

## Этап 2

На основе малоотходной технологии центробежной термической активации гидраргиллита приготовлены экспериментальные образцы нанокаталитических систем для получения биоэтилена из биоэтанола (НКС-Б), которые соответствуют требованиям ТЗ по активности и селективности катализаторов в реакции дегидратации этанола в этилен. Экспериментальные образцы НКС-Б приготовлены в виде экструдированных цилиндров диаметром ~ 3-4 мм и в виде шариков диаметром 3-3.5 мм, а также в виде трехлистников с диаметром описанной окружности 2 мм. Нарботаны экспериментальные образцы нанокаталитических систем для получения МУНТ из биоэтилена (НКС-М), отличающиеся химическим составом и удельной поверхностью. Образцы обеспечивают получение МУНТ с регулируемым размером наночастиц в диапазоне 5-30 нм. Образцы будут использованы на последующих этапах для физико-химических исследований и для наработки экспериментальных образцов, соответственно, биоэтилена и МУНТ.

Исследованы способы введения МУНТ в полимерную матрицу в органических растворителях и показано, что путем ультразвуковой обработки смеси СВМПЭ и суспензии МУНТ в о-ксилоле можно получить диэлектрический материал с повышенным значением диэлектрической проницаемости, по сравнению с чистым СВМПЭ. Показано, что увеличение времени и мощности ультразвуковой обработки улучшает качество распределения МУНТ в полимере. Разработана методика

введения МУНТ в полимерную матрицу в органических растворителях для получения полимер-наноуглеродных композиционных материалов (ПНКМ) с высокой однородностью распределения нанотрубок по объему полимерной матрицы.

Исследовано влияние примесей в биоэтилене на условия получения ПЭ, СВМПЭ и МУНТ. Установлено, что для получения ПЭ на каталитической системе ТМК/ $AlEt_3$  биоэтилен должен быть дополнительно очищен. Дополнительно очищенный от полярных кислородсодержащих соединений биоэтилен позволяет получать ПЭ с высоким выходом, до 10 кг/г кат. Примеси метана, альфа-олефинов и водорода в биоэтилене могут приводить лишь к небольшому снижению активности и молекулярной массы ПЭ относительно ПЭ из промышленного сырья. Кислородсодержащие примеси в этилене при их невысоком содержании – до 300-800 ppm, в зависимости от типа получаемых МУНТ, могут оказывать промотирующее воздействие на рост МУНТ из этилена. По результатам выполненных исследований, а также на основании анализа имеющихся экспериментальных и литературных данных определены качественные и количественные требования к показателям биоэтилена отдельно - для получения ПЭ, СВМПЭ на катализаторах ТМК в суспензионной полимеризации этилена, и для получения МУНТ на железо-кобальтовых катализаторах.

В результате экспериментального исследования условий ускоренного старения полимерных композитов установлены параметры, определяющие режимы: (а) ускоренного электрохимического старения - величина испытательного напряжения, геометрические характеристики образца, химический состав электролита, температура, частота испытательного напряжения; (б) ускоренного термического старения – диапазон температур, условия доступа кислорода воздуха.

Разработана методика испытания полимерных композитов на ускоренное старение, получены предварительные результаты сравнительных испытаний по разработанной методике образцов промышленно производимых материалов изоляции для кабелей среднего напряжения и экспериментальных рецептур ПНКМ. Результаты исследований показывают применимость данной методики

при исследовании ПНКМ.

Разработаны математические модели: а) каталитического процесса получения биоэтилена в трубчатом реакторе лабораторного стенда для получения биоэтилена из биоэтанола (ЛСБЭ), которая предназначена для описания протекания этого процесса и может быть использована для расчета полей температур и концентраций, численного исследования и оптимизации процесса в трубчатом реакторе; б) каталитического процесса синтеза многослойных углеродных нанотрубок МУНТ в реакторе с псевдооживленным слоем лабораторного стенда ЛСМУНТ, которая предназначена для расчета количества МУНТ, образующегося при различных условиях ведения процесса.

Разработанные модели включают систему дифференциальных уравнений тепло- и массопереноса, граничные и начальные условия, а также кинетические, теплофизические и гидродинамические параметры и константы.

Завершена комплектация и созданы лабораторные стенды: 1) стенд ЛСБЭ для получения экспериментальных образцов биоэтилена и исследования их свойств; 2) стенд ЛСП для синтеза образцов полимерных материалов ПЭ и СВМПЭ, образцов концентратов МУНТ/ПЭ и МУНТ/СВМПЭ и для исследования свойств продуктов; 3) стенд ЛСМУНТ для получения МУНТ из биоэтилена и исследования их свойств. Составлены акты изготовления отдельных блоков и готовности стендов. Лабораторные стенды будут использоваться для проведения экспериментальных исследований на последующих этапах ПНИ.

Индустриальным партнером проведены пусконаладочные работы и введена в эксплуатацию технологическая установка получения наноструктурированных композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок в полимерной матрице.

*Оценка элементов новизны научных (технологических) решений, применявших методик и решений.*

Впервые разработана и применена методика введения МУНТ в матрицу полимера СВМПЭ в о-ксилоле с помощью ультразвукового воздействия, что позволило достичь высокой однородности распределения МУНТ в объеме полимера.

Впервые с помощью исследований на уникальной научной установке были получены данные о влиянии способа введения МУНТ в СВМПЭ и установлено, что МУНТ является жестким каркасом, который при ВЧ колебаниях при высокой температуре приводит к лучшей ориентации матрицы СВМПЭ по направлению углеродной трубки, что повышает степень упорядоченности в системе.