины:

- Двухстадийный процесс, названный как Sioplas® в 1972 году Midland Silicones (Dow Corning);
- Одностадийный процесс Monosil® (1978, Maillefer SA и BICC Ltd.);
- Технология сополимеризации (1986, Mitsubishi);
- XL-PEarl® (1992, Union Carbide, в настоящее время GE Advanced Materials).

2 Объект и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются:

Циклопентадиен – это бесцветное вещество, которое при температуре – 85 °С застывает в кристаллическую массу. $T_{\text{кип}} - 41\text{ °С}$, плотность – 0,802 г/см³, растворим в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, не растворим в воде.

Дициклопентадиен – бесцветные кристаллы с резким запахом, температура плавления – 32,5 °С, $T_{\text{кип}} - 172,8\text{ °С}$ (с разложением), плотность – 0,9773 г/см³, растворим в органических растворителях, растворимость в воде 2,5%.

γ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан – прозрачная жидкость, температура кипения – 255 °С, температура вспышки – 108 °С, плотность – 1,045 г/см³. Растворим в этаноле, метаноле, изопропаноле, ацетоне, бензоле, толуоле, ксилоле. После гидролиза растворим в воде при достаточном перемешивании и если рН доведено до 40. При гидролизе выделяется метанол.

Реактивы:

Трифторуксусная кислота – органическая кислота, содержащая атомы фтора. Бесцветная дымящаяся жидкость с явным запахом уксуса. Смешивается с водой, этанолом, ацетоном, диэтиловым эфиром. С водой образуется азеотроп (20,6 % воды). $T_{\text{кип}} = 72,41\text{ °С}$, плотность – 1,49 г/см³.

Уксусная кислота (этановая кислота) – слабая одноосновная карбоновая кислота. Соли и сложные эфиры уксусной кислоты называют ацетатами. Уксусная кислота – бесцветная жидкость с едким запахом. Абсолютную уксусную кислоту называют ледяной, потому что при замерзании образуется масса в виде льда. $T_{\text{кип}} = 118,1\text{ °С}$, плотность – 1,0492 г/см³.

Хлорид олова (IV) (тетрахлорстаннан, тетрахлорид олова, оловянное масло) – SnCl₄. Тяжёлая бесцветная (иногда желтоватая) жидкость. На воздухе она дымит. T_{кип} = 114 °С, плотность – 2,23 г/см³.

Хлорид титана (IV) (тетрахлорид титана, титан четыреххлористый, тетрахлортитан) – бесцветная подвижная прозрачная жидкость, дымящая на воздухе. T_{кип} = 136,4 °С, плотность – 1,724 г/см³.

2.2 Методики исследований

2.2.1 Методика получения ЦПД

ЦПД получают нагреванием ДЦПД с последующей перегонкой с дефлегматором. Перегонная установка представлена на рис. 11.

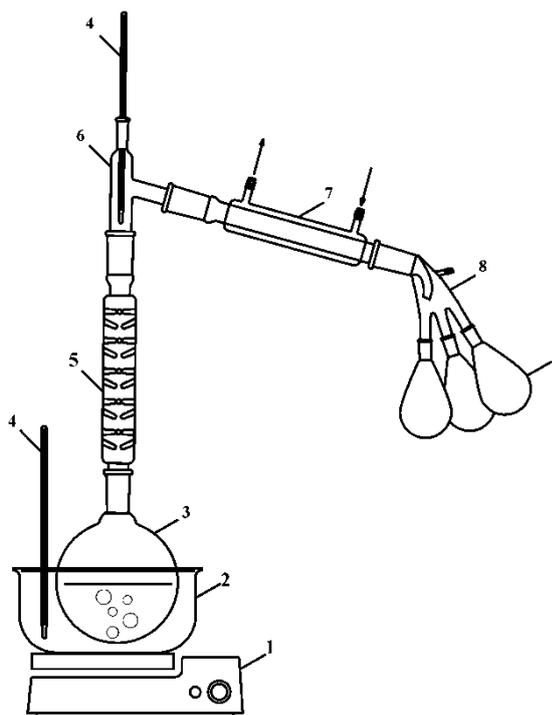


Рисунок 11 – Установка для дистилляции ДЦПД

1 – электроплитка с закрытым нагревательным элементом; 2 – баня; 3 – перегонная колба; 4 – термометры для контролирования температуры глицериновой бани и паров перегоняемого ЦПД; 5 – дефлегматор; 6 – насадка Вюрца; 7 – водяной холодильник (Либиха); 8 – аллонж типа «паук» с отводом; 9 – приемные колбы

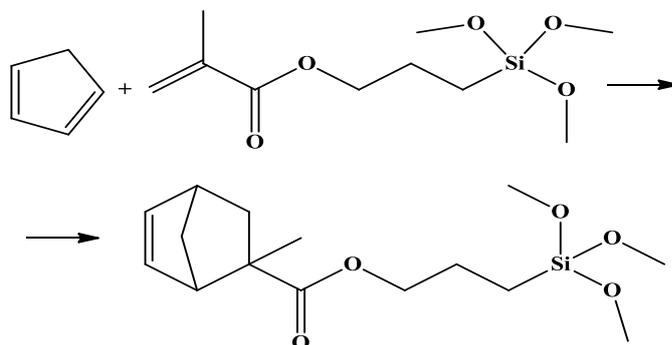
ДЦПД медленно нагревали в колбе до температуры 150 °С. Температура отходящих паров – 41 °С.

Реакция завершается, когда дистиллят перестает перегоняться. Полученный ЦПД необходимо сразу же использовать, во избежание его димеризации. Или хранить при температуре -15 °С.

2.2.2 Методика получения продукта на основе ЦПД и МПТМС по реакции Дильса-Альдера

Реакция проводится в герметичном реакторе смешения. Загрузка исходных веществ производится из расчета 50 грамм реакционной массы.

Реакция взаимодействия ЦПД и МПТМС протекает по реакции Дильса-Альдера, которая представлена ниже:



Массы исходных веществ рассчитываются, исходя из мольного соотношения ЦПД и МПТМС, мольное соотношение 5 : 1 соответственно.

Рассчитываем массу ЦПД в 5 молях:

1 моль – 66,11 г/моль

5 моль – 5*66,11 = 330,55 г/ моль.

Мольное количество МПТМС равно 1 моль. Масса МПТМС – 248,35 г/моль.

Тогда масса 1 моля реакционной массы составит:

330,55+248,35 = 578,9 г/моль.

Составляем пропорцию для расчета массы ЦПД, учитывая, что масса всего образца составляет 50 г:

$$330,55 \text{ г/моль} - 578,9 \text{ г/моль}$$

$$x \text{ г} - 50 \text{ г.}$$

$$\text{Тогда } m \text{ ЦПД} = (330,55 \cdot 50) / 578,9 = 28,5 \text{ г.}$$

$$m \text{ МПТМС} = 50 - 28,5 = 21,5 \text{ г.}$$

Добавляется ингибитор полимеризации МПТМС в количестве 0,2 % от реакционной массы, что составляет 0,1 г.

Условия синтеза:

1. Время – 24 часа;
2. Мольное соотношение ЦПД: МПТМС – (5 : 1);
3. Температура реакции – 110 °С;
4. Ингибитор – Агидол-1 (0,2 %).

2.2.3 Методика проведения исследования влияния катализаторов и температуры на кинетику и выход продукта реакции

Исследование влияния катализаторов (SnCl_4 , TiCl_4 , CF_3COOH , CH_3COOH) на образование норборненового производного проводили в герметично закрытых пробирках при 20 °С в течении 260 часов и 35 °С с временем реакции в интервале от 0 до 190 часов. Соотношение исходных компонентов (1 : 1). Температуру регулировали с помощью водяного термостата. Образцы были изучены с помощью ЯМР ^1H -спектроскопии. Обработка данных производилась в программе Excel.

2.2.4 Протонный магнитный резонанс (ПМР), или ЯМР ^1H

ЯМР ^1H спектры были измерены с использованием ЯМР ^1H Фурье-спектрометра AVANTE 300 МГц (Bruker). Рабочая частота на ядрах ^1H 300 МГц. 2 независимых радиочастотных канала 6-300 МГц.

Диаметр ампулы – 5 мм. Растворитель – CDCl_3 . Внутренний стандарт – гексаметилдисилан (ГМДС).

2.2.5 Хромато-масс-спектрометрия

Анализ чистоты исходных реагентов и состава продуктов контролировали с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 7820A GC (рис. 12).

Растворитель – толуол. Газ-носитель – гелий.



Рисунок 12 – Газовый хроматограф Agilent 7820A GC

Пробы готовились следующим образом: 30 мкл пробы растворяли в 1000 мкл толуола.

Параметры работы газового хроматографа:

Температура испарителя	160 °C
-начальная температура	70 °C
-изотерма	6 мин
-нагрев	по 5 °C/мин до 260 °C
-изотерма	5 мин.
Газ-носитель	гелий
Скорость потока газа носителя	1 мл/мин

Объем ввода образца 0,5 мкл

Деление потока 250: 1

Параметры работы масс-спектрометра:

Энергия ионизации 70 эВ

Диапазон сканирования масс 45÷600 а.е.м.

Температура источника ионов 230 °С

Температура квадруполя 150 °С

Недетектируемый диапазон 2,50÷ 3,10 мин

Результаты:

- ЦПД – 99,61 % масс.
- ДЦПД – 95,23 % масс.
- МПТМС – 99,48 % масс.

2.2.6 Методика очистки продукта от ДЦПД и ЦПД

Очистка НбМПТМС осуществлялась с помощью вакуумной отгонки от непрореагировавшего ЦПД и образовавшегося ДЦПД при температуре 100 °С в колбе. Кипение продукта в колбе обеспечивалось барботированием воздуха через капилляр, опущенный до дна колбы.

После отделения ДЦПД и ЦПД в колбе остается чистый продукт.

2.2.7 Методика анализа полученных данных

Методику расчета состава реакционной массы рассмотрим на примере спектра образца (рис. 13), полученного при соотношении исходных компонентов 1 : 1 (моль), температуре 20 °С, концентрации $TiCl_4$ 1 %, и времени реакции 238 часов.

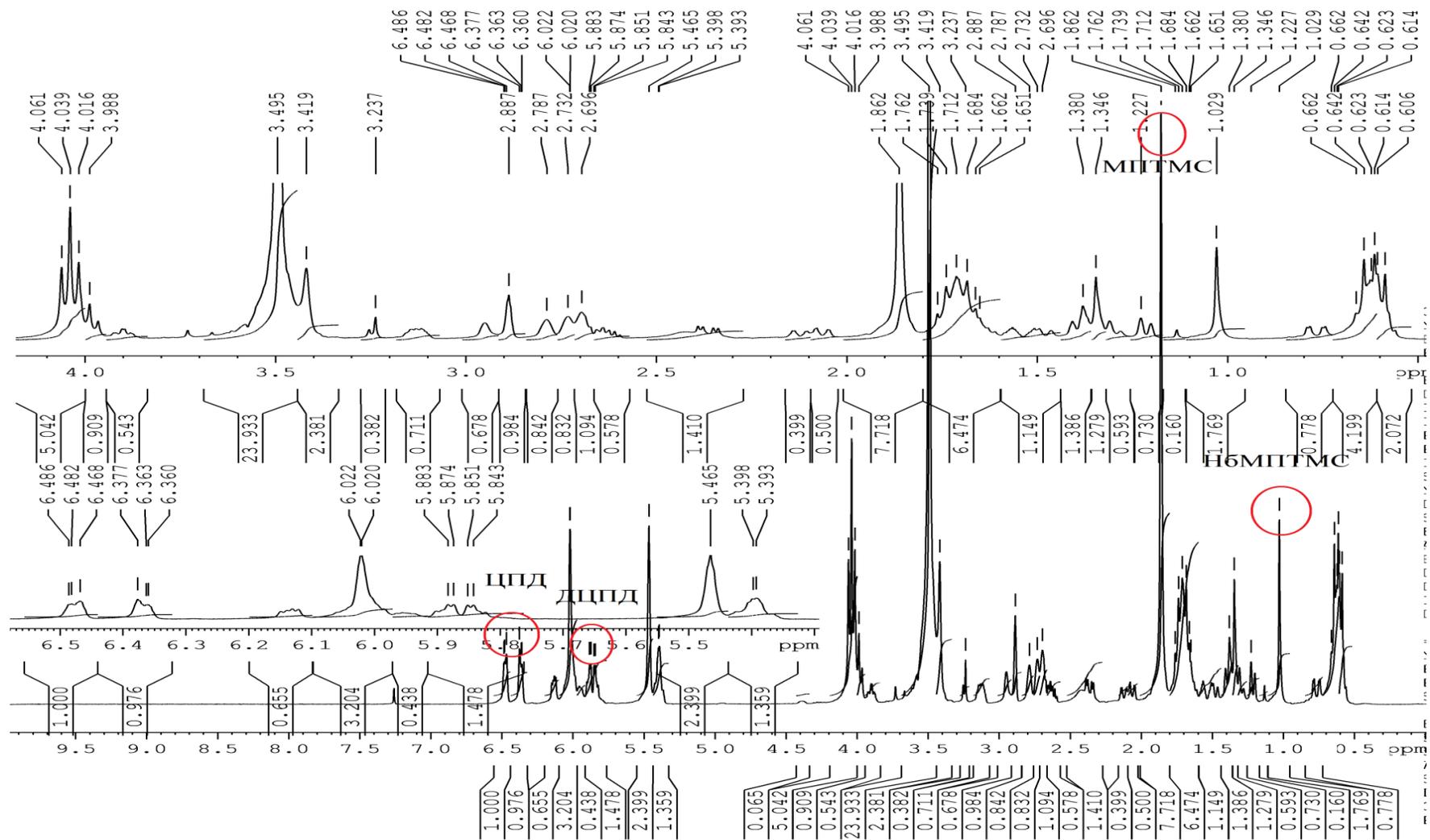
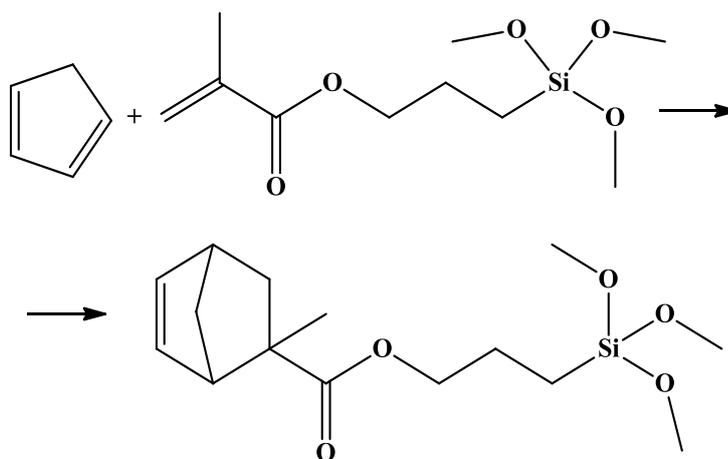


Рисунок 13 – ЯМР ^1H -спектр образца, полученного при соотношении исходных компонентов 1 : 1 (моль), температуре 20 °С, концентрации TiCl_4 1 %, времени реакции 238 часов)

Принцип расчета концентраций исходных веществ и продуктов реакции на базе ЯМР ^1H -спектров (идентификация пиков в полученных образцах подтверждена модельными спектрами, построенными в программе ACDLabs (Прил. Б, рис. Б1, Б2, Б3, Б4)) основан на положении, что

- Протекают только две параллельные реакции с образованием целевого продукта НБМПТМС и побочного продукта – ДЦПД (рис 14).

Реакция образования НБМПТМС



Реакция образования ДЦПД

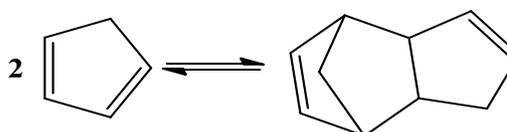


Рисунок 14 – Реакции образования НБМПТМС и ДЦПД

- Система является закрытой от внешней среды, количество протонов остается постоянным в течение реакции.

- Соотношение изомеров основного продукта остается постоянным.

На рис. 15 представлен спектр основного продукта, из которого видно, что продукт является смесью экзо- и эндо-изомеров. Экзо-изомер является преобладающим.

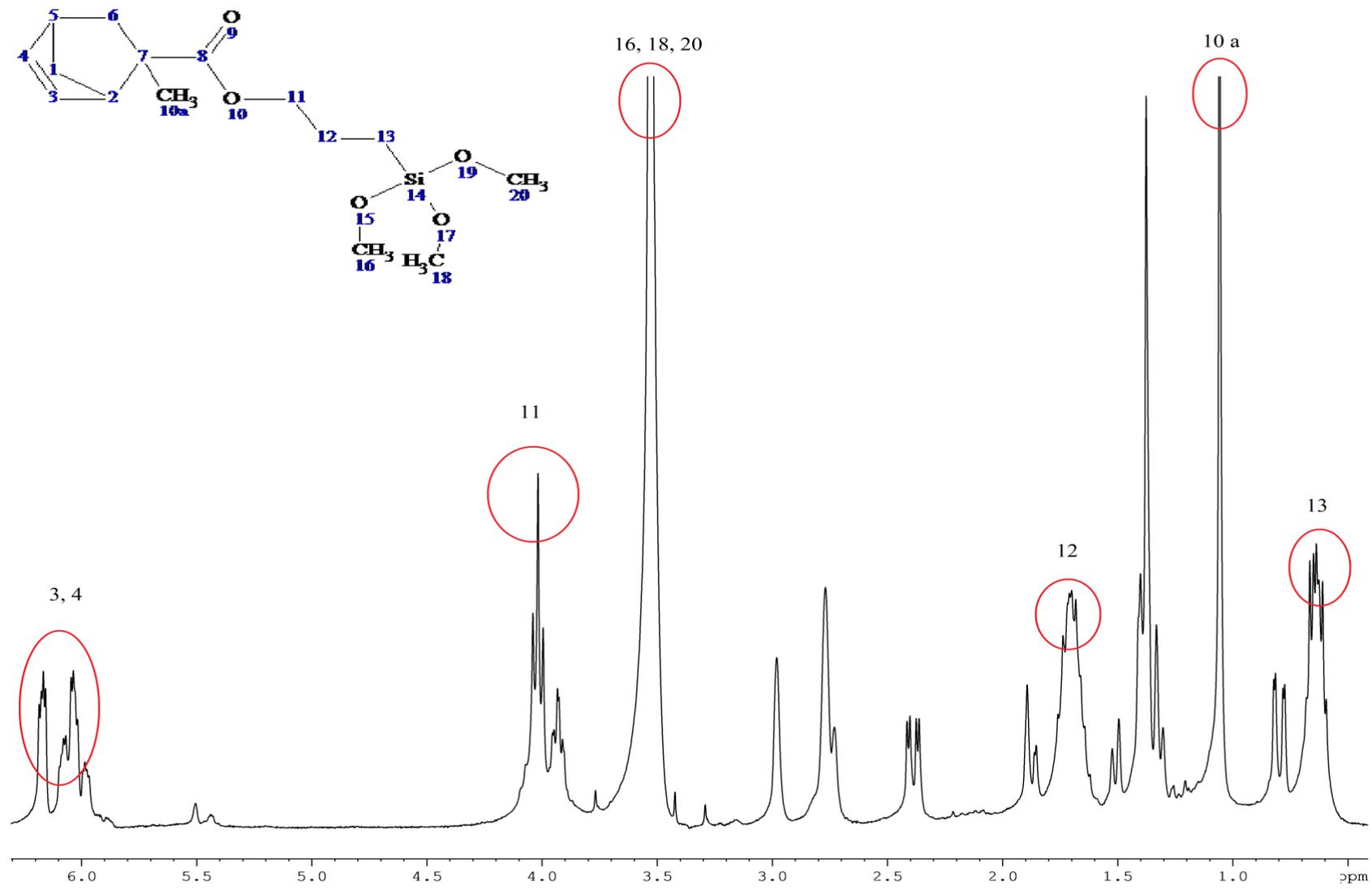


Рисунок 15 – ЯМР ^1H -спектр НБМПТМС

1. Определение относительного содержания 3-(триметоксисил)-пропил-2-метилбицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-карбоксилата (норборнилметилпропокситриметоксисилан – НБМПТМС) в реакционной массе.

1.1. Аналитическими сигналами для изомерных НБМПТМС являются синглеты в области 1,03 м.д. и 1,35 м.д., относящихся протонам метильных групп экзо- и эндо-изомеров, соответственно. Однако синглет в области 1,35 м.д. перекрывается с другими сигналами, поэтому в качестве аналитического принимаем сигнал 1,03 м.д.

Соотношение изомеров определяем из соотношений сигналов протонов норборненовых двойных связей в области 5,90-6,20 м.д., которое равно 1 : 0,268. Таким образом, поправочный коэффициент к интегральной интенсивности сигнала 1,03 м.д. равен 1,268.

1.2. Для рассматриваемого спектра интегральная интенсивность синглета 1,03 м.д. равна 1,769. С учетом поправочного коэффициента интегральная интенсивность протонов суммы изомеров: $1,769 \cdot 1,268 = 2,243$

1.3. Таким образом, интенсивность сигнала, приходящегося на один протон, равна $2,243 / 3 = 0,748$.

2. Определение содержания γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана МПТМС (ЯМР-спектр представлен в Прил Б, рис. Б5) в реакционной массе.

2.1. Аналитическим сигналом для МПТМС является синглет в области $\delta = 1,862$ м.д., относящийся к метильным протонам метакрилоильного фрагмента.

2.2. Интегральная интенсивность сигнала составляет 7,718, то есть на один протон приходится интенсивность сигнала, равная $7,718 / 3 = 2,573$.

3. Определение относительного содержания ДЦПД (ЯМР-спектр представлен в Прил Б, рис. Б6), образовавшегося при димеризации ЦПД.

3.1. Аналитическим сигналом для ДЦПД является мультиплет в области 5,80-5,90 м.д.

3.2. Интегральная интенсивность сигнала, принадлежащего двум протонам С=C норборненовой связи составляет 1,471, то есть на один протон ДЦПД в смеси приходится $1,471 / 2 = 0,736$.

4. Определение относительного содержания непрореагировавшего ЦПД (ЯМР-спектр представлен в Прил Б, рис. Б7).

4.1. Аналитическим сигналом для ЦПД является дублет мультиплетов в области 6,4-6,6 м.д.

4.2. Интегральная интенсивность сигнала, принадлежащего четырем протонам при С=C-связях составляет $1+0,976=1,976$, то есть на один протон приходится $1,976 / 4 = 0,494$.

5. **Мольное соотношение** между компонентами реакционной смеси равно соотношению интегральных интенсивностей, приходящихся на один протон каждого компонента:

$$C_{\text{ЦПД}} : C_{\text{ДЦПД}} : C_{\text{МПТМС}} : C_{\text{Н6МПТМС}} = 0,494 : 0,736 : 2,573 : 0,748$$

6. **Массовое соотношение** между компонентами реакционной смеси определяется следующим образом:

$$C_{\text{ЦПД}} \times M_{\text{ЦПД}} : C_{\text{ДЦПД}} \times M_{\text{ДЦПД}} : C_{\text{МПТМС}} \times M_{\text{МПТМС}} : C_{\text{Н6МПТМС}} \times M_{\text{Н6МПТМС}}$$

$$M_{\text{ЦПД}} = 66,11 \text{ г/моль}; M_{\text{ДЦПД}} = 132,22 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{МПТМС}} = 248,4 \text{ г/моль}; M_{\text{Н6МПТМС}} = 314,51 \text{ г/моль}$$

Тогда **массовое соотношение** компонентов в реакционной смеси:

$$C_{\text{ЦПД}} : C_{\text{ДЦПД}} : C_{\text{МПТМС}} : C_{\text{Н6МПТМС}} = 32,658 : 97,314 : 639,133 : 235,253.$$

7. Тогда **содержание компонентов в смеси (% масс.)** равно:

$$C_{\text{ЦПД}} = 32,658 / (32,658 + 97,314 + 639,133 + 235,253) = 3,25 \text{ \%};$$

$$C_{\text{ДЦПД}} = 97,314 / (32,658 + 97,314 + 639,133 + 235,253) = 9,69 \text{ \%};$$

$$C_{\text{МПТМС}} = 639,133 / (32,658 + 97,314 + 639,133 + 235,253) = 63,64 \text{ \%};$$

$$C_{\text{Н6МПТМС}} = 235,253 / (32,658 + 97,314 + 639,133 + 235,253) = 23,42 \text{ \%}.$$

Всего

100 %

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Целевым рынком полученного соединения являются производители труб из полимерных материалов (полиэтилен). В настоящее время в промышленности нет большого ассортимента сшивающих агентов для изготовления труб из сшитого полиэтилена методом силанольной сшивки. Помимо силанольной сшивки существуют радиационное и перекисное сшивание.

В таблице 6 приведена оценка конкурентов, где Ф – разрабатываемый проект, к1 – полиэтилен радиационного сшивания, к2 – полиэтилен перекисного сшивания [44].

Таблица 6 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Внутреннее давление	0,15	5	4	2	0,75	0,6	0,3
2. Температура начала размягчения	0,10	4	3	2	0,4	0,3	0,2
3. Температура максимума плавления	0,10	5	5	4	0,5	0,5	0,4
4. Температура начала окислительной деструкции	0,15	5	3	4	0,75	0,45	0,6
5. Степень сшивки	0,15	3	4	5	0,45	0,6	0,75
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,05	3	4	5	0,15	0,2	0,25
2. Уровень проникновения на рынок	0,05	3	4	4	0,15	0,25	0,25
3. Цена	0,15	5	3	3	0,75	0,45	0,45
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,10	5	3	3	0,5	0,3	0,3
Итого	1	38	33	32	4,4	3,65	3,5

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i, \quad (2)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя

Конкурентоспособность данной научной разработки выше, по сравнению как с полиэтиленом радиационного сшивания, так и полиэтиленом перекисного сшивания, так как данная разработка имеет более высокие технические критерии. Для того, чтобы повысить конкурентоспособность разработки необходимо стремиться к продвижению полученного материала на рынок путем рекламы.

4.1.2 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта [45].

Результаты SWOT-анализа представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Матрица SWOT

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. В качестве сырья используются побочные продукты пиролиза и отходы при получение норборнилметилпропокситриметоксицилана.</p> <p>С2. Инновационный характер деятельности, постоянная разработка новых материалов.</p> <p>С3. Более долгое использование продукции по сравнению с другими полимерными материалами.</p> <p>С4. Получение прочного и качественного полиэтилена с использованием норборненового производного силана.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Сложность прогнозирования цен на сырье.</p> <p>Сл2. Использование хорошей вентиляции при получении и синтезировании вещества из-за токсичности исходных веществ и побочных продуктов.</p> <p>Сл3. Трудоемкость производства.</p> <p>Сл4. Отсутствие рекламы получаемого материала.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Постоянно ведутся исследования и разработки с целью улучшения показателей качества товара.</p>	<p>Организация крупномасштабного процесса переработки продуктов, являющихся сырьем для получения новых сшивающих агентов. Получение сшитых материалов с высокой</p>	<p>Малый объем производства и отсутствие рекламы приводит к снижению конкурентоспособности</p>

<p>В2. Рост некоторых сегментов рынка, являющихся потенциальными потребителями.</p> <p>В3. Высокий рост спроса на новый продукт.</p> <p>В4. Организация крупномасштабной переработки побочных жидких продуктов пиролиза и вторичная переработка побочного продукта в результате синтеза норборнилметилпропокситриметоксисилана.</p>	<p>износостойкостью по сравнению с существующими товарами. Ведется постоянная разработка новых материалов для улучшения показателей качества.</p> <p>Реклама проекта, ведущая за собой спрос на рынке товара.</p>	<p>и.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства.</p> <p>У2. Развитая конкуренция технологий производства.</p> <p>У3. Неожиданные меры государственного регулирования в сферах охраны окружающей среды, экспорта-импорта, ценообразования, налогообложения.</p> <p>У4. Активная рекламная деятельность конкурентов.</p>	<p>Повышение качества получаемого материала приводит к росту спроса и конкурентоспособности.</p> <p>Изучение технологий производства конкурентов.</p> <p>Изучение качества товара конкурентов.</p> <p>Создание высококонкурентного материала на рынке.</p>	<p>Отсутствие рекламы приводит к повышению спроса на продукцию конкурентов.</p>

Строится интерактивная матрица проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Возможно использование этой матрицы в качестве одной из основ для оценки вариантов стратегического выбора. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Интерактивная матрица проекта представлена в таблице 8.

Таблица 8 – Интерактивная матрица проекта

		Сильные стороны проекта			
		С1	С2	С3	С4
Возможности проекта	В1	0	+	+	+
	В2	0	+	+	+
	В3	0	0	+	+
	В4	+	0	+	0
	Слабые стороны проекта				
		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
Возможности проекта	В1	-	+	0	0
	В2	0	+	+	+
	В3	+	-	-	+
	В4	-	0	+	0
	Сильные стороны проекта				
		С1	С2	С3	С4
Угрозы	У1	-	+	+	0
	У2	0	0	+	+
	У3	0	-	0	-
	У4	-	0	+	+
	Слабые стороны проекта				
		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
Угрозы	У1	-	-	-	+
	У2	-	-	+	-
	У3	-	+	-	-
	У4	-	-	-	+

Таблица 9 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	3
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	2
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	3
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	2	2
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	2	2
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	1
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	1
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	2
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	3	2
	ИТОГО БАЛЛОВ	44	37

При проведении анализа по таблице, приведенной выше, по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При этом система измерения по каждому направлению (степень проработанности научного проекта, уровень имеющихся знаний у разработчика) отличается. Так, при оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки

уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 означает не знаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (3)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

По степени готовности научного проекта к коммерциализации перспективность выше среднего, а уровень имеющихся знаний у разработчика проект имеет среднюю перспективность.

4.2 Инициация проекта

4.2.1 Цели и результат проекта

Целью проекта являлась разработка нового сшивающего агента для осуществления силанольного сшивания полиэтилена, предназначенного для изготовления труб с повышенной долговечностью при высоких температурах эксплуатации. Рост использования сшитых полимеров при устройстве инженерных систем зданий и сооружений в качестве трубопроводов холодного, горячего водоснабжения и отопления. Мировое потребление сшитых полиэтиленов для этих целей продолжает расти, что обуславливает стабильную динамику роста спроса и заинтересованность потребителей в расширении ассортимента марок сшивающих агентов.

Таблица 10 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
НИ ТПУ	Разработка новых материалов
Разработчик проекта	Получение нового сшивающего агента и получение силанольносшитого полимера с высокими эксплуатационными свойствами
Производители труб из полимерных материалов	Материально выгодные сшивающие агенты и материалы, полученные силанольной сшивкой, удовлетворяющие требованиям

В таблице 10 представлена информация о иерархии целей проекта и критериях достижения целей. Цели проекта должны включать цели в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

Таблица 11 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Разработка рецептуры сшивающего агента на основе циклопентадиена и γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана
Ожидаемые результаты проекта:	Получение сшивающего агента для силанольной сшивки полиэтилена
Критерии приемки результата проекта:	Определение таких характеристик полученного сшитого полимера как внутреннее давление, температуры начала размягчения, максимума плавления, начала окислительной деструкции и степень сшивки
Требования к результату проекта:	Требование:
	Получение сшивающего агента и сшитого полимера на его основе
	Определение различных характеристик сшитого полимера
	Подбор оптимальных условий для получения норборнилметилпропокситриметоксисиланаа
	Определение износостойкости полученных материалов

4.2.2 Организационная структура проекта

На данном этапе работы решаются следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определяется роль каждого участника в данном проекте, а также прописываются функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте. Эта информация представлена в таблице 12.

Таблица 12 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час.
1	Бондалетов В.Г., ТПУ, каф. ТОВПМ, доцент, д.т.н.	Руководитель проекта	Реализация проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координация деятельности участников проекта.	100
2	Чулков Н.А., ТПУ, каф. ЭБЖ, к.т.н.	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению раздела «Социальная ответственность»	3
3	Креницына З.В., каф. МЕН, к.т.н.	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	3
4	Рыманова И.Е., ТПУ, каф. ИЯПР, ст. преп.	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению английской части	3
5	Байкова Н.А., ТПУ, каф. ТОВПМ, магистрант	Исполнитель по проекту	Получение сшивающего агента для силанольной сшивки полиэтилена.	800
ИТОГО:				909

4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

4.3.1 План проекта

В рамках планирования научного проекта построили календарный и сетевой графики проекта. Линейный график представлен в таблице 13.

Таблица 13 – Календарный план проекта

Код работ ы (из ИСР)	Название	Дли- тель- ность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1.	утверждение проекта	72	1.09.2014	11.11.2014	Бондалетов В.Г.
1.1.	утверждение научного руководителя	30	1.09.2014	30.09.2014	Бондалетов В.Г.
1.2.	утверждение темы проекта	42	1.10.2014	11.11.2014	Бондалетов В.Г.
2.	литературный обзор по утвержденной теме	29	12.11.2014	20.12.2014	Байкова Н.А.
2.1.	методы получения циклопентидиена	7	12.11.2014	19.11.2014	Байкова Н.А.
2.2.	реакции Дильса-Альдера	12	20.11.2014	1.12.2014	Байкова Н.А.
2.3.	методика получения норборненов	23	2.12.2014	23.12.2014	Байкова Н.А.
3.	проведение реакции взаимодействия ЦПД с МПТМС	138	8.01.2015	26.05.2015	Байкова Н.А. Бондалетов В.Г.
3.1.	выбор условий проведения процесса	49	8.01.2015	26.02.2015	Байкова Н.А. Бондалетов В.Г.
3.2.	изучение влияния температуры на выход норборнилметилпропок- ситриметоксисилана	61	27.03.2015	20.05.2015	Байкова Н.А. Бондалетов В.Г.
4.	выбор катализатора	226	15.06.2015	28.03.2016	Байкова Н.А. Бондалетов В.Г.
4.1.	влияние четырёххлористого олова на выход норборнилметилпропок- ситриметоксисилана	72	15.06.2015	10.10.2015	Байкова Н.А. Бондалетов В.Г.
4.2.	влияние четырёххлористого титана на выход норборнилметилпропок- ситриметоксисилана	78	19.10.2015	28.12.2015	Байкова Н.А. Бондалетов В.Г.
4.3.	влияние ТФУК на выход норборнилметилпропок- ситриметоксисилана	80	8.01.2016	28.03.2016	Байкова Н.А. Бондалетов В.Г.
4.4.	влияние ледяной уксусной кислоты на выход норборнилметилпропок- ситриметоксисилана	31	28.03.2016	28.04.2016	Байкова Н.А. Бондалетов В.Г.
5.	представление полученных данных	30	29.04.2016	29.05.2016	Байкова Н.А. Бондалетов В.Г.
5.1.	выступление на конференциях по теме проекта	10	10.05.2016	20.05.2016	Байкова Н.А.
5.2.	защита магистерской диссертации по теме проекта	14	1.06.2016	14.06.2016	Байкова Н.А.

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ (таблица 14).

Таблица 14 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Наименование этапа	Т, дней	2014				2015								2016								
		Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	
Составление технического задания	10																					
Изучение литературы	30																					
Патентный поиск	10																					
Экспериментальная часть	108																					
Обработка результатов	40																					



- инженер (магистрант)



- руководитель

4.3.2 Бюджет научного исследования

В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице 15.

Таблица 15 – Группировка затрат по статьям

Вид работ	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ
Перегонка ДЦПД	ДЦПД, кальций хлористый	Круглодонная колба, прямой холодильник, колба коническая, переходники, аллонж, термометр, колбонагреватель, штатив с лапками.
Синтез норборнилметилпропокситриметоксисилана	ЦПД, γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан, Агидол	Реактор, пипетки, весы, скальпель, штатив с лапками, терморегулятор, песочная баня, электроплита, стаканчики.
Очищение продукта от ДЦПД, образованного в результате побочной реакции димеризации ЦПД	Полученный норборнилметилпропокситриметоксисилан	Круглодонная колба, воздушный холодильник, колба коническая, переходники, аллонж, термометр, глицериновая баня, штатив с лапками, терморегулятор, вакуум-насос.
Анализ норборнилметилпропокситриметоксисилана	Полученный норборнилметилпропокситриметоксисилан, толуол	ГХМС, ЯМР-спектрометр, дозатор на 1000 мкл и 100 мкл.
Изучение влияния катализаторов на выход продукта	ЦПД, γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан, четыреххлористый титан, четыреххлористое олово, ТФУК, ледяная уксусная кислота.	Весы, пипетки, пенициллинки, дозатор на 1000 мкл и 100 мкл, стаканчики.

Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Таблица 16 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Единицы измерения	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
1	2	3	4	5
ДЦПД	Л	1,00	115	115
Агидол	Кг	0,25	170	43
Толуол	Л	0,20	80	16
Кальций хлористый	Кг	0,20	35	7
Четыреххлористый титан	Л	0,08	243	20
Четыреххлористое олово	Кг	0,05	1200	60
Ледяная уксусная кислота	Кг	0,25	51	13
ТФУК	Кг	0,25	105	27
Глицерин	Л	5	17	85
Вакуум-насос	Шт	1	3114	3114
Воздушный холодильник	Шт	1	230	230
Круглодонная колба на 250 мл	Шт	1	68	68
Прямой холодильник	Шт	1	400	400
Колба коническая на 250 мл	Шт	2	110	220
Аллонж 14/29	Шт	1	200	200
Переходник 14/29	Шт	1	175	175
Термометр ртутный 250°С	Шт	2	620	1240
Штатив	Шт	2	1500	3000
Мерный цилиндр на 100 мл	Шт	1	33	33
Трехгорлая колба на 250 мл	Шт	1	340	340
Металлический реактор	Шт	1	2000	2000
Воронка	Шт	3	30	90
Пипетка на 10 мл	Шт	5	30	150
Пипетка на 5 мл	Шт	5	26	130
Пипетка на 2 мл	Шт	5	20	100
Пипетка на 1 мл	Шт	5	18	90
Стакан химический на 50 мл	Шт	10	19	190
Дозатор на 100 мкл	Шт	1	1928	1928
Дозатор на 1000 мкл	Шт	1	2500	2500
Электроплита	Шт	1	400	400
Скальпель	Шт	6	70	420
Груша	Шт	2	5	10
Терморегулятор	Шт	1	1200	1200
Пробирка	Шт	15	7	105
Алюминиевая кастрюля	Шт	1	200	200
Стеклянная палочка	Шт	10	2	20
Шприц на 1 мл	Шт	10	2,25	23
Пенициллинки	Шт	30	1,43	43
Пробки	Шт	30	0,33	10
Перчатки	Шт	10	29	290
Халат	Шт	1	1000	1000
Всего за материалы				20305
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				711
Итого по статье C_m				21016

Расчет основной заработной платы

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{зп} = З_{осн} + З_{доп}, \quad (4)$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата;

$З_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($З_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_{раб} \quad (5)$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$З_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_d}, \quad (6)$$

где $З_m$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 17).

Таблица 17 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Лаборант
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	96	96
- праздничные дни	12	12
Потери рабочего времени		
- отпуск	24	24
- невыходы по болезни	10	10
Действительный годовой фонд рабочего времени	223	223

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (7)$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Основная заработная плата руководителя (от ТПУ) рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда. Отраслевая система оплаты труда в ТПУ предполагает следующий состав заработной платы:

1) оклад – определяется предприятием. В ТПУ оклады распределены в соответствии с занимаемыми должностями, например, ассистент, ст. преподаватель, доцент, профессор. Базовый оклад Z_b определяется исходя из размеров окладов, определенных штатным расписанием предприятия.

2) стимулирующие выплаты – устанавливаются руководителем подразделений за эффективный труд, выполнение дополнительных обязанностей и т.д.

3) иные выплаты; районный коэффициент.

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 18.

Таблица 18 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	З _б , руб.	k _{пр}	k _д	k _р	З _м , руб	З _{дн} , руб.	T _р , раб. дн.	З _{осн} , руб.
Руководитель	20383,99	1	0,14	1,3	30209,07	1408,854	223	314174,4
Лаборант	9893,56	1	0	1,3	12861,63	599,8249	223	133761

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} \quad (8)$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

В таблице 19 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 19 – Заработная плата исполнителей НИИ

Заработная плата	Руководитель	Лаборант
Основная зарплата, руб.	314174,4	133761
Дополнительная зарплата, руб.	31417,44	13376,1
Итого по статье C _{зп} , руб.	492728,901	

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (9)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

$$C_{\text{внеб}} = 0,302 \cdot (447935 + 44793,5) = 148804$$

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составлена калькуляция плановой себестоимости НИИ, результаты приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Группировка затрат по статьям

Сырье, материалы, специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ, руб.	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.	Отчисления на социальные нужды, руб.	Затраты на энергию за период выполнения проекта, руб.	Итого плановая себестоимость, руб.
21016	447935	44793,5	148804	500	663048,5

4.4 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{ri}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (10)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{ri} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в разгах (значение больше единицы), либо соответствующее

численное удешевление стоимости разработки в разах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i \quad (11)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в таблице 21.

Таблица 21 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	4	3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	3	4
3. Помехоустойчивость	0,15	5	4	3
4. Энергосбережение	0,20	5	4	2
5. Надежность	0,25	5	5	5
6. Материалоемкость	0,15	1	2	3
ИТОГО	1	25	22	20

$$I_m^p = 5 \times 0,1 + 4 \times 0,15 + 5 \times 0,15 + 5 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 1 \times 0,15 = 4,25$$

$$I_1^A = 4 \times 0,1 + 3 \times 0,15 + 4 \times 0,15 + 4 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 2 \times 0,15 = 3,8$$

$$I_2^A = 3 \times 0,1 + 4 \times 0,15 + 3 \times 0,15 + 2 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 3 \times 0,15 = 3,45$$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр.}^p$) и **аналога** ($I_{финр.}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр.}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p}, \quad I_{финр.}^a = \frac{I_m^a}{I_\phi^a} \text{ и т.д.}$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта (\mathcal{E}_{cp}):

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр.}^p}{I_{финр.}^a} \quad (12)$$

где \mathcal{E}_{cp} – сравнительная эффективность проекта; $I_{финр.}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{финр.}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 22 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,67	0,89
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4	3,45	4,4
3	Интегральный показатель эффективности	4	4,15	4,94
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,2	1,1	1,2
5	Итого	10,2	9,37	11,43

Вывод: сравнение значений интегральных показателей эффективности и их совокупность позволили определить, что существующий вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

Список публикаций студента

1. Байкова Н.А., Кухленкова Н.О, Бондалетов В.Г. Получение норборненовых производных метакрил-алкоксисиланов // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XVI Международной научно-практической

конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых, - Томск: Изд-во ТПУ, 2015 – С. 121-123.

2. Baykova N.A., Kukhlenkova N.O., Bondaletov V.G., Troyan A.A., Netesova M.V., Zamanova M.K. Research of the formation of regularities siloxane norbornene derivatives by thermal Diels-Alder reaction// Procedia Chemistry. - 2015. - № 15. -P. 259-264.

3. Baikova N.A., Bondaletov V.G., Bondaletova L.I., Nguen V.T. Oxidation of Petroleum Resin based on Dicyclopentadiene Fraction // Procedia Chemistry. - 2015. - № 15. -P. 103-108.

4. Байкова Н.А., Кухленкова Н.О, Бондалетов В.Г. Влияние катализатора на выход продукта реакции ЦПД и γ -метакрилоилпропилтриметоксисилана по реакции Дильса-Альдера // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XVII Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых, - Томск: Изд-во ТПУ, 2016.