

Установлено, что константа скорости реакции образования циклогексилформиата при алкоголизе муравьино-валерианового ангидрида более чем на порядок выше константы скорости реакции образования циклогексилвалерата.

В опытах взаимодействия окисленного этилбензола с уксусным ангидридом в присутствии муравьиной кислоты также было установлено, что скорость образования 1-фенилэтилформиата при алкоголизе муравьино-уксусного ангидрида при 70 °С примерно в 18 раз выше скорости образования 1-фенилэтилацетата.

Показано, что скорость накопления формиатов по реакции типа 1 более чем в десять тысяч раз выше по сравнению со скоростью их образования по реакции типа 2. Таким образом, значимость реакции этерификации в образовании эфиров муравьиной кислоты очень мала. При этом даже самая сильная из незамещенных алифатических карбоновых кислот – муравьиная – не влияет на скорость реакции этерификации.

Предполагается, что полученные температурные зависимости констант скорости реакций алкоголиза смешанных ангидридов муравьиной кислоты и реакций этерификации окажутся полезными при моделировании процессов образования формиатов в различных промышленных процессах, протекающих с участием муравьиной кислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Perkel A. L., Buneeva E. I., Voronina S. G. // Oxid. Commun. 2000. V. 23, N 1. P. 12–28.
2. Котельникова Т. С., Ревков О. А., Воронина С. Г., Перкель А. Л. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. Вып. 3. С. 472–478.
3. Котельникова Т. С., Ревков О. А., Воронина С. Г., Перкель А. Л. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. Вып. 2. С. 293–300.

УДК 6.095.262-911.3

Н.С. Николаева, Л.П. Иванова, А.И. Касимова,  
А.Г. Файзрахманова, магистранты;  
Н. А. Охотина, проф., канд. техн. наук  
(КНИТУ, г. Казань)

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ НА ГАЗОФАЗНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ БУТАДИЕНА-1,3**

Натрийбутадиеновый каучук СКБ представляет собой полимер нерегулярного строения со смешанным типом присоединения звеньев-

1,2 и 1,4-цис [1, 2], а его вулканизаты имеют низкие прочностные показатели, но обладают очень высокой эластичностью и рядом других специфических ценных свойств: газонепроницаемостью, морозостойкостью. Поэтому каучук используют для изготовления резинотехнических, асбестотехнических изделий, абразивов, губчатых резин и уплотнителей, используемых как для гражданских, так и оборонных целей.

Каучук СКБ производится в небольших объемах методом бесстержневой газофазной полимеризации бутадиена-1,3 в ОАО «КЗСК» и является уникальным, поскольку все другие каучуки производят растворной или эмульсионной полимеризацией. Для газофазной полимеризации используется предварительно осушенная твердой щелочью бутадиен-бутиленовая шихта [3]. Полимеризация начинается на поверхности катализатора на основе металлического натрия при определенной температуре и давлении. Теплота полимеризации отводится за счет циркуляции шихты через холодильник. Общее время процесса 20-22 ч. В ходе полимеризации автоматически регулируется температура и давление, температура прямого и обратного газа.

В настоящее время сырье для получения каучука поступает, как от российских, так и зарубежных поставщиков, и отличается по качеству. Сырьем является бутадиен-1,3 разных способов концентрирования и очистки: экстрактивной ректификацией в присутствии нитрометилпирролидона, ацетонитрила, диметилформамида; хемосорбцией с использованием комплексных соединений меди; пиролизом и дегидрированием C<sub>4</sub> фракций и т. д.

В связи с использованием сырья разного состава возникает ряд технологических трудностей, ухудшающих качество каучука СКБ.

Для улучшения процесса полимеризации дивинила были проведены исследования по изучению примесей, содержащихся в дивиниле, и их влиянию на процесс полимеризации и качество получаемого полимера. Оказалось, что самое негативное влияние на процесс полимеризации оказывают тяжелые остатки (нелетучие углеводороды), остатки растворителей, ингибиторов термополимеризации, пероксидных соединений, неизвестные микропримеси.

В работе была исследована возможность хроматографического определения остатков растворителя нитрометилпирролидона и тяжелых остатков на хроматографе Хроматэк Кристалл -5001 с использованием детектора по теплопроводности. Анализировались искусственные смеси бутадиена с нитрометилпирролидоном и винилциклогексеном в соотношениях, соответствующих их содержанию в бутадиене по документации поставщиков. На основании полученных ре-

зультатов была разработана методика экспресс-метода хроматографического определения остатков растворителей нитрометилпирролидона, ацетонитрила и тяжелых остатков, которая используется для входного контроля бутадиена-1,3 разных поставщиков. По результатам анализов вносятся корректировки в режим полимеризации для получения каучука требуемого качества.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Большой справочник резинщик. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.: ООО «Изд. дом «Техинформ» МАИ», 2012. 744 с.
2. Тинякова, Е.И., Яковлева В.А. Некоторые новые аспекты стереоспецифической полимеризации бутадиена и изопрена на координационных катализаторах/ Высокомолекулярные соединения. 2003, Серия Б., Т.45. №8.С.1363-1383.
3. Аверко-Антонович, Л.А. Химия и технология синтетического каучука: учебное пособие / Л.А. Аверко-Антонович и др. М.: КолосС, 2008.360 с.

УДК579.63

Д.С. Сергиевич, асп.; Н.А. Белясова, доц. канд. биол. наук  
(БГТУ, г. Минск)

#### **ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ СТЕПЕНИ БИОДЕГРАДАЦИИ ПОЛИЛАКТИДНЫХ ПЛЕНОК**

Одним из путей решения проблемы увеличения количества твердых отходов может стать замена синтетических полимеров на биоразлагаемые, подвергающиеся деструкции под влиянием окружающей среды и почвенных микроорганизмов. Примером такого материала является высокомолекулярный полимер молочной кислоты – полилактид (PLA). Использование различных методов получения полилактида и введение в его состав разнообразных добавок, позволяет существенно влиять на срок биодеградации данного материала. Для регистрации скорости биодеструкции новых PLA-производных необходимы надежные экспресс-методы.

Целью исследования является поиск адекватного экспресс-метода оценки скорости и степени биодеградации полилактидных пленок с различными природными наполнителями.

Наиболее часто используемым подходом для оценки степени биодеструкции полимеров является компостирование с последующим