

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
Сополимеризация дициклопентадиена с диметилэндикатом и свойства сополимеров

УДК 678.7-095.26-922

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5В	Прокудина Наиля Ильмировна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ляпков Алексей Алексеевич	к.х.н., доцент		

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
Ассистент	Раденков Тимофей Александрович	к.т.н., доцент		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Томск – 2017 г.

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
2ДМ5В	Прокудиной Наиле Ильмировне

Тема работы:

Сополимеризация дициклопентадиена с диметилэндикатом и свойства сополимеров

Утверждена приказом директора (дата, номер)

От 9.03.2016 № 1861/С

Срок сдачи студентом выполненной работы:

14.06.2017

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 – сополимеры на основе дициклопентадиена и диметилиндиката

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <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 Объекты и методы исследования Экспериментальные результаты и их обсуждение Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение Социальная ответственность Заключение по работе</p>
--	---

<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Презентация</p>
--	--------------------

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Аналитический обзор литературы Объекты и методы исследования Экспериментальные результаты и их обсуждение	к.х.н., доцент Ляпков А.А.
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	к.т.н., доцент Криницына З.В.
Социальная ответственность	ассистент Раденков Т.А.
Literature review	ст. преподаватель Рыманова И.Е.

<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>На русском: Литературный обзор</p>	<p>На английском: Literature review</p>

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	<p>1.09.2015 г.</p>
--	----------------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ТОВПМ	Ляпков А.А.	к.х.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5В	Прокудина Наиля Ильмировна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА

«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту

Группа	ФИО
2ДМ5В	Прокудиной Наиле Ильмировичне

Институт	ИПР	Кафедра	ТОВ и ПМ
Уровень образования	Магистрант	Направление/ специальность	Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

<i>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материальных, технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	- Цена реализации; - Капитальные вложения.
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	- Эксплуатационные затраты.
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Налоговый кодекс РФ ФЗ-213 от 24.07.2009 в редакции от 09.03.2016г. №55-ФЗ

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<i>1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	Использование системы показателей, отражающих деятельность предприятия применительно к условиям рыночной экономики, с включением в экономические расчеты платежей и налогов.
<i>2. Разработка устава научно-технического проекта</i>	Методическая рекомендация по оценке эффективности инвестиционных проектов.
<i>3. Планирование процесса управления НИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	- План проекта - Бюджет научного исследования - Организационная структура проекта
<i>4. Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	- Динамические методы экономической оценки инвестиций - Чистая текущая стоимость - Дисконтированный срок окупаемости - Внутренняя ставка доходности - Индекс доходности (рентабельности) инвестиций - Оценка сравнительной эффективности исследования

Перечень Графического Материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Диаграмма Исикавы

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры менеджмента	Креницына З.В..	к.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5В	Прокудина Наиля Ильмировна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ5В	Прокудиной Наиле Ильмировне

Институт	Природных ресурсов	Кафедра	ТОВПМ
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Химическая технология основных продуктов органического и нефтехимического синтеза.

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p><i>1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения) – опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы) – негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу) – чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера) 	<p>Рабочая зона - химическая лаборатория органического синтеза, аудитория оборудованная компьютерами. В рабочей зоне, т.е. в химической лаборатории могут наблюдаться следующие вредные факторы: опасные химические реактивы, повышенный уровень шума, недостаточная освещенность лаборатории и ее отдельных участков.</p> <p>Опасные факторы: возникновение взрывов и пожаров в результате работы с легковоспламеняющимися жидкостями, повышенная температура рабочей поверхности оборудования, поражение электрическим током.</p> <p>Выбросы вредных веществ в атмосферу: серосодержащие соединения, предельные и непредельные углеводороды и т.д.</p>
<p><i>2. Перечень законодательных и нормативных документов по теме</i></p>	<p>Федеральный закон № 426-ФЗ от 28 декабря 2013 года «О специальной оценке условий труда».</p> <p>Федеральный закон №184-ФЗ «О техническом регулировании» от 27 декабря 2002 года.</p> <p>Федеральный закон № 123-ФЗ от 22.07.2008 г (ред. от 10.07 2012г) «Технический регламент о требованиях к пожарной безопасности»</p>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p><i>1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства) 	<p>Наличие вредных веществ (органические и неорганические растворители, концентрированные кислоты и щелочи, токсичные и канцерогенные вещества). Средства защиты коллективные и индивидуальные.</p>
<p><i>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства 	<p>К опасным факторам относят оборудование с повышенной или пониженной температурой поверхности, токоведущие части</p>

<p>защиты;</p> <ul style="list-style-type: none"> – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения) 	<p>электрооборудования, повышенное значение напряжения в электрической цепи, молниезащита (необходимо заземление), возникновение пожара. Используемые средства защиты: перчатки, ухват, спецодежда.</p>
<p>3. Охрана окружающей среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>Селитебная зона должна располагаться с наветренной стороны выше по течению реки. На окружающую среду воздействуют вредные вещества: ароматические соединения, кетоны. Химическое загрязнение водотоков в результате отмывания химических отходов в канализационную сеть. Необходимо осуществлять отдельный сбор и хранение отходов, подвергать их переработке, утилизации или захоронению.</p>
<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС на объекте; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий 	<p>Возможные ЧС: пожар, взрыв, разрушение зданий в результате разрядов атмосферного электричества, ураган, землетрясение. Наиболее актуальная ЧС – возникновение пожара. Для его ликвидации необходимо использовать огнетушитель, песок, асбестовое одеяло.</p>
<p>5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны 	<p>Каждому работающему с химическими веществами выдаются средства индивидуальной защиты. Проводятся инструктажи, обучения. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны: технический перерыв, полная изоляция от производственных источников шума и вибрации.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Раденков Тимофей Александрович			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5В	Прокудина Наиля Ильмировна		

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</i> задачи <i>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>иностранным 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</i> <i>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

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа состоит из 120 страниц, 30 таблиц, 38 рисунков, 37 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: дициклопентадиен, диметилэндикат, полидициклопентадиен, полидиметилэндикат, сополимер, катализатор Ховейды-Граббса II, реакция Дильса – Альдера метатезисная полимеризация с раскрытием цикла, константы сополимеризации, Фурье ИК-спектроскопия, физико-механические свойства.

Объектом исследования являются сополимеры на основе дициклопентадиена и диметилэндиката.

Предметом исследования является сополимеризация дициклопентадиена с диметилэндикатом и свойства сополимеров.

Цель работы – сополимеризация дициклопентадиена с диметилэндикатом и изучение физико-механических свойств полученных сополимеров.

В результате исследования осуществлялось следующее: получение мономера-диметилэндиката, очистка дициклопентадиена, сополимеризация дициклопентадиена с диметилэндикатом, определение физико-механических свойств сополимеров, установление влияния УФ-облучения на физико-механические свойства сополимеров.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: полимеризационная форма, Фурье ИК-спектроскопия. универсальная испытательная машина, маятниковый копр, фрезерный станок, УФ-камера.

Степень внедрения: с возможностью внедрения при дальнейшей разработке.

Использование данного сополимера: авто-, авиа-, строительная и сельскохозяйственная техника, грузовой автотранспорт.

Экономическая эффективность/значимость работы: низкая
себестоимость мономеров ДЦПД, низкие энергозатраты для ПДЦПД-
материалов.

Обозначения и сокращения

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

ДЦПД – дициклопентадиен

ДМЭ - диметилэндикат

ПДЦПД – полидициклопентадиен

ПДМЭ – Полимер смеси экзо,экзо- и эндо,эндо-диметиловых эфиров бицикло[2.2.1.]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (полидиметиловый эфир бицикло[2.2.1.]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты)

РОМР – метатезисная полимеризация с раскрытием цикла

Оглавление

1. Литературный обзор	16
1.1 Метатезисная полимеризация	16
1.1.1 История развития метатезиса.....	16
1.1.2 Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла	17
1.1.3 Катализаторы для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла	21
1.1.4 Мономеры для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла.....	23
1.2 Сополимеризация	25
1.2.1 Общие закономерности сополимеризации	25
1.2.2 Методы определения констант сополимеризации.....	31
1.2.3. Свойства сополимеров	41
1.3 Полидиметилловый эфир норборнен-дикарбоновой кислоты	42
1.4 Полидициклопентадиен	43
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	47
4.1 Предпроектный анализ	47
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	47
4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции	47
ресурсоэффективности и ресурсосбережения	47
4.1.3 Диаграмма Исикавы.....	49
4.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	49
4.1.5 Методы коммерциализации результатов	52
научно-технического исследования.....	52
4.2 Инициация проекта	52
4.2.1 Цели и результат проекта.....	52
4.2.2 Организационная структура проекта	53
4.3 Планирование управления научно-техническим проектом	54
4.3.1 План проекта.....	54
4.3.2 Бюджет научного исследования	56
4.3.3 Организационная структура проекта	62
4.4. Оценка сравнительной эффективности исследования	63

Введение

Дициклопентадиен (ДЦПД) в нашей стране чаще всего рассматривается как отход производства нефтеперерабатывающих предприятий. В то время как за рубежом ДЦПД давно используется в качестве мономера для получения термореактивных материалов, представленных на рынке в основном двумя торговыми марками – Telene и Metton [1]. Дициклопентадиен, вступает в метатезисную полимеризация с раскрытием цикла (ROMP-полимеризация) на катализаторах Ховейды-Граббса первого и второго поколения получается термореактивный пластик с уникальными потребительскими свойствами: высокая прочность, малая плотность, стойкость к химическим реагентам и изменениям температуры [2].

Эти свойства обусловлены бициклической структурой дициклопентадиена (ДЦПД), ненасыщенностью полимерного скелета и сшивкой. Кроме того, дициклопентадиен служит сырьем для получения различных мономеров для ROM-полимеризации. ДЦПД при нагревании распадается на молекулы циклопентадиена, который при взаимодействии с олефинами по реакции Дильса-Альдера образует производные норборнена. Одним из перспективных мономеров, получаемых из ДЦПД, является диметилловый эфир норборнен-дикарбоновой кислоты (ДМЭ) [3]. Диметилловый эфир норборнен-дикарбоновой кислоты, наряду со сравнимыми с ДЦПД физико-механическими показателями, имеет ряд преимуществ, таких как, жидкое агрегатное состояние при нормальных условиях, устойчивость к окислению, высокую конверсию в процессе полимеризации. Таким образом представляло определенный интерес во взаимной модификации свойств как полидиметилэндиката (ПДМЭ), так и полидициклопентадиена (ПДЦПД), путем их сополимеризации.

Актуальность исследования заключается в необходимости улучшения свойств такого востребованного полимера как ПДЦПД.

Целью настоящей работы явилось получение сополимеров на основе ДЦПД и ДМЭ и изучение их физико-механических свойств.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Синтезированы диметилловые эфиры норборнен-дикарбоновой кислоты и проведены физико-химические исследования их структуры;
2. Получены полимеры и сополимеры на основе дициклопентадиена и диметилловых эфиров норборнен-дикарбоновой кислоты с разным соотношением;
3. Исследовано влияние состава мономерной смеси на физико-механические свойства сополимеров.
4. Изучено влияние УФ-облучения на физико-механические свойства сополимеров.

Объектом исследования являются сополимеры дициклопентадиена (ДЦПД) и диметилового эфира норборнен-дикарбоновой кислоты (ДМЭ)

Предметом исследования является определение физико-механических свойств сополимеров ДЦПД и ДМЭ и установление влияния концентрации дициклопентадиена на физико-механические свойства получаемых сополимеров.

Научная и практическая новизна:

1. Впервые проведена сополимеризация ДЦПД с ДМЭ.
2. Впервые изучены физико-механические свойства полученных сополимеров на основе ДЦПД и ДМЭ
3. Впервые изучены физико-механические свойства полученных сополимеров на основе ДЦПД и ДМЭ, при действии на опытные образцы УФ-излучения.

Практическая значимость:

Полученные результаты можно использовать при изготовлении деталей машин и механизмов из полидициклопентадиена, работающих в сложных климатических условиях и под воздействием УФ-облучения.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались 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, 2016г.; на XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л.П. Кулева, г. Томск, 2017 г.

1. Литературный обзор

1.1 Метатезисная полимеризация

1.1.1 История развития метатезиса

Метатезис или диспропорционирование олефинов является одной из наиболее интересных реакций ненасыщенных соединений, в ходе которой происходит разрыв двойных связей и образование новых, что приводит к обмену алкилиденовыми группами. Термин «метатезис» был предложен Кальдероном в 1967 году [4], это слово происходит от греческого – meta (перемена, изменение) и tithemi (место).

Открытие метатезиса дало возможность синтезировать новые типы полимеров, сложные макроциклические молекулы, значительно упростить получение органических веществ, для синтеза которых приходилось проводить многостадийные синтезы [4].

Впервые реакцию метатезиса в 1964 году описали Банкс и Бейли в результате превращения пропилена в этилен и бутены-2 в присутствии гетерогенного катализатора – оксида или карбонила молибдена, нанесенного на окись алюминия [5].

Достаточно долгое время механизм процесса метатезиса вызывал дискуссии [4]. Начиная с 1960-х годов, многие химики пытались объяснить процесс перераспределения двойных связей углерод-углерод, выдвигая самые разнообразные гипотезы по образованию различных циклических переходных комплексов, в процессе перегруппировок или распадов которых проходил метатезис. Истинный механизм метатезиса впервые предложил в 1971 году французский ученый Ив Шовен [6]. По мнению Шовена, ключевая роль принадлежит образующемуся в реакционной системе металлокарбену – соединению, где атом металла связан двойной связью с углеродом: $M=C$. Позже механизм реакции был также изложен в работе Катца [7]. В дальнейшем более поздние работы Шрока [8] четко установили достоверность механизма Шовена, который остается до сих пор в качестве общепринятого (рисунок 1.1).

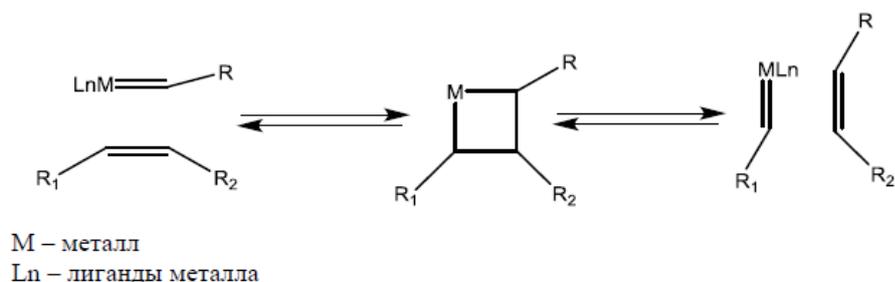


Рисунок 1.1 - Схема механизма Шовена

Ведущими учеными, сыгравшими большую роль в развитии и распространении метода метатезиса в химии стали Шрок и Граббс, своими работами они во многом определили дальнейшие исследования в этой области.

В 2005 году Роберт Граббс, Ричард Шрок и Ив Шовен были удостоены Нобелевской премии в области химии «За вклад в развитие метода метатезиса в органическом синтезе».

1.1.2 Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла

Процесс метатезисной полимеризации с раскрытием цикла – один из видов реакции метатезиса олефинов, в котором циклоалкены полимеризуются с образованием линейных полимеров под действием карбеновых комплексов. В качестве мономеров применяются напряженные циклические системы, такие как норборнен и его производные, которые в результате полимеризации часто приводят к получению стереорегулярных и монодисперсных полимеров и сополимеров [9].

ROMP, как и все реакции метатезиса олефинов, является обратимой реакцией, и именно термодинамические параметры определяют способность циклических олефинов полимеризоваться (уравнение 1.1) [9]:

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{равн}} = \Delta H - T \Delta S \quad (1.1)$$

Движущей силой полимеризации является энтальпийный фактор (ΔH), так как в результате полимеризации циклических алкенов происходит

раскрытие напряженного цикла. При деформации валентного угла в 3-х, 4-х и 8-ми членных кольцах, а также в бициклических мономерях, таких как норборнен, высвобождается энергия, необходимая для протекания полимеризации. Характерная напряженность циклических мономеров определяет сдвиг равновесия в сторону образования линейных полимеров. В связи с сопоставимыми значениями энтальпии и энтропии ($\Delta H - T\Delta S \approx 0$), 5, 6 и 7-ми членные циклические мономеры могут полимеризоваться при определенной температуре, выше которой полимеризация циклических алкенов не осуществляется [10]. Patton и McCarthy показали, что циклогексен может полимеризоваться при температуре 23 °С [10]. Мономеры с большей деформацией кольца (т.е. с более отрицательными значениями ΔH) более склонны подвергаться полимеризации с раскрытием цикла.

Для систем, подверженных метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, существует три основных фактора, которые определяют микроструктуру полимера: цис/транс, тактичность и конфигурация голова к голове, голова к хвосту или хвост к хвосту [11]:

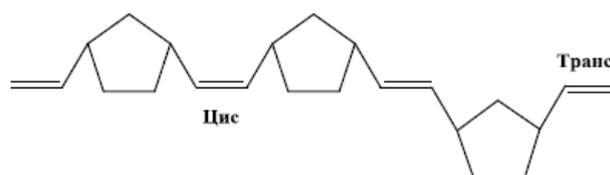


Рисунок 1.2 – Возможные конфигурации звеньев в цепи полимера

Повторяющиеся звенья в главной цепи полимера находятся в цис- и транс- конфигурации. Распределение конфигурации зависит от типа растворителя, мономера, катализатора и концентрации реагирующих веществ.

Так, в работе [11] описано, что на различных молибденовых катализаторах получают полимеры, в одном случае с высоким выходом транс-конфигурации, а в другом, с высоким выходом цис-конфигурации C=C связей в структуре полимерной цепи.

Повторяющиеся звенья в полимерах, таких как норборнен, имеют хиральные центры, и каждое конфигурационное звено цепи полимера является диадой.

Мезо диада наблюдается при хиральности различных двух атомов углерода, соединенных двойной связью, и ряд мезо диад дает изотактический полимер. Рацемическая диада, с другой стороны, наблюдается при хиральности двух одинаковых атомов углерода при двойной связи, и серия рацемических диад дает синдиотактический полимер. Несимметрично замещенные мономеры приводят к образованию форм голова к голове, голова к хвосту или хвост к хвосту.

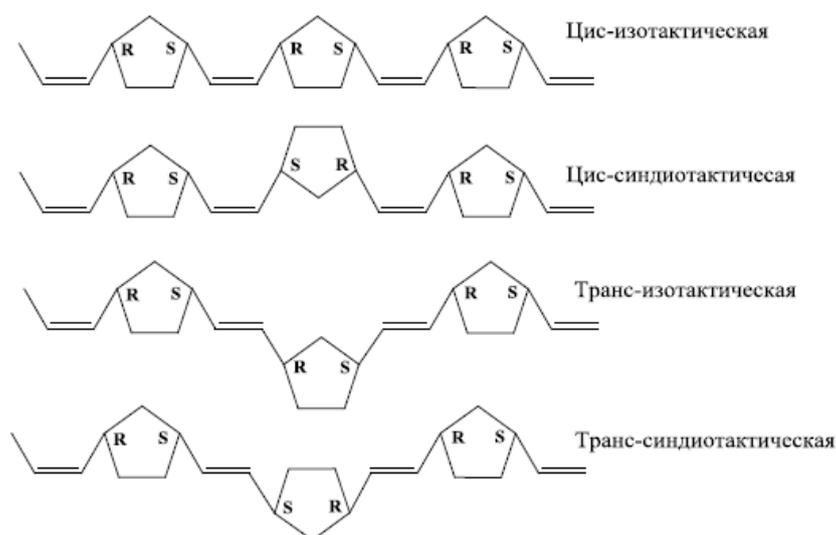


Рисунок 1.3 – Возможные стереоизомерные структуры полимеров

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла в большинстве случаев отвечает критериям живой полимеризации и приводит к образованию полимеров с контролируемой молекулярной массой, сохраняя очень низкую полидисперсность. Термины «живая полимеризация» и «живой полимер» были введены Шварцем после его работы по анионной полимеризации в 1956 году [10,11]. Как указано Шварцем, живая полимеризация протекает без «передачи или обрыва цепи». Живая полимеризация может позволить получение полимеров с узким молекулярно-

массовым распределением, характеризующимся индексом полидисперсности (PDI) образца (уравнение 1.2):

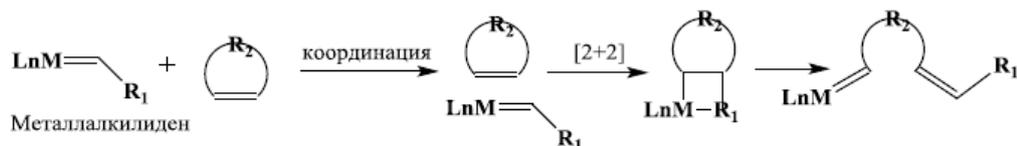
$$PDI = M_w/M_n, \quad (1.2)$$

где M_w – среднemasсовая молекулярная масса, а M_n – среднечисловая молекулярная масса. В живой полимеризации молекулярная масса прямо пропорциональна количеству мономера, превращенного в полимер, так как все концы полимерных цепей эффективно растут с одинаковой скоростью. Если скорость инициирования больше скорости роста цепи, то образуются блок-сополимеры и полимеры с низкой полидисперсностью [11].

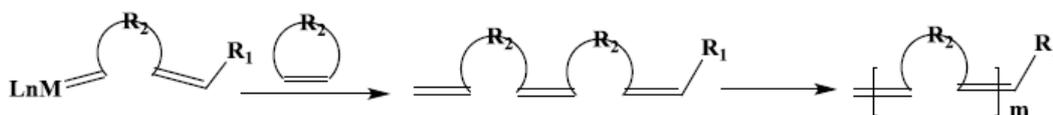
Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла протекает по классическому механизму с отличием во второй стадии – в большинстве случаев она необратима. Процесс полимеризации с раскрытием цикла описывается как процесс полимеризации с ростом цепи, который включает три стадии: инициирование, рост и обрыв цепи (рисунок 1.4) [10].

Процесс инициирования начинается с координации алкилидена переходного металла к циклоалкену. [2+2]-циклоприсоединение приводит к образованию промежуточного металлциклобутана. Эффективное открытие промежуточного комплекса дает новый алкилиден металла, который присоединяет к себе молекулы мономера, сохраняя реакционную способность по отношению к другим молекулам мономера.

ИНИЦИИРОВАНИЕ



РОСТ ЦЕПИ



ОБРЫВ ЦЕПИ

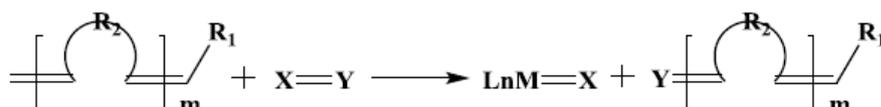


Рисунок 1.4 - Схема процесса полимеризации с ростом цепи

В результате стадия роста цепи состоит из серии аналогичных этапов до конца полимеризации [11]. Завершение полимеризации может быть вызвано израсходованием мономера, либо намеренным обрывом реакции специальными химическими агентами. В ROMP реакция может быть остановлена введением реагента, который может использоваться для селективного удаления комплекса переходного металла с концов полимерной цепи или для введения функциональной группы [9].

1.1.3 Катализаторы для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла

В 90-х годах Широком была представлена первая определенная каталитическая система на основе молибдена, которая успешно применяется в метатезисе олефинов. В отличие от ранее разработанных катализаторов, молибден-алкилиденный комплекс имеет более высокую реакционную способность и ведет более высокому выходу целевого продукта. Однако, катализатор оказался неэффективным для реакционных материалов, содержащих полярные функциональные группы, такие как спирты и карбоновые кислоты. Также данный катализатор высоко чувствителен к

воздуху и влажности, и требует абсолютно сухих условий для проведения реакции у олефинов.

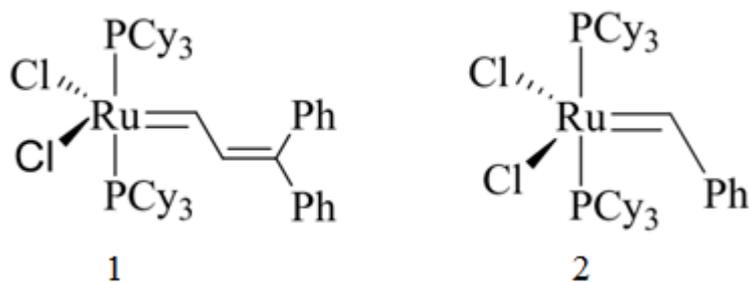


Рисунок 1.5 - Катализаторы на основе рутения: 1 – Первый катализатор полученный Граббсом; 2 – Катализатор Граббса первого поколения

Для снижения чувствительности к влажности, воздуху и функциональным группам Граббс и его коллеги исследуют катализаторы на основе рутения, имеющих степень окисления ниже, чем катализатор Шрока [21,22]. Катализатор Граббса первого типа $[Cl_2Ru(=CH-CH=CPh_2)(PPh_3)_2]$ (рисунок 1.5-1) был разработан в 1992 году, он показал хорошую устойчивость к функциональным группам. Однако, он продемонстрировал ограниченную активность в сравнении с карбеновым комплексом Шрока [20-22]. В 1996 Граббс и сотрудники представили модифицированную форму их раннего катализатора на основе рутения (рисунок 1.5-2), известного как катализатор Граббса 1-го поколения, который не только показал лучшую устойчивость к функциональным группам, но также у него наблюдалась в 20-10,000 раз большая активность, чем у ранней версии рутениевого катализатора (рисунок 1.5-1).

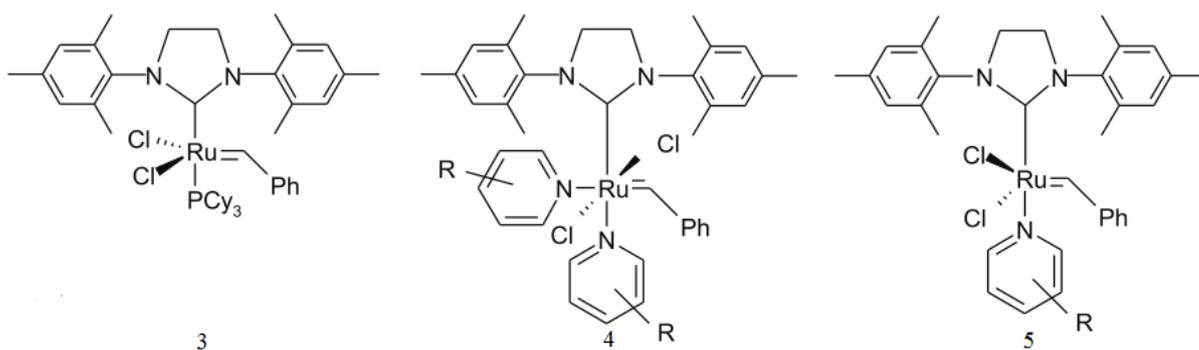


Рисунок 1.6 - Следующие поколения катализаторов на основе рутения

Основываясь на исследованиях N-гетероциклических карбенов Херманна [24], Граббс заменил один из трициклогексил фосфиновых (PCy₃) лигандов на N-гетероциклический лиганд (рисунок 1.6), что дало возможность получить более стабильный рутениевый катализатор. Данный катализатор второго поколения показывал превосходство в отношении его устойчивости к влажности, воздуху и к массе функциональных групп [11, 22, 24, 25].

Открытие комплексов Граббса дало старт поиску других катализаторов метатезиса на основе рутения. Одним из таких катализаторов является катализатор Ховейды (см. рисунок 1.7).

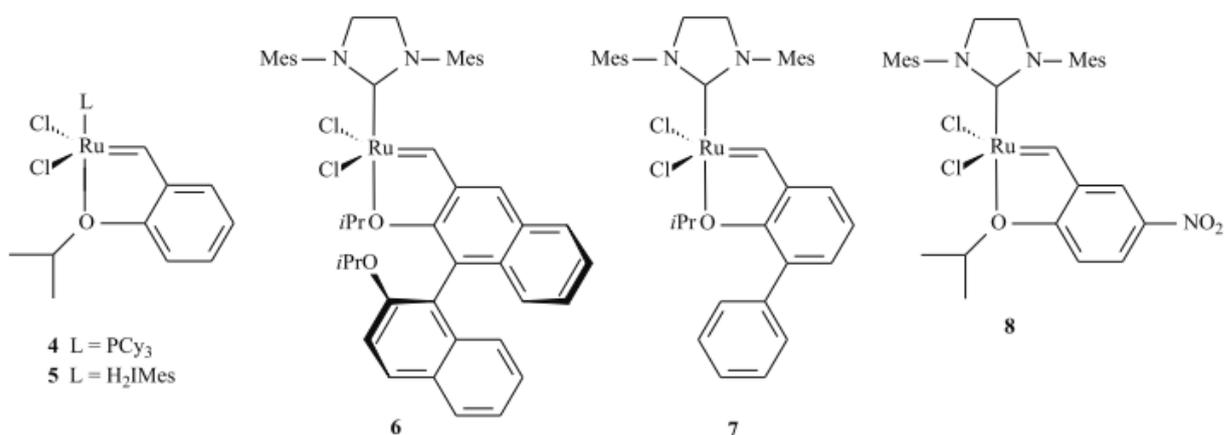


Рисунок 1.7 - Катализаторы Ховейды-Граббса

1.1.4 Мономеры для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла

1.1.4.1 Дициклопентадиен

Дициклопентадиен является побочным продуктом производства этилена и пропилена при высокотемпературном пиролизе нефтяных фракций. Выделяемая из продуктов пиролиза фракция C₅, которая содержит циклопентадиен, нагревается 1-3 часа при 100-130 °C для более полного превращения циклопентадиена в дициклопентадиен. Затем отгоняются

низкокипящие компоненты, и выделяется фракция, содержащая 60-70 % дициклопентадиена. Более чистый продукт (ДЦПД) получают дополнительной перегонкой или через стадии деполимеризации и последствием димеризации. Дициклопентадиен выделяют также из продуктов переработки каменно-угольной смолы. В лабораторных условиях экзо-дициклопентадиен ($T_{пл}$ 19 °С) получают из эндо-дициклопентадиена присоединением бромоводорода по норборненовой связи $C=C$, которая сопровождается перегруппировкой Вагнера-Меервейна, с последствием дегидробромирования. Также дициклопентадиен используется для получения адамантана и его производных, для производства пестицидов, тройных этилен-пропиленовых каучуков, в виде промежуточного продукта при получении гидравлических жидкостей, компонентов парфюмерных композиций, антиоксидантов для резин и модификатора синтетических смол.

1.1.4.2 Функциональные производные норборнена

Циклические олефины, такие как норборнен и его производные могут полимеризоваться различными способами: метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла (ROMP) [13], катионной (в которой часто происходит изомеризация углеродного скелета), радикальной полимеризацией [14] и винильной полимеризацией (аддитивная полимеризация) [15].

Вследствие того, что производные норборнена, содержащие в своей структуре функциональные группы, являются доступными в промышленном объеме и достаточно дешевы, в последнее время интерес к метатезисной полимеризации с раскрытием цикла таких мономеров возрастает [11]. Производные норборнена могут быть синтезированы по реакции Дильса-Альдера между циклопентадиеном и виниловыми соединениями. Особенностью реакции Дильса-Альдера является образование смеси образующихся в процессе изомеров, причем в результате циклоприсоединения преимущественно образуется эндо-изомер [16, 17]. Из многочисленных литературных данных [18, 19] известно, что экзо-изомеры

производных норборнена более реакционно способны в ROMP-полимеризации, чем эндо-изомеры [20]. В связи с этим достаточно много работ посвящено выделению или повышению содержания экзо-изомера в смеси продуктов при синтезе мономера. Так, в работе [19] описан способ получения смеси метиловых эфиров норборненовой кислоты с наибольшим содержанием экзо-изомера.

Полинорборнены или его производные, которые получают метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла (ROMP), обладают высокой термической стабильностью, прозрачностью и используются в оптической промышленности для производства оптических волокон, дисков, линз и дисплеев [1,13].

Одними из самых распространенных заместителей являются простые и сложноэфирные группы. Такие производные полимеризовали не только с классическими системами [20], но также и с алкилиденновыми комплексами [22].

Содержащие кислород мономеры на основе норборнена, такие как 5-норборнен-2-карбоновая кислота, 5-норборнен-2,3-дикарбоновая кислота и их производные, имеют важное значение в качестве промежуточных соединений для получения фармацевтических и биологически активных веществ, а также усовершенствованных полимеров [13,23]. Синтезированные полимеры, имеющие в своей структуре полярные функциональные группы, обладали высокой молекулярной массой. Кроме того, присутствие в кольце норборнена эфирной или ацетильной группы позволило использовать более низкий расход катализатора [22].

1.2 Сополимеризация

1.2.1 Общие закономерности сополимеризации

Сополимеризация – это процесс совместной полимеризации двух или большего числа мономеров, при котором в образовании полимерной цепи принимают участие все исходные мономеры, т.е. макромолекула включает

основные звенья, отвечающие всем исходным мономерам. Количественное соотношение основных звеньев в продукте сополимеризации (сополимере), как правило, не равно количественному соотношению в исходной смеси.

Состав сополимера определяется реакционными способностями мономеров и радикалов или ионов, образующихся при присоединении молекул мономеров к растущим полимерным цепям [29].

Сополимеризация, так же как и полимеризация, может происходить по радикальному или ионному механизмам.

Процессы радикальной сополимеризации имеют большое практическое значение. Например, многие синтетические каучуки получают радикальной сополимеризацией. Сополимеры стирола и дивинилбензола являются основными исходными продуктами для получения различных ионообменных высокомолекулярных материалов. Сополимеры различных непредельных мономеров широко используются в виде пластмасс, волокон, клеев, пленкообразующих материалов [29].

Для сознательного управления процессом сополимеризации необходимо знать относительную активность мономеров по отношению к растущим радикалам, т.е. константы сополимеризации.

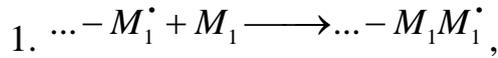
Чаще всего для получения сополимеров используется статистическая радикальная сополимеризация двух мономеров, в результате которой получаются сополимеры с неупорядоченным расположением основных звеньев вдоль полимерной цепи [29]:



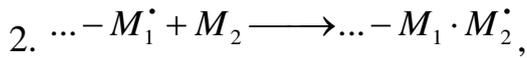
или в общем виде [29]:



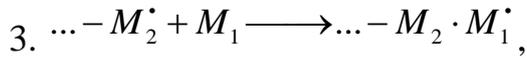
При сополимеризации двух мономеров M_1 и M_2 инициирование цепи и ее обрыв происходит так же, как и при радикальной полимеризации. Рост цепи происходит в результате следующих элементарных реакций [29]:



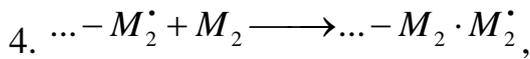
$$\text{скорость реакции } r_{11} = k_{11} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_1];$$



$$\text{скорость реакции } r_{12} = k_{12} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_2];$$



$$\text{скорость реакции } r_{21} = k_{21} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_1];$$



$$\text{скорость реакции } r_{22} = k_{22} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_2].$$

Скорость расходования мономеров M_1 и M_2 в ходе сополимеризации определяется уравнениями [29]:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = r_{11} + r_{21} = k_{11} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_1] + k_{21} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_1]; \quad (1.5)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = r_{12} + r_{22} = k_{12} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_2] + k_{22} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_2]. \quad (1.6)$$

Отношение скоростей расходования мономеров M_1 и M_2 [29]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_1] + k_{21} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_1]}{k_{12} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_2] + k_{22} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_2]}. \quad (1.7)$$

Концентрации полимерных радикалов M_1^\bullet и M_2^\bullet в стационарном состоянии в небольшом интервале времени являются практически постоянными, поэтому скорости их расходования и регенерации в реакции образования сополимеров будут равны друг другу.

Для M_1^\bullet это можно записать так [29]:

$$k_{21} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_2] = k_{12} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_1] \quad (1.8)$$

Реакции $\dots - M_1^\bullet + M_1 = \dots - M_1 \cdot M_1^\bullet$ и $\dots - M_2^\bullet + M_2 = \dots - M_2 \cdot M_2^\bullet$ не оказывают влияние на изменение концентрации полимерных радикалов M_1^\bullet и M_2^\bullet .

Преобразуем уравнение (1.8) относительно отношения $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{12} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_2] + k_{21} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_1]}{k_{12} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_2] + k_{22} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_2]} = \frac{\frac{d[M_1]}{d[M_2]} + 1}{1 + \frac{k_{22} \cdot [M_2]}{k_{21} \cdot [M_1]}} \quad (1.9)$$

Обозначим $\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1$ и $\frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2$, тогда

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 \cdot [M_1] / [M_2] + 1}{1 + r_2 \cdot [M_2] / [M_1]} \quad (1.10)$$

Константы r_1 и r_2 называются относительными активностями или константами сополимеризации. Они показывают отношение констант скоростей реакций присоединения радикала к «своему» и «чужому» мономерам. После арифметических преобразований получаем выражение [29]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \quad (1.11)$$

где $d[M_1]$ и $d[M_2]$ – количества мономеров M_1 и M_2 , расходуемых на образование сополимера. Следовательно, соотношение $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ отвечает молярному соотношению основных звеньев мономеров M_1 и M_2 в сополимере m_1 и m_2 соответственно. Тогда при небольших степенях превращения, когда изменением концентрации мономеров можно пренебречь, примем [29]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} \quad (1.12)$$

Для малых степеней превращения мономеров в сополимер, можно записать:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \quad (1.13)$$

Правая часть уравнения (1.12) выражает соотношение мономеров в сополимере.

На [29]:рисунке 1.8 графически показаны все возможные значения констант сополимеризации, выведенные по уравнению (1.12).

Кривая *a* соответствует положению, когда $r_1 > 1$, а $r_2 < 1$, т.е. реакционная способность мономера M_1 по отношению к M_1^{\cdot} и M_2^{\cdot} выше, чем M_2 . Сополимер обогащен звеньями мономера M_2 . Кривая *г* характеризует противоположное положение. Кривая *в* соответствует случаю, когда реакция между разнородными радикалами и мономерами ($M_2^{\cdot} + M_1$ и $M_1^{\cdot} + M_2$) протекает легче, чем между однородными [29].

Эта кривая пересекает биссектрису прямого угла в точке, соответствующей образованию азеотропной смеси (в точках пересечения кривых *б* и *в* с диагональю составы сополимеров отвечают составам

исходных смесей мономеров). При значениях констант $r_1 \leq 1$ и $r_2 \leq 1$ происходит образование чередующегося сополимера (т.е. сополимера, в котором звенья мономера M_1 чередуются со звеньями мономера M_2 , образуя регулярную структуру). Соплимер обогащен тем компонентом, константа сополимеризации которого выше. Кривая б, симметричная кривой в, показывает, что реакция между однородными радикалами и мономерами ($M_1^{\cdot} + M_1$ и $M_2^{\cdot} + M_2$) протекает легче, чем между разнородными. В этом случае образуется смесь гомополимеров, или блоксополимер [29].

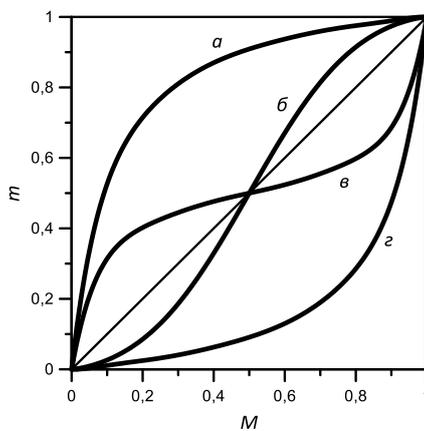


Рисунок 1.8 – Кривые сополимеризации, соответствующие различным значениям констант сополимеризации:

$a - r_1 = 10$ и $r_2 = 0,1$; $б - r_1 = r_2 = 7,4$; $в - r_1 = r_2 = 0,135$; $г - r_1 = 0,1$ и $r_2 = 10$

На практике радикальная сополимеризация наблюдается при условии $r_1 \cdot r_2 \leq 1$ (при ионной сополимеризации обычно $r_1 \cdot r_2 \geq 1$). Соотношения мономеров в исходной смеси и полученном сополимере, исходя из уравнения (1.12), будут равны только в случае $\frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 \cdot [M_2]} = 1$, т. е. когда $r_1 = r_2 = 1$ (другими словами при удовлетворении условий азеотропности) [29].

1.2.2 Методы определения констант сополимеризации

1.2.2.1 Графические методы определения относительных констант совместной полимеризации

Для определения r_1 и r_2 чаще всего используют графический метод в двух модификациях: пересечение прямых и приведение уравнения к линейному виду.

Метод пересечения прямых Майо и Льюиса. Дифференциальное уравнение (1.12) справедливо при всех степенях превращения до тех пор, пока в реакционной системе присутствуют оба мономера.

Интегрирование уравнения (1.12) приводит к выражению состава сополимера следующего вида:

$$r_2 = \frac{\ln \frac{[M_1^0]}{[M_1]} - P \cdot \ln \frac{1 - P \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 - P \cdot \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]}}}{\ln \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]} + \ln \frac{1 - P \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 - P \cdot \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]}}}, \quad (1.14)$$

где $[M_1^0]$ и $[M_2^0]$ – начальные концентрации мономеров; $P = \frac{1-r_1}{1-r_2}$; $[M_1]$ и

$[M_2]$ – концентрации мономеров в момент прекращения реакции (т.е. в момент, когда отбирается проба для анализа).

Сначала значения параметра P выбираются произвольно. Затем методом проб и ошибок величины P подбираются таким образом, чтобы при построении графической зависимости r_1 от r_2 значения последних находились в области пересечения прямых, построенных по результатам нескольких экспериментов (рисунок 1.9). Чем большее число опытов

проведено при различных соотношениях $[M_1]/[M_2]$, тем точнее найденные величины r_1 и r_2 [29].

Значения констант сополимеризации отвечают координатам геометрического центра многоугольника (рисунок 1.9). Одновременно с величинами r_1 и r_2 , оценивается ошибка определения этих констант.

Решая уравнение (1.14) относительно r_2 , можно получить

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left[\frac{m_2}{m_1} \cdot \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot r_1 \right) - 1 \right]. \quad (1.15)$$

Подставляя в это уравнение экспериментальные значения $[M_1]$ и $[M_2]$, m_1 и m_2 , строят прямую в координатах $r_1 - r_2$. Проводят не менее трех опытов при различном соотношении $[M_1]:[M_2]$ и получают систему пересекающихся прямых, аналогично случаю, рассмотренному выше (рисунок 1.9).

Вследствие погрешностей опытов и погрешностей анализов (на основании которых определяют m_1 и m_2) эти прямые, как правило, не пересекаются в одной точке, а в месте их пересечения образуют многоугольник [29].

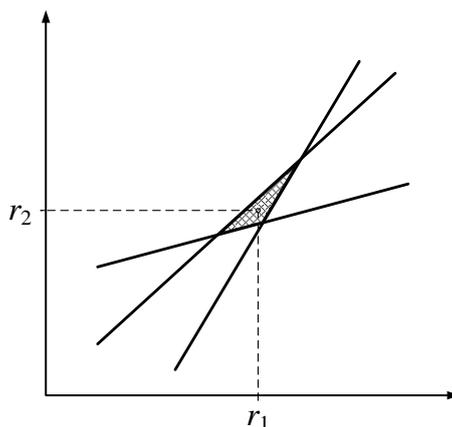


Рисунок 1.9 – Определение относительных констант сополимеризации с помощью графического метода пересечения прямых Майо и Льюиса [29]

Метод Файнемана и Росса. Для определения r_1 и r_2 можно использовать метод линеаризации, предложенный Файнеманом и Россом.

Если уравнение (1.15) записать в виде [29]:

$$\frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} = \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]}, \quad (1.16)$$

а числитель и знаменатель правой части равенства разделить на $[M_1]$,

тогда [29]:

$$\frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} = \frac{r_1 + [M_2]/[M_1]}{1 + r_2 \cdot [M_2]/[M_1]}. \quad (1.17)$$

Обозначив $m_1/m_2 = f$, а $[M_1]/[M_2] = F$, получим [29]:

$$\frac{f}{F} = \frac{r_1 + \frac{1}{F}}{1 + r_2 \cdot \frac{1}{F}}. \quad (1.18)$$

Преобразованием этого равенства получаем [29]:

$$\frac{F}{f} \cdot (f - 1) = \frac{F^2}{f} \cdot r_1 - r_2. \quad (1.19)$$

Это выражение известно как уравнение Файнемана и Росса, графическое решение которого дает одну прямую линию.

С помощью преобразований $E = \frac{F^2}{f}$ и $G = \frac{F}{f} \cdot (f - 1)$ Файнеман и Росс

получили из выражения (1.19) два неэквивалентных соотношения [29]:

$$G = r_1 \cdot E - r_2; \quad (1.20)$$

$$\frac{G}{E} = -r_2 \cdot \frac{1}{E} + r_1 \quad (1.21)$$

К недостаткам этого метода относится то, что значения констант, найденные по несимметричным уравнениям (1.20) и (1.21), отличаются иногда значительно. При решении уравнения (1.20) с большей точностью находится значение r_1 , а при решении уравнения (2.21) – значение r_2 [29].

Если результаты каждого опыта, для которого известны F и f отложить в координатах $\frac{F^2}{f} - \frac{F}{f} \cdot (f-1)$, то тангенс угла наклона прямой, построенной по результатам нескольких опытов, к оси абсцисс будет равен значению r_1 , а на оси ординат прямая отсечет отрезок, равный величине r_2 , взятой с обратным знаком.

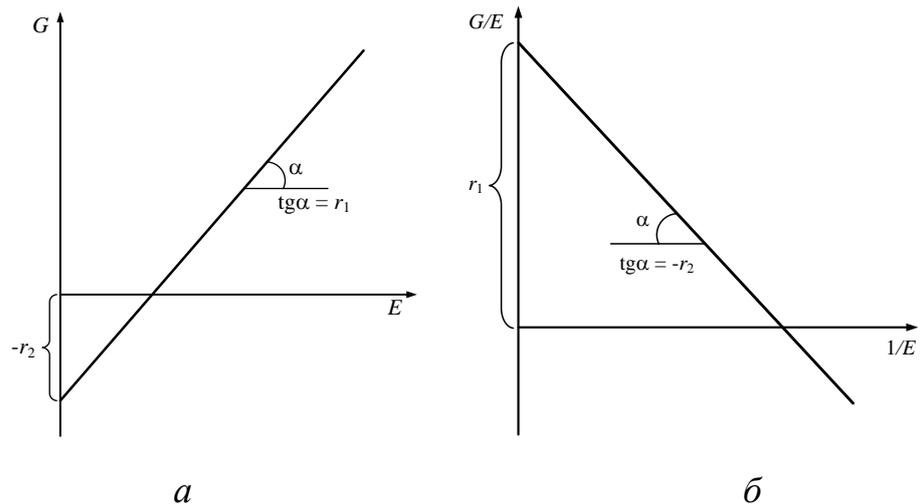


Рисунок 1.10 – Определение r_1 и r_2 методом Файнмана и Росса:

a – по уравнению (1.20); $б$ – по уравнению (1.21) [29]

Гипотетические кривые, построенные по уравнениям (1.20) и (1.21), представлены на рисунке 1.8.

Следует заметить, что метод Майо и Льюиса является более точным по сравнению с методом Файнмана и Росса, поскольку последний базируется на допущении $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2}$, справедливом лишь на невысоких степенях

конверсии [29].

Метод Келена и Тюдеша. Келен и Тюдеш предложили новый способ линеаризации уравнения состава, учитывающий степень разброса экспериментальных данных с помощью фактора α . Уравнение состава приведено ими к виду [29]:

$$\eta = r_1 \cdot \zeta - \frac{r_2}{\alpha} \cdot (1 - \zeta), \quad (1.22)$$

где $\eta = \frac{G}{\alpha + E}$; $\zeta = \frac{E}{\alpha + E}$.

Параметр α находится следующим образом: если E_{\min} и E_{\max} имеют различные знаки, то

$$\alpha = -\frac{E_{\min} + E_{\max}}{2}. \quad (1.23)$$

Если наименьшие и наибольшие значения E имеют одинаковые знаки, то

$$\alpha = \sqrt{E_{\min} \cdot E_{\max}}, \quad (1.24)$$

а E_{\min} и E_{\max} – экстремальные значения величин E в ряду экспериментальных данных.

Зависимость $\eta = f(\zeta)$ представлена на рисунке 1.10. Как видно из рис. 8, зависимость $\eta = f(\zeta)$ имеет вид прямой линии в интервале значений ζ от 0 до 1, и показывает, что система может быть адекватно описана уравнением состава сополимера.

Из наклона зависимости $\eta = f(\zeta)$ по уравнению (1.22) получают прямо значение r_1 (в точке пересечения оси ординат при $\zeta = 1$) и значение r_2/α (в точке пересечения оси ординат при $\zeta = 0$). Значения констант сополимеризации могут быть легко определены либо графически, либо вычислены методом наименьших квадратов [29].

Уравнение (1.22) дает важную информацию о механизме сополимеризации. Имеющиеся в наличии данные о сополимеризации можно отнести к трем случаям [29]:

а) системы, в которых механизм сополимеризации описывается обычным уравнением состава сополимера и для которых оправдано использование двухпараметровой модели. Для таких систем соблюдается прямолинейная зависимость $\eta = f(\zeta)$;

б) системы, в которых полное приближение к основному уравнению состава сополимера невозможно;

в) системы, в которых совсем неоправданно применение уравнения состава сополимера, основанное на двухпараметровой модели.

Для систем б) и в) не соблюдается прямолинейной зависимости $\eta = f(\zeta)$.

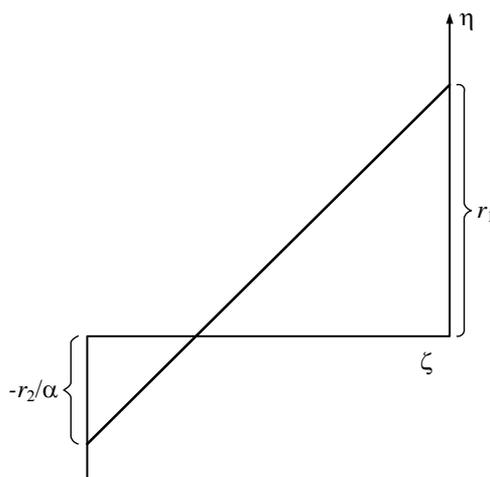


Рисунок 1.11 – Определение относительных констант сополимеризации графическим методом Келена и Тюдеша

Келеном и Тюдешем предложен также вариант способа, позволяющий определять константы сополимеризации при глубоких степенях превращения. В этом случае необходимо вносить поправку на степень конверсии. Если обозначить $Z_1 = \frac{[M_1]}{[M_1]_0}$ и $Z_2 = \frac{[M_2]}{[M_2]_0}$, тогда

$$E = \frac{m_1}{m_2} \cdot \left(\frac{\ln Z_2}{\ln Z_1} \right)^2, \quad G = \left(\frac{m_1}{m_2} - 1 \right) \cdot \left(\frac{\ln Z_2}{\ln Z_1} \right). \quad (1.25)$$

В этом варианте метод Келена и Тюдеша позволяет рассчитывать константы сополимеризации при проведении процесса до 50%-й конверсии.

Метод Джоши. Из уравнений (1.20) и (1.21) можно получить симметричные относительно r_1 и r_2 уравнения путем умножения уравнения (1.20) на величину $\frac{f-1}{\sqrt{F}}$, а уравнения (1.21) на $\frac{F}{\sqrt{f}}$ [29]:

$$\frac{f-1}{\sqrt{F}} = \frac{F}{\sqrt{f}} \cdot r_1 - \frac{\sqrt{f}}{F} \cdot r_2; \quad (1.26)$$

$$\frac{1-f}{\sqrt{f}} = \frac{\sqrt{f}}{F} \cdot r_1 - \frac{F}{\sqrt{f}} \cdot r_2. \quad (1.27)$$

Как видно, полученные уравнения представляют одно и то же выражение, которое, используя обозначения, введенные *Езриелевым, Брохиной и Роскиным* можно записать:

$$\sqrt{k \cdot x} - \frac{1}{\sqrt{k \cdot x}} = r_1 \cdot \sqrt{\frac{x}{k}} - r_2 \cdot \sqrt{\frac{k}{x}}, \quad (1.28)$$

где $k = \frac{m_1 \cdot M_2}{m_2 \cdot M_1}$ и $x = \frac{M_1}{M_2}$.

В отличие от уравнений (1.20) и (1.21) эта зависимость симметрична относительно r_1 и r_2 и при перемене местами индексов 1 и 2 уравнение сохраняет тот же вид. Этот метод позволяет определять константы сополимеризации при более высоких конверсиях – до 20 % [29].

1.2.2.2 Аналитические методы определения относительных констант совместной полимеризации

Для бинарного уравнения состава полимера (1.13) можно найти аналитическое решение. Если бы не было экспериментальных ошибок, то все линии на графике $r_1 - r_2$ (рисунок 1.8) пересекались бы в одной точке. Однако на практике создается условие, при котором координаты точки пересечения будут такими, что квадраты ее удаления по перпендикуляру от всех экспериментальных линий будут минимальными.

Таким образом, если экспериментальную линию представить уравнением

$$r_2 = E \cdot r_1 + G, \quad (1.29)$$

где $E = \frac{F^2}{f}$; $G = \frac{F}{f} \cdot (f - 1)$; $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ и $f = \frac{m_1}{m_2}$, то удаление δ по

перпендикуляру точки (r_1, r_2) от линии может быть представлено выражением [29]:

$$\delta^2 = \frac{(r_2 - E \cdot r_1 - G)^2}{1 + E^2}. \quad (1.30)$$

Для i -й линии $r_2 = E_i \cdot r_1 + G_i$, где i – номер эксперимента ($i = 1, 2, \dots, n$), имеем [29]:

$$\sum_{i=1}^n (\delta)^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(r_2 - E_i \cdot r_1 - G_i)^2}{1 + E_i^2}. \quad (1.31)$$

Дифференцируя $\sum_{i=1}^n (\delta)^2$ по r_1 и r_2 и приравнивая дифференциалы из условия минимума $\sum_{i=1}^n (\delta)^2$, получаем следующие выражения [29]:

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n (\delta)^2}{\partial r_1} = \sum_{i=1}^n \frac{-2 \cdot (r_2 - E_i \cdot r_1 - G_i) \cdot E_i}{1 + E_i^2} = 0 ; \quad (1.32)$$

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n (\delta)^2}{\partial r_2} = \sum_{i=1}^n \frac{-2 \cdot (r_2 - E_i \cdot r_1 - G_i)}{1 + E_i^2} = 0 . \quad (1.33)$$

Следовательно:

$$r_2 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} - r_1 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{1 + E_i^2} - \sum_{i=1}^n \frac{G_i \cdot E_i}{1 + E_i^2} = 0 ; \quad (1.34)$$

$$r_2 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{1 + E_i^2} - r_1 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} - \sum_{i=1}^n \frac{G_i}{1 + E_i^2} = 0 . \quad (1.35)$$

Далее эти уравнения решают относительно r_1 и r_2 :

$$r_1 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{1 + E_i^2} - \sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{1 + E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{1 + E_i^2}}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} \right)^2 - \sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{1 + E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{1 + E_i^2}} ; \quad (1.36)$$

$$r_2 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{G_i \cdot E_i}{1 + E_i^2} - \sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{1 + E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{G_i}{1 + E_i^2}}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} \right)^2 - \sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{1 + E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{1 + E_i^2}} . \quad (1.37)$$

Кроме того, константы сополимеризации можно определить с использованием метода наименьших квадратов по уравнениям [29]:

$$r_1 = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n E_i \cdot G_i - \sum_{i=1}^n E_i \cdot \sum_{i=1}^n G_i}{\left(\sum_{i=1}^n E_i \right)^2 - n \cdot \sum_{i=1}^n E_i^2} ; \quad (1.38)$$

$$r_2 = \frac{\sum_{i=1}^n E_i \cdot \sum_{i=1}^n E_i \cdot G_i - \sum_{i=1}^n E_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n G_i}{\left(\sum_{i=1}^n E_i \right)^2 - n \cdot \sum_{i=1}^n E_i^2} . \quad (1.39)$$

Полученное выше уравнение (1.28) также удобно для вычисления r_1 и r_2 с использованием метода наименьших квадратов, при котором получают следующие выражения [29]:

$$r_1 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{k_i}{x_i} \cdot \sum_{i=1}^n \left(x_i - \frac{1}{k_i} \right) + n \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{x_i} - k_i \right)}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{k_i} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{k_i}{x_i} - n^2} ; \quad (1.40)$$

$$r_2 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{k_i} \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{x_i} - k_i \right) + n \cdot \sum_{i=1}^n \left(x_i - \frac{1}{k_i} \right)}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{k_i} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{k_i}{x_i} - n^2} , \quad (1.41)$$

где x_i и k_i – величины x и k , относящиеся к i -му эксперименту; n – число экспериментов.

Обработку экспериментальных данных методом наименьших квадратов обычно проводят с использованием ЭВМ.

1.2.3. Свойства сополимеров

Введение в основную цепь полимера звеньев, отличающихся по составу и строению, изменяет физические свойства полимера. Если новое основное звено содержит неполярные группы большого объема, то это обычно приводит к понижению температур стеклования и текучести, к уменьшению прочности при растяжении и увеличению разрывных удлинений, часто повышается прочность к ударным нагрузкам.

Сополимеры обычно обладают лучшей растворимостью, чем гомополимеры, что представляет практический интерес (например, при получении волокон, пленок и покрытий). Введение в полимер звеньев кислотного или основного характера улучшает сродство полимера к основным или кислотным красителям. Введение в полимер звеньев с сильно полярными группами (например, основных звеньев акрилонитрила в полибутадиен) заметно уменьшает способность полимера набухать в неполярных углеводородах. Введение полярных групп в полимер используют для улучшения адгезии полимера к подложке [29].

В случае упорядоченных (кристаллических) полимеров введение новых звеньев нарушает упорядоченность (если геометрические размеры основных звеньев сильно различаются). Если различия в геометрических размерах основных звеньев нет или они малы, то упорядоченность сохраняется.

Возможности сополимеризации очень широки, т.к. при сополимеризации можно варьировать не только химическое строение, но и их соотношение, а также условия сополимеризации, благодаря чему можно получать сополимеры с линейной цепью и сшитой структуры, с нерегулярным чередованием звеньев (статистические) и упорядоченным (блоксополимеры). Возможна также привитая сополимеризация. Процессы

сополимеризации могут протекать по радикальному (чаще) и ионному механизмам [29].

Активность мономеров при ионной сополимеризации резко отличается от их активности при свободнорадикальной сополимеризации. Если при радикальной сополимеризации $r_1 \cdot r_2 \leq 1$, то при ионной сополимеризации обычно $r_1 \cdot r_2 \geq 1$ [29].

Труднее подобрать пары мономеров, которые бы хорошо реагировали друг с другом при ионной сополимеризации из-за большого различия в их активности. Этим объясняется меньшее применение ионной сополимеризации в промышленности.

1.3 Полидиметилвый эфир норборнен-дикарбоновой кислоты

Диметилвые эфиры норборнен-дикарбоновой кислоты служат привлекательным сырьем для получения полимеров различного назначения. Синтез ДМЭ не требует дорогостоящего сырья и прост в аппаратурном оформлении. Диметилвые эфиры норборнен-дикарбоновой кислоты получают по реакции Дильса-Альдера, представленной на рисунке 1.12, сырьем для которой служит диметилмалеат и дициклопентадиен.

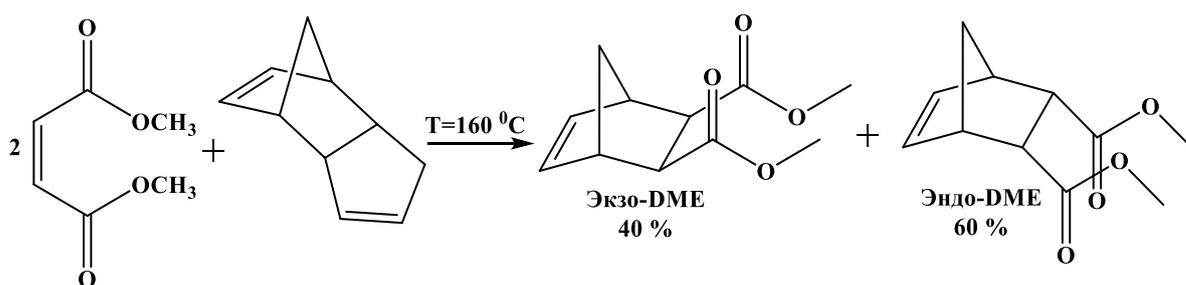


Рисунок 1.12 – Получение диметилвых эфиров норборнен-дикарбоновой кислоты по реакции Дильса-Альдера.

В результате реакции образуется смесь экзо- и эндо-изомеров с содержанием 40 и 60 % соответственно [27]. Полимер из данной смеси

мономеров (ПДМЭ) представляет собой линейный полимер, имеющий нерегулярное строение (рисунок 1.13).

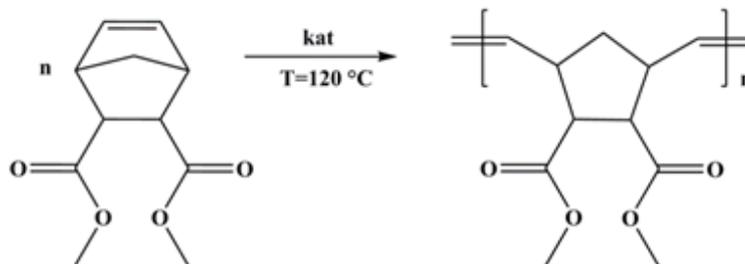


Рисунок 1.13 - Схема получения ПДМЭ из ДМЭ.

Степень конверсии мономера в полимер достаточно высока и составляет не менее 98 %. Кроме того, ПДМЭ обладает высокой молекулярной массой (более $4.5 \cdot 10^6$ г/моль) и унимодальным молекулярно-массовым распределением ($PDI=1.1$), но полностью растворим в полярных растворителях, что может ограничить его практическое применение.

В таблице 1.1 представлены физико-механические свойства полидиметилового эфира норборнен-дикарбоновой кислоты.

Таблица 1.1 - Физико-механические свойства полидиметилового эфира норборнен-дикарбоновой кислоты.

Показатели	ПДМЭ
$E_{изг}$ – модуль упругости при изгибе, МПа	1620±83
$E_{раст}$ – модуль упругости при растяжении, МПа	1524±5
$\sigma_{рт}$ – предел текучести при растяжении, МПа	44,0±0,4
ϵ_{pp} – относительное удлинение при разрыве, %	90±19
σ_{pp} – прочность при разрыве, МПа	28±1
KCV – ударная вязкость по Изоду с надрезом, КДж/м ²	5,5±0,2
Tg – температура стеклования, °С	100

1.4 Полидициклопентадиен

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) – перспективный материал, заменяющий металл, стеклопластик и ряд других полимеров в силу своих уникальных свойств. ПДЦПД имеет низкую плотность (1,03 г/см³), высокую ударопрочность, сохраняемую при низких температурах (–60 °С), высокую

химическую и термическую стабильность в широком диапазоне рабочих температур и высокую устойчивость к воздействию агрессивных сред, стойкость к ультрафиолету, воде, бензо-, маслостойкость. Ударопрочность позволяет применять ПДЦПД для производства панелей и деталей кузовов машин. За последние 20 лет ПДЦПД применялся в основном для производства бамперов, капотов двигателей и крыльев строительной техники, тракторов и автобусов. Другие известные сферы применения ПДЦПД – это производство тары для транспортировки, лопасти небольших ветроэнергетических установок, пункты для связи при чрезвычайной ситуации на шоссе и системы очистки воды. Легкая обработка материала, склеивание и окрашивание.

Такой полимерный материал, как ПДЦПД, получают в результате протекания реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла из мономера эндо-дициклопентадиена. После раскрытия, напряженного норборннового кольца, получается линейный полимер, двойная связь в циклопентеновом кольце еще присутствует (схема а). Эта двойная связь в определенных условиях участвует в реакции полимеризации, после чего получают сшитый термореактивный полимерный материал. (рисунок 1.14).

В промышленности обычно осуществляется второй вариант процесса.

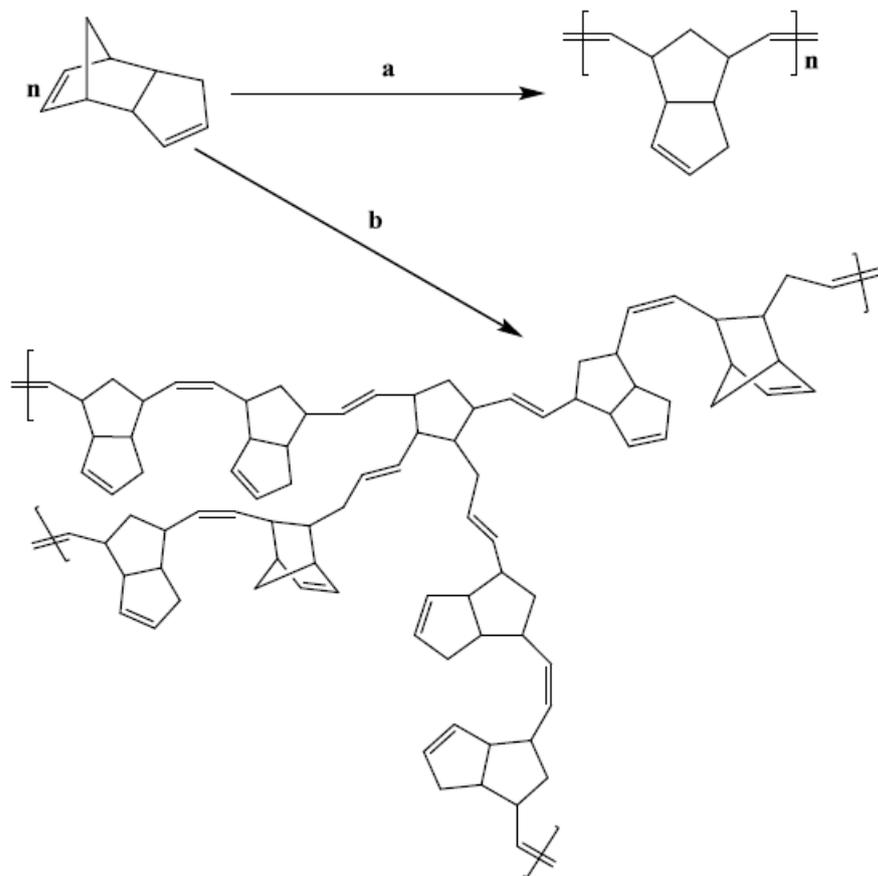


Рисунок 1.14 - Схема образования линейного ПДЦПД (а) и сшитого ПДЦПД (b).

В таблице 1.2 представлены физико-механические свойства полидициклопентадиена.

Таблица 1.2 - Физико-механические свойства полидициклопентадиена.

Показатели	ПДЦПД
$E_{изг}$ – модуль упругости при изгибе, МПа	1850±55
$E_{раст}$ – модуль упругости при растяжении, МПа	1782±32
$\sigma_{рт}$ – предел текучести при растяжении, МПа	45,0±0,6
ϵ_{pp} – относительное удлинение при разрыве, %	2,5±0,2
σ_{pp} – прочность при разрыве, МПа	36±1
KCV – ударная вязкость по Изоду с надрезом, КДж/м ²	5,0±0,3
Tg – температура стеклования, °С	140

Ранее [27] была изучена относительная реакционная способность различных изомерных 2,3-дикарбоалкокси-5-норборненов (ДМЭ) в реакциях полимеризации и сополимеризации. Было найдено, что наиболее активным

изомером является экзо,экзо-2,3-дикарбометокси-5-норборнен. Однако в следствие линейной структуры получаемых полимеров и сополимеров, последние уступают по физико-механическим показателям полидициклопентадиену (ПДЦПД). В то же время наличие кислород-содержащих функциональных групп в составе этих сополимеров придает им отличную прозрачность и большую химическую стойкость по сравнению с ПДЦПД [27]. Таким образом представляло определенный интерес во взаимной модификации свойств как ПДМЭ, так ПДЦПД, путем сополимеризации ДМЭ и ДЦПД.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Полидициклопентадиен служит конструкционным материалом для сельскохозяйственной, промышленной и строительной техники. Это подразумевает эксплуатацию деталей из ПДЦПД на открытом воздухе, что приводит к атмосферному старению материалов и сокращению сроков их эксплуатации. Создание сополимера на основе ДЦПД и ДМЭ позволит воспрепятствовать атмосферному давлению, увеличив тем самым срок эксплуатации деталей. Кроме того, при полимеризации ДМЭ требуется меньше энергетических затрат и полимер на его основе практически не имеет усадки.

Потенциальными потребителями полученного соединения являются производители бамперов, щитков для строительной и сельскохозяйственной техники.

4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

В таблице 4.1 приведена оценка конкурентов, где Ф – разрабатываемый проект, к1 – состав ПДЦПД на основе вольфрамового катализатора, к2 – состав ПДЦПД на основе молибденового катализатора.

Таблица 4.1 – 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. Ударная вязкость	0,15	5	4	3	0,75	0,6	0,45

2. Прочность при изгибе	0,10	4	4	3	0,4	0,4	0,3
3. Температура максимума стеклования	0,10	4	4	5	0,4	0,4	0,5
4. Относительного удлинение при разрыве	0,15	3	5	4	0,45	0,75	0,6
5. Модуль упругости при изгибе	0,15	5	4	5	0,75	0,6	0,75
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,05	5	4	4	0,25	0,2	0,2
2. Уровень проникновения на рынок	0,05	4	5	4	0,2	0,25	0,2
3. Цена	0,15	3	3	5	0,45	0,45	0,75
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,10	5	3	2	0,5	0,3	0,2
Итого	1	38	36	35	4,15	3,7	3,95

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:

$$K = \sum V_i \cdot B_i, \quad (4.1)$$

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 составом ПДЦПД на основе вольфрамового катализатора, так и с составом ПДЦПД на основе молибденового катализатора, так как у данной разработки более высокие технические критерии.

На данный момент в России нет предприятий, которые бы в полной мере занимались производством ПДЦПД, поэтому в результате реализации данного проекта на российском рынке появится качественный полимер, который до этого можно было купить только за рубежом.

4.1.3 Диаграмма Исикавы

Инструментальным средством для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления является диаграмма причины-следствия Исикавы (рисунок 4.1).

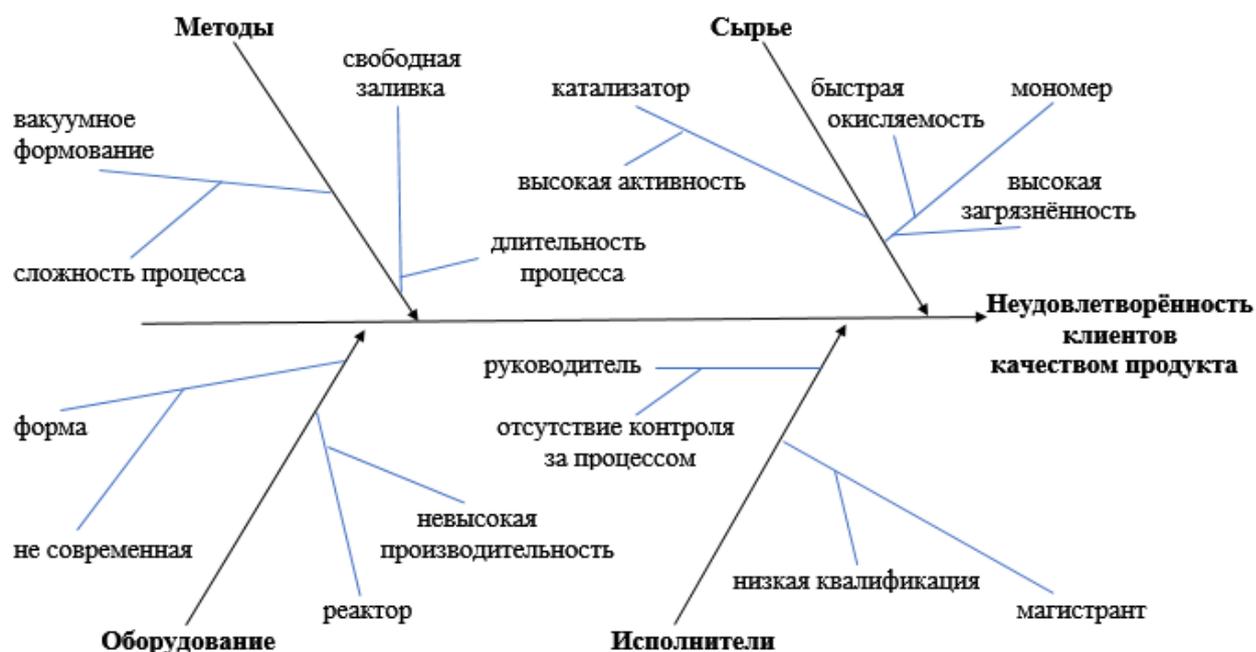


Рисунок 4.1 – Причинно-следственная диаграмма

4.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации

В таблице 4.2 представлена оценка степени готовности научного проекта к коммерциализации.

Таблица 4.2 – Оценка 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	4	4

	задела		
.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	4
.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	3
.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4
.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	2
.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	3
.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	2
.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	2	2
0.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	2	2
1.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
2.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	1
3.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	1
4.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	2
5.	Проработан механизм реализации научного проекта	3	2
	ИТОГО БАЛЛОВ	44	37

При проведении анализа по таблице 4.2, 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:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (4.2)$$

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.

Вывод: Перспективность разработки выше среднего, требуется исправить слабо проработанные вопросы и улучшить показатель выхода на рынок разработки. Следовательно, для дальнейшего развития проекта и подготовки его к коммерциализации необходимо провести детальное маркетинговое исследование рынков сбыта и разработать бизнес-план, определить стратегию и пути продвижения научной разработки на рынок. В будущем также необходимо рассмотреть возможность международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок. Так как уровень компетенций разработчиков в сфере коммерциализации не является достаточным, поэтому в дальнейшем потребуются привлечение дополнительных специалистов в команду проекта.

Необходимо также сосредоточить свое внимание на вопросах финансирования научной разработки при ее коммерциализации, рассмотреть возможности использования услуг инфраструктуры поддержки и получения

льгот.

4.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

В качестве метода коммерциализации выбирается торговля патентными лицензиями. При передаче третьим лицам права использования объектов интеллектуальной собственности на лицензионной основе, будут получены средства для продолжения дальнейших научных исследований. Выбор данного метода коммерциализации будет способствовать успешному продвижению разработки на той стадии, на которой находится научный проект.

4.2 Инициация проекта

4.2.1 Цели и результат проекта

В таблице 4.3 представлены заинтересованные лица проекта.

Таблица 4.3 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
НИ ТПУ	Совместные разработки в данной сфере
Разработчик проекта	Разработка новой технологии получения материала
Производители спецтехники	Материальные выгоды вследствие использования новой технологии, позволяющей увеличить сроки эксплуатации спецтехники и получить конкурентное преимущество

В таблице 4.4 представлены цели и результат проекта. Целью проекта являлась разработка нового солимера на основе ДЦПД и ДМЭ и внедрение полученного продукта на рынок наружных панелей корпуса спецтехники. Данный материал благодаря комплексу привлекательных для потребителя свойств способен занять свою нишу, а также успешно конкурировать с другими производителями аналогичных конструкционных материалов.

Таблица 4.4– Цели и результат проекта

Цели проекта:	Нахождение оптимального соотношения мономеров ДЦПД и ДМЭ для получения сополимера с наиболее лучшими физико-механическими свойствами
Ожидаемые результаты проекта:	Разработка технологии получения сополимера на основе ДЦПД и ДМЭ
Критерии приемки результата проекта:	Результаты испытаний, подтверждающие эффективность данной технологии
Требования к результату проекта:	Требование:
	Разработка технологии получения сополимера на основе ДЦПД и ДМЭ
	Проведение физико-механических испытаний и испытаний,
	Подбор оптимальной концентрации ДЦПД и ДМЭ
	Проведение испытания в «полевых условиях»

4.2.2 Организационная структура проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать, и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта. Эта информация представлена в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
1	Ляпков А.А, ТПУ, каф. ТОВПМ, доцент, к.х.н.	Руководитель проекта	Реализация проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координация деятельности участников проекта.	80
2	Раденков Т.А., ТПУ, каф. ЭБЖ, ассистент	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению раздела «Социальная ответственность»	3

3	Криницына З.В., каф. МЕН, к.т.н.	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	3
5	Рыманова И.Е., ТПУ, каф. ИЯПР, ст. преп.	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению английской части	3
6	Прокудина Н.И., ТПУ, каф. ТОВПМ, магистрант	Исполнитель по проекту	Получение сополимера на основе ДЦПД и ДМЭ и изучение его физико-механических свойств	565
ИТОГО:				654

В таблице 4.6 представлены все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта.

Таблица 4.6 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	-
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ
3.2. Сроки проекта:	10.01.17-31.05.17
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	10.01.17
3.2.2. Дата завершения проекта	31.05.17

4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

4.3.1 План проекта

В рамках планирования научного проекта был построен календарный и сетевой графики проекта. Линейный график представлен в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Календарный план проекта

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
----------	----------------------	-------------------------	----------------------------	-------------------

Изучение литературы, составление литературного обзора	36	10.01	28.02	Прокудина Н.И.
Проведение физ-мех испытаний	30	03.03	28.03	Прокудина Н.И.
Обсуждение полученных результатов	10	31.03	11.04	Прокудина Н.И., Ляпков А.А.
Оформление выводов	13	14.04	30.05	Прокудина Н.И., Ляпков А.А.
Оформление пояснительной записки	19	5.05	31.05	Прокудина Н.И.
И т о г о:	108 13	10.01	31.05	Прокудина Н.И. Ляпков А.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 4.8).

Таблица 4.8 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исполнители	Т _к , кал,дн.	Продолжительность выполнения работ														
			январь		февраль			март			апрель			май			
			2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Изучение литературы, составление литературного обзора	Магистрант	36	■														
Проведение физ-мех испытаний	Магистрант	30						■									
Обсуждение полученных результатов	Магистрант, руководитель	10									■						
Оформление выводов	Магистрант, руководитель	13										■					
Оформление пояснительной записки	Магистрант	19												■			

4.3.2 Бюджет научного исследования

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

В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – 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, металлический натрий	Круглодонная колба, прямой холодильник, колба коническая, переходники, термометр, штатив с лапками, плитка с магнитной мешалкой, вакуумный насос.

Получение ДМЭ	Диметилмалеат, ДЦПД очищенный	Роторный испаритель
Полимеризация ДЦПД	Очищенный ДЦПД+ДМЭ, катализатор Граббса II поколения	Полимеризационная форма
Изготовление образцов	Полимерная пластина	Фрезерный станок
Определение физико-механических характеристик образцов	Образцы из полимерной пластины	Универсальная испытательная машина, маятниковый копр

В таблице 4.10 перечислены 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 4.10 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Единицы измерения	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
1	2	3	4	5
ДЦПД	Мл	5000	0,3	2500
ДММ	Мл	5000	0,2	1000
Толуол	Мл	4	1	4
Металлический натрий	Г	1,5	35	52
Катализатор Граббса-2	Мг	27	40	1200
Ацетон	Мл	200	0,5	100
Всего за материалы				4856
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				194,24
Итого по статье C_m				5050,24

4.3.2.2 Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В таблице 4.11 представлен расчет затрат по статье Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ.

Таблица 4.11 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования с НДС, тыс.руб.	Общая стоимость оборудования, тыс.руб.
1.	Форма	1	3	3
2.	Реактор	2	15	30

4.3.2.3 Расчет основной заработной платы

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

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (4.3)$$

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

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

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

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (4.4)$$

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

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

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (4.5)$$

где Z_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, рабочего времени (таблица 4.12).

Таблица 4.12 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистр
Календарное число дней	144	144
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	20	20
- праздничные дни	7	7
Потери рабочего времени		
- отпуск	-	-
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	117	117

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_M = Z_6 \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (4.6)$$

где Z_6 – 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 $Z_б$ 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 4.13.

Таблица 4.13 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_б$, руб.	k_p	$Z_м$, руб	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб.дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	23264,86	1,3	26289,29	2516,58	13	14605,16
Магистрант	3000	1,3	3900	166,66	108	18000

4.3.2.4 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

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

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн}, \quad (4.7)$$

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

$k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

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

В таблице 4.14 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.14 – Заработная плата исполнителей НИИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата	14605,16	18000
Дополнительная зарплата	2190,77	-
Итого по статье $C_{зп}$	16795,99	18000

4.3.2.5 Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (4.8)$$

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

$$C_{\text{внеб}} = 0,302 \cdot 16795,99 = 5072,37$$

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составлена калькуляция плановой себестоимости НИР, результаты приведены в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Группировка затрат по статьям

	Руководитель	Магистрант
Зарплата, руб.	16795,99	18000
Отчисления на социальные нужды, руб	5072,37	-

4.3.2.6 Накладные расходы

Накладные расходы рассчитываются по формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (4.9)$$

где $k_{\text{накл}} = 11\%$ коэффициент накладных расходов.

В таблице 4.16 представлены накладные расходы.

Таблица 4.16 – Накладные расходы

	Руководитель	Магистрант
Зарплата, руб.	16795,99	18000
Накладные расходы, руб	1847,56	1980

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составлена калькуляция плановой себестоимости НИР, результаты приведены в таблице 4.17.

Таблица 4.17 - 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.	Итого плановая себестоимость, руб.
38050,24	32605,16	2190,77	5072,37	69918,54

4.3.3 Организационная структура проекта

В таблице 4.18 представлен выбор организационной структуры научного проекта.

Таблица 4.18 – Выбор организационной структуры научного проекта

Критерии выбора	Функциональная	Матричная	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Низкая	Высокая	Высокая
Технология проекта	Стандартная	Сложная	Новая
Сложность проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Высокая	Средняя	Низкая

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:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{ri}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (4.10)$$

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 размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

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

$$I_{ri} = \sum a_i \cdot b_i \quad (4.11)$$

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 – бальная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в таблице 4.19.

Таблица 4.19 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Ударная вязкость	0,1	5	4	3
2. Прочность при изгибе	0,15	4	3	4
3. Температура максимума стеклования	0,15	5	4	3
4. Относительного удлинения при разрыве	0,20	5	4	2
5. Модуль упругости при изгибе	0,25	5	5	5
6. Модуль упругости при растяжении	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:

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

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}):

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр.}^p}{I_{финр.}^a}, \quad (4.12)$$

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

Таблица 4.20 - 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

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.