

**К. Р. Сафиуллин, Е. Д. Ли, Р. С. Давлетбаев,
О. О. Сазонов, И. М. Давлетбаева**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ Cu(II)-КООРДИНИРОВАННЫХ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНЗАМЕЩЕННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ НА СТРОЕНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: блок-сополимеры, модификация, кремнезёмы с полиоксиэтиленовыми ответвлениями, сорбционная ёмкость, аналитические тест-системы.

В исследовании изучается влияние кремнезёмов, модифицированных полиоксиэтиленовыми цепями и координированных ионами меди (II) (ASiP-Cu), на синтез микропористых блок-сополимеров (ОБС). Эти ОБС состоят из жестких блоков ацетальной природы (О-полиизоцианаты) с плоской структурой и гибких сегментов, обладающих свойствами, позволяющими им взаимодействовать с водой и жирами. Синтез ОБС осуществляется с применением 2,4-толуолдиизоцианата (ТДИ) и макроинициатора (ППЭГ), представляющего собой полимерный блок-сополимер, состоящий из оксидов этилена и пропилена с концевыми калий-алкоголятными группами. Стабилизация О-полиизоцианатных групп в этом процессе происходит при низких температурах за счет образования карбамидных фрагментов. Этот процесс осуществляется путем реакции изоцианатных групп ТДИ в орто-положении с водой в присутствии триэтанолamina (ТЭА) в качестве катализатора. Было установлено, что ASiP-Cu при содержании 0,5% в полимеробразующей системе увеличивает выход О-полиизоцианатных блоков. Оказалось, что использование модификаторов позволяет проводить синтез микропористых блок-сополимеров при обычных температурах и без дополнительного кинетически контролируемого введения в реакционную систему воды и ТЭА. Анализа структуры синтезированных ОБС проводился с использованием ИК-спектроскопии. Было исследовано влияние содержания хлорида меди при синтезе ASiP-Cu на особенности надмолекулярной организации ОБС. Для этих целей были получены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) и кривые напряжение – деформация модифицированных ОБС. Измерения tgδ дают возможность установить температурный интервал начала сегментальной подвижности (α-переход) и начала подвижности боковых метильных групп (β-переход) гибкоцепной составляющей ОБС. Понижение температуры α-перехода для модифицированных ОБС с -50°C до -55°C и β-перехода с -100°C до -115°C в сравнении с немодифицированным ОБС являются следствием усилением процессов микрофазового разделения с участием О-полиизоцианатных блоков и гибкоцепной полиэфирной составляющей. Диэлектрические испытания подтверждают наблюдаемые изменения в кривых напряжение-деформация, что свидетельствует об увеличении гибкоцепной составляющей. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого воздействия ASiP-Cu на надмолекулярную организацию ОБС являются кооперативные эффекты, возникающие при ассоциативном взаимодействии координационно-связанных ионов Cu(II) с периферийной полиоксиэтиленовой составляющей гибкого блока ОБС, непосредственно связанной с жесткими О-полиизоцианатными блоками.

**К. R. Safullin, E. D. Li, R. S. Davletbaev,
O. O. Sazonov, I. M. Davletbaeva**

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF Cu(II)-COORDINATED POLYOXYETHYLENE SUBSTITUTED SILICA ON MICROPOROUS BLOCK COPOLYMERS

Keywords: block copolymers, modification, silicas with polyoxyethylene branches, sorption capacity, analytical test systems.

This research investigates the synthesis of microporous block copolymers (OBCs) using a novel approach involving silica particles modified with copper(II) ions (ASiP-Cu). These modified silica particles contain polyoxyethylene branches and act as catalysts in the copolymerization process. Rigid, coplanar polyisocyanate blocks of an acetal nature (O-polyisocyanates) are synthesized from 2,4-toluylene diisocyanate (TDI). Additionally, a flexible-chain amphiphilic component is utilized, which consists of block copolymers of ethylene and propylene oxides (PPEG) that are terminated with potassium alcoholate groups. The stabilization of O-polyisocyanate blocks occurs at comparatively low temperatures via the formation of urea groups. This reaction involves the ortho-position isocyanate groups of TDI, water, and triethanolamine (TEA) as a catalyst. Adding a small amount (0.5%) of ASiP-Cu to the polymer mixture significantly increases the production of O-polyisocyanate blocks. This allows for the creation of microporous OBCs at room temperature, simplifying the process by eliminating the need for precise water and TEA additions. The structure of these synthesized OBCs was examined using infrared spectroscopy. To understand how the amount of copper chloride used in ASiP-Cu synthesis affects the overall structure of OBCs, dielectric loss tangent (tgδ) measurements and stress-strain curves were analyzed. The tgδ measurements indicated a change in the temperature range for the movement of chain segments (α-transition) and the movement of side methyl groups (β-transition) within the flexible chain component of the OBC. This shift towards lower temperatures in modified OBCs indicates enhanced microphase separation processes involving the O-polyisocyanate blocks and the flexible-chain polyester component. The dielectric measurements corroborate the changes observed in the stress-strain behavior, providing further evidence for the enhanced release of the flexible-chain segment. The formation of ordered structures by OBC polymers is influenced by the interaction between copper ions bound to ASiP-Cu and the flexible polyethylene oxide segments within the OBC molecule. This synergistic effect plays a key role in shaping the supramolecular assembly of these polymers. These interactions directly affect the rigid O-polyisocyanate blocks, thereby influencing the overall structure and characteristics of the OBCs.

Введение

Полимерные мембраны начали активно использоваться в качестве ион-селективных материалов для анализа катионов и анионов в 1960-х годах [1-4]. С тех пор они стали важным инструментом в аналитической химии. Для эффективного обнаружения ионов полимерные мембраны должны обладать таким химическим строением и надмолекулярной структурой, которые позволяют обеспечивать быстрый ионный обмен с их поверхностью в растворах [5-8]. Благодаря возможности управления надмолекулярной организацией и диффузионными свойствами, нанопористые блок-сополимеры (БС) считаются наиболее перспективными для создания оптически прозрачных сенсоров, которые визуальнo изменяют окраску при взаимодействии с ионами [9-13]. Характер надмолекулярной структуры БС определяется химическим строением, размерами и особенностями взаимодействия их сегментов.

В работе [14] получены нанопористые оптически прозрачные блок-сополимеры (ОБС), состоящие из 2,4-толуилеидиизоцианата (ТДИ) и флоксамеров, представляющих собой блок-сополимеры оксидов этилена и пропилена (ППЭГ). Установлено, что при определенных условиях реакция раскрытия изоцианатных групп, инициируемая терминальными калий-алкоголятными группами ППЭГ, протекает преимущественно по карбонильной группе, обеспечивая более стабильное образование полимерной цепи (рис. 1).

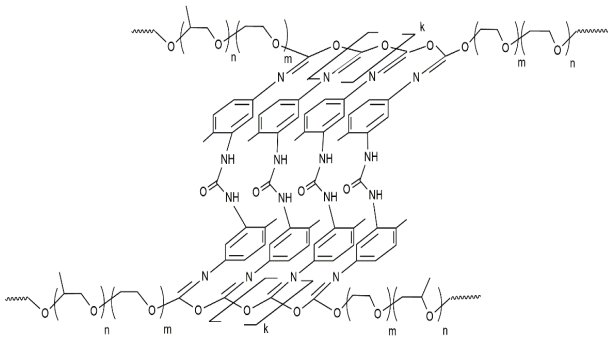


Рис. 1 – Структура ОБС

Fig. 1 – Structure of the OBC

Полученные ОБС исследованы как газоразделительные мембраны, демонстрирующие высокую проницаемость для полярных газов. В работах [15] усиление процессов микрофазового разделения ОБС достигнуто с использованием кремнезёмов с полиоксиэтиленовыми ответвлениями (ASiP-K) в качестве модификатора. Эти кремнезёмы синтезированы на основе полиоксиэтиленгликоля с числом оксиэтиленовых звеньев 9 и тетраэтоксисилана с применением диэтиленгликоля калия в качестве катализатора гель-золь синтеза [16-17]. В данной работе в качестве модификаторов использованы устойчивые к самоконденсации кремнезёмы с полиоксиэтиленовыми ответвлениями (ASiP-Cu) (рис. 2). ASiP-Cu получены с использованием ПЭГ,

ТЭОС, но с применением хлорида меди (CuCl₂) в качестве катализатора гель-золь синтеза.

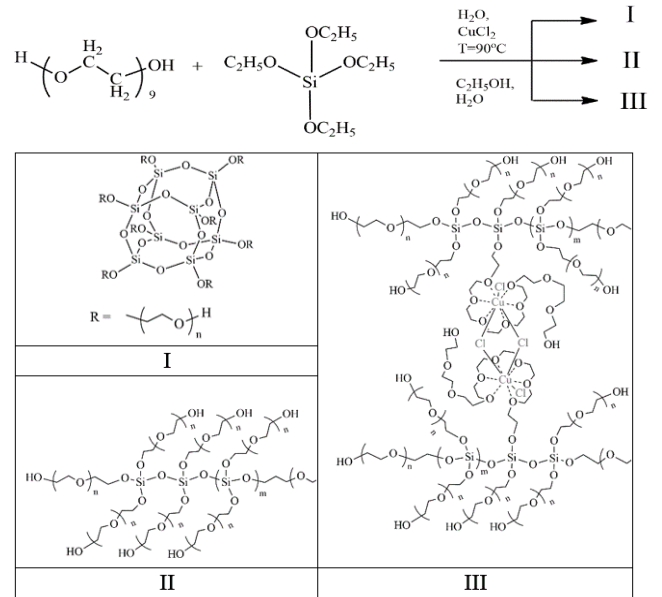


Рис. 2 – Схема синтеза ASiP-Cu-0,05 (I), ASiP-Cu-0,1 (II) и ASiP-Cu-0,5 (III)

Fig. 2 – Schematic of the synthesis of ASiP-Cu-0.05 (I), ASiP-Cu-0.1 (II) and ASiP-Cu-0.5 (III)

В связи с полученными ранее результатами в настоящей работе осуществлен синтез, исследовано строение и надмолекулярная структура модифицированных с использованием ASiP-Cu микропористых блок-сополимеров.

Экспериментальная часть

Блок-сополимер оксидов этилена и пропилена (ППЭГ) с формулой $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_m[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{K}$, где $n \approx 4$ и $m \approx 48$, молекулярная масса 4200 г/моль, содержание калий-алкоголятных групп составляет 11 % от общего количества концевых гидроксильных групп, и полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ, ММ=400) закуплен в ПАО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск, Россия). ППЭГ дополнительно сушили при 85°C и 0,07 кПа в течение 2 ч до содержания влаги 0,01 мас.%. Тетраэтоксисилан (ТЭОС) был приобретен в ЗАО «Вектон» (Санкт-Петербург, Россия). Толуол и CuCl₂ получены от ООО «Компонент-реактив» (Москва, Россия).

Синтез ОБС осуществляли в конической колбе, снабженной обратным холодильником. В колбу добавляли ППЭГ (1 г), толуол (7,9 мл), бисфенол А (0,004 г), уксусную кислоту (10 мкл) и рассчитанное количество соответствующего ASiP-Cu. Реакционный раствор перемешивался на магнитной мешалке без использования подогрева. Методика синтеза ASiP-Cu приведена в [16-17]. После растворения реагентов в толуоле, в реакционный раствор вводили 2,4-толуилеидиизоцианат (ТДИ) (0,45 мл) при мольном соотношении [ППЭГ]:[ТДИ]=1:15. Затем реакционный раствор перемешивали в течение 10 минут без использования

подогрева. Полученную реакционную массу выливали в чашку Петри, в которой происходило испарение толуола и дозревание полимерного образца. Испытания проводили по истечении десяти дней после формирования полимерного образца.

Описание ИК спектроскопических, физико-механических методов и температурных зависимостей диэлектрических потерь приведены в работах [16-17].

Обсуждение результатов

Было исследовано влияние ASiP-Cu на полноту протекания иницированной терминальными калий-алкоголятными группами ППЭГ реакции раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей. Протекание реакции по заданному механизму имеет значение, так как основными структурными элементами ОБС являются жёсткие О-полиизоцианатные и гибкие полиэфирные блоки. Ранее [14] было установлено, что на полноту раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей и формирование О-полиизоцианатных блоков значительное влияние оказывают особенности проведения реакционного процесса. Для исключения деполимеризации и дополнительной стабилизации О-полиизоцианатных блоков создавались условия для взаимодействия изоцианатных групп *орто*-положения ТДИ в уже сформированных О-полиизоцианатных блоках.

Оказалось, что использование модификаторов позволяет проводить синтез ОБС при обычных температурах и без дополнительного кинетически контролируемого введения в реакционную систему воды и триэтиламина (ТЭА). Для анализа завершенности реакции образования О-полиизоцианатных блоков наиболее информативной является ИК-спектроскопия.

При анализе ИК-спектров ОБС следует учитывать, что при раскрытии $-N=C=O$ групп по карбонильной ($C=O$) составляющей интенсивность полос в области 1700 см^{-1} должна быть низкой. Чем ниже интенсивность, тем меньше вероятность образования изоциануратов и, соответственно более высоким является выход О-полиизоцианатных блоков. Согласно рисунку 3, на ИК-спектре не модифицированного ОБС интенсивность полос в области 1700 и 1410 см^{-1} оказалась наиболее высокой относительно интенсивности полосы в области 1656 см^{-1} . Модификация с использованием органозамещённых кремнезёмов ведёт к уменьшению интенсивности полос в области 1700 и 1410 см^{-1} . Наиболее значимое воздействие на полноту реакции раскрытия $-N=C=O$ групп по $C=O$ составляющей оказывает ASiP-Cu-0,5. Так, для ОБС, модифицированных ASiP-Cu-0,5 наблюдается увеличение интенсивности полосы в области 1639 см^{-1} сопровождающееся уменьшением интенсивности в области 1700 см^{-1} .

Для ответа на вопрос об особенностях надмолекулярной организации и прогнозирования возможностей использования модификаторов было исследовано влияние ASiP-Cu на особенности

надмолекулярной структуры ОБС. Для этих целей были получены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 4) и кривые напряжение – деформация (рис. 5).

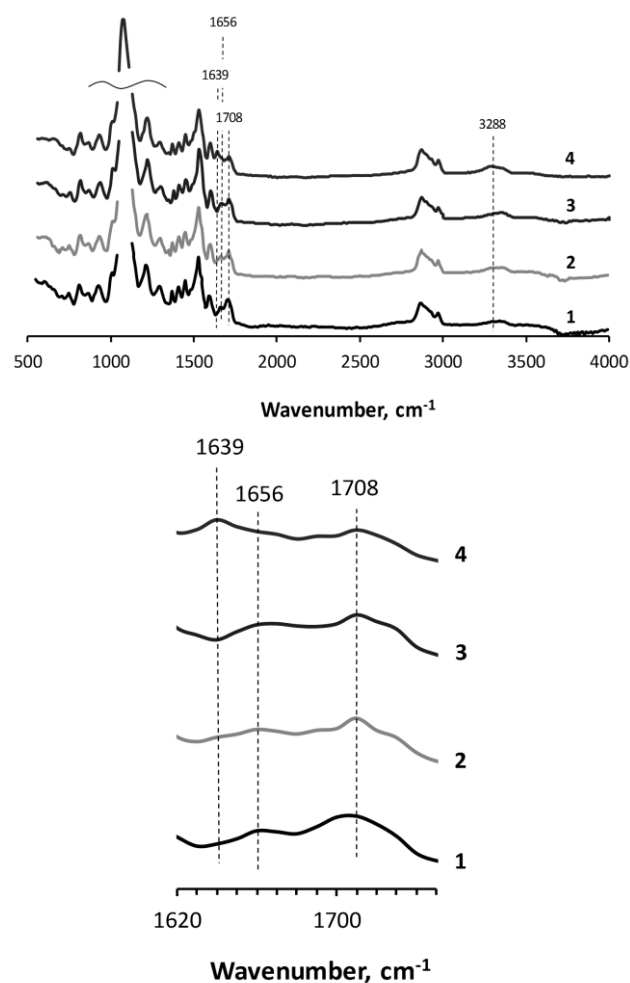


Рис. 3 – ИК спектры ОБС (1) и ОБС, модифицированных 0,5 мас.% ASiP-Cu-0,01 (2), ASiP-Cu-0,1 (3), ASiP-Cu-0,5 (4)

Fig. 3 – IR spectra of OBC (1) and OBC modified with 0.5 wt.% ASiP-Cu-0.01 (2), ASiP-Cu-0.1 (3), ASiP-Cu-0.5 (4)

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) дают возможность установить температурный интервал начала сегментальной подвижности (α -переход) и начала подвижности боковых метильных групп (β -переход) гибкоцепной составляющей ОБС. Понижение температуры α -перехода для ОБС, полученного с использованием 0,5 мас.% ASiP-Cu-0,5 (рис. 4, кривая 3) с -50 °C до -55 °C и β -перехода с -100 °C до -115 °C в сравнении с немодифицированным ОБС (рис. 5, кривая 1) являются следствием усилением процессов микрофазового разделения с участием гибкоцепной полиэфирной составляющей. Кроме того, для ОБС, полученного с использованием 0,5 мас.% ASiP-Cu-0,5 высокотемпературный переход является заметно более выраженным в сравнении с

немодифицированным ОБС и начинается при температуре около 0°C. Такое резкое повышение значений tgδ для модифицированного образца по сравнению с немодифицированным обусловлено уменьшением межмолекулярных взаимодействий как физической, так и химической природы.

Результаты диэлектрических испытаний согласуются с закономерностями изменения характера кривых напряжение – деформация (рис. 5) и подтверждают усиление выделения гибкоцепной составляющей при переходе от ASiP-Cu-0,01 до ASiP-Cu-0,5 и увеличением его содержания до 0.5 мас.%. Замена ASiP-Cu-0.01 на ASiP-Cu-0,1 и ASiP-Cu-0,5 приводит к росту значений удлинения при разрыве в 3-4 раза. При этом, увеличение дозировки модификатора до 0.5 мас.% приводит к заметному понижению прочности на разрыв ОБС. Во всех исследованных случаях деформация не является пластической, а имеет все признаки высокоэластического растяжения. Учитывая высокий модуль Юнга, достигающий 120-150 МПа полученные полимеры можно отнести к высокомодульным эластомерам.

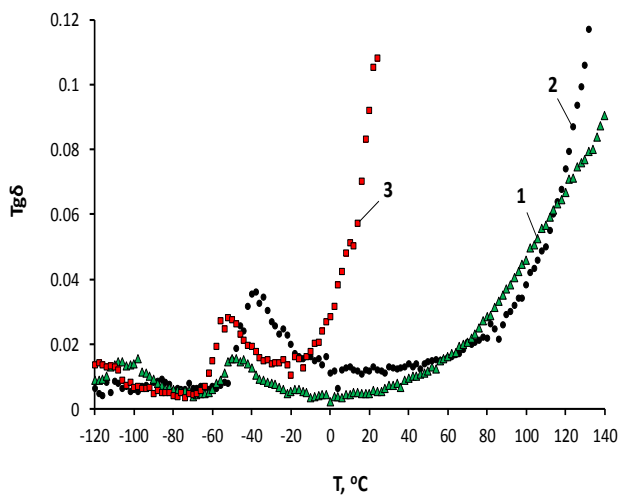


Рис. 4 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) ОБС, полученных при содержании [ASiP-Cu-0,5] = 0,0 (1), 0,1 (2) и 0,5 (3) мас.%

Fig. 4 – Temperature dependences of the dielectric loss tangent angle (tgδ) of OBCs obtained at [ASiP-Cu-0.5] = 0.0 (1), 0.1 (2) and 0.5 (3) wt.%

Наиболее вероятной причиной наблюдаемого воздействия ASiP-Cu-0,5 на надмолекулярную организацию ОБС являются кооперативные эффекты, возникающие при ассоциативном взаимодействии координационно-связанных ионов Cu(II) с периферийной полиоксидэтиленовой составляющей гибкого блока ОБС, непосредственно связанной с жесткими О-полиизоцианатными блоками.

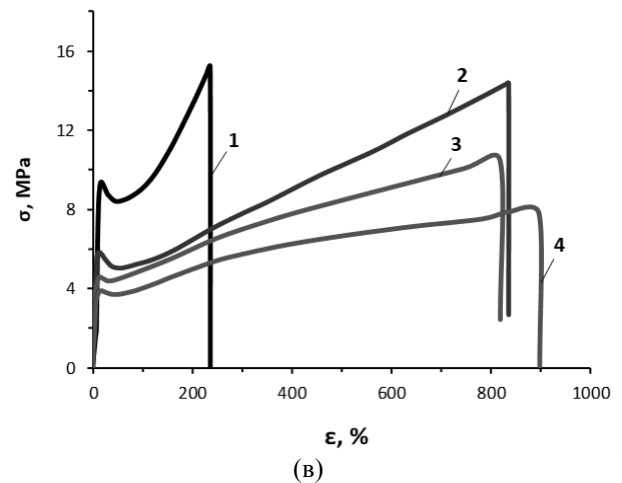
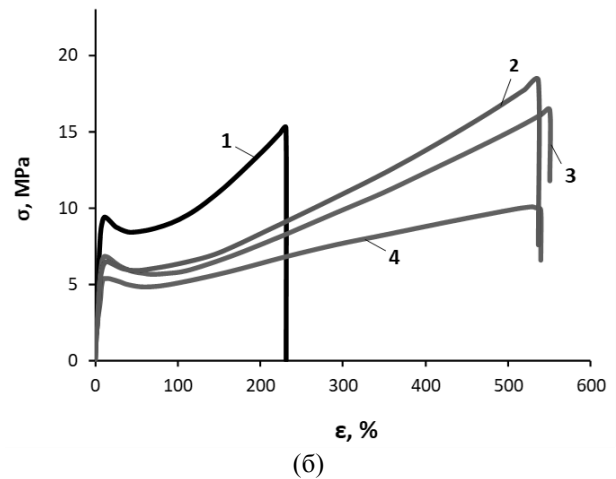
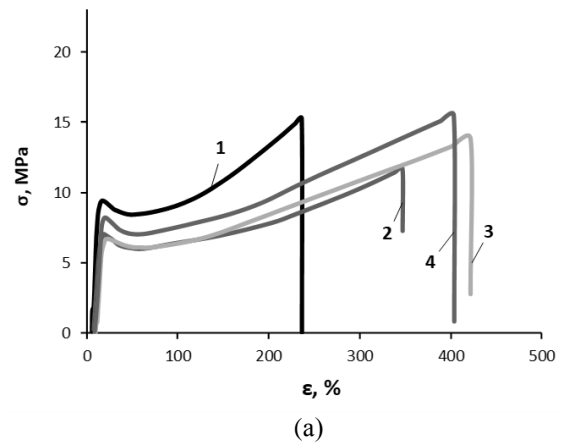


Рис. 5 – Кривые напряжение – деформация для ОБС, полученных с использованием ASiP- Cu-0.01 (а), ASiP- Cu-0.1 (б) и ASiP- Cu-0.5 (в) при [ASiP-Cu] = 0 (1), 0,15 (2), 0,3 (3), 0,5 (4) мас.%

Fig. 5 – Stress-strain curves for OBCs obtained using ASiP- Cu-0.01 (a), ASiP- Cu-0.1 (b) and ASiP- Cu-0.5 (c) at [ASiP- Cu] = 0 (1), 0.15 (2), 0.3 (3), 0.5 (4) wt.%

Выводы

Исследовано влияние модификатора ASiP-Cu на структуру и надмолекулярную организацию микропористых блок-сополимеров, синтезированных с применением 2,4-толуилдиизоцианата и блок-сополимеров оксида этилена и пропилена. Показано, что наиболее заметное влияние на надмолекулярную структуру

блок-сополимеров оказывает модификатор ASiP-Cu, полученный при содержании 0,5% масс. CuCl₂. Результаты диэлектрических испытаний согласуются с закономерностями изменения характера кривых напряжение – деформация и подтверждают усиление выделения гибкоцепной составляющей. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого воздействия ASiP-Cu на надмолекулярную организацию ОБС являются кооперативные эффекты, возникающие при ассоциативном взаимодействии координационно-связанных ионов Cu(II) с периферийной полиоксиэтиленовой составляющей гибкого блока ОБС, непосредственно связанной с жесткими О-полиизоцианатными блоками.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта в форме субсидий программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 13 мая 2021 года № 729 «О мерах по реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература

1. J. Li, L. Fang, D. Xu, X. Zhang, L. Jiang, Q. Zhu *Chemical Engineering Journal.*, **487**, (2024).
2. G.J. Moody, J. D. Thomas. Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry. **4**, 287–309 (1978).
3. S. Ershad, L.-A. Saghatfroush, F. Azarm. *Chemistry*, **3**, 49–54 (2016).
4. X Xie, E. Bakker. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.*, 407, 3899–3910 (2015).
5. N. Aksuner, E. Henden, B. Yenigul, I Yilmaz, A Cukurovali. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* **78**, 3, 1133-113. (2011).
6. S. Dmitrienko, E.V Loginova., O.A Kosyreva., E.L Gurarii, I.L. Kolyadkina., *Vestnik Moskovskogo Universiteta Seriya 2 Khimiya.* **37**, 367-375. (1996).
7. V.V. Tolmacheva, D.I. Yarykin, M.V. Gorbunova, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov, *Journal of Analytical Chemistry*, **74**, 1057 - 1063. (2019).
8. Y. Wang, Y.L. Hsieh, *Journal of Applied Polymer Science*, **116**, 3249-3255 (2010).
9. E.I. Andreotti, Y. Gushikem, *Journal of Colloid and Interface Science*, **142**, 97-102 (1991).
10. M. Müller, K.C. Daoulas, *The Journal of chemical physics*, **128**, (2), 024903 (2008).
11. J.D. Vavasour, M.D. Whitmore, *Macromolecules*, **26**, 7070-7075 (1993).
12. H. Wang, W. Lu, W. Wang, P. Shah, Misichronis, K., Kang, N., & Mays, J.W. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **219**, 1700254 (2018).
13. I.M. Davletbaeva, A.Y. Alentiev, Z.Z. Faizulina, I.I. Zaripov, R.Y. Nikiforov, V.V. Parfenov, A.V. Arkhipov, *Polymers*, **13**, 3579 (2021).
14. R.S. Davletbaev, I.I. Zaripov, Z.Z. Faizulina, I.M. Davletbaeva, D.S. Domrachova, A.M. Gumerov, *RSC Advances*, **9**, 21233-21242 (2019).
15. Е.Д. Ли, З.З. Файзулина, А.Р. Давлетбаева, К.Р. Сафиуллин, О.О. Сазонов, Р.С. Давлетбаев, *Вестник технологического университета*, **27** (6), 60-64 (2024).
16. З.З. Файзулина, Е.Д. Ли, К.Р. Сафиуллин, О.О. Сазонов, А.А. Низамов, И.М. Давлетбаева, *Вестник технологического университета*, **27** (4), 92-96 (2024).

References

1. J. Li, L. Fang, D. Xu, X. Zhang, L. Jiang, Q. Zhu
2. *Chemical Engineering Journal.*, **487**, (2024).
3. G.J. Moody, J. D. Thomas. Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry. **4**, 287–309 (1978).
4. S. Ershad, L.-A. Saghatfroush, F. Azarm. *Chemistry*, **3**, 49–54 (2016).
5. X Xie, E. Bakker. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.*, 407, 3899–3910 (2015).
6. N. Aksuner, E. Henden, B. Yenigul, I Yilmaz, A Cukurovali. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* **78**, 3, 1133-113. (2011).
7. S. Dmitrienko, E.V Loginova., O.A Kosyreva., E.L Gurarii, I.L. Kolyadkina., *Vestnik Moskovskogo Universiteta Seriya 2 Khimiya.* **37**, 367-375. (1996).
8. V.V. Tolmacheva, D.I. Yarykin, M.V. Gorbunova, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov, *Journal of Analytical Chemistry*, **74**, 1057 - 1063. (2019).
9. Y. Wang, Y.L. Hsieh, *Journal of Applied Polymer Science*, **116**, 3249-3255 (2010).
10. E.I. Andreotti, Y. Gushikem, *Journal of Colloid and Interface Science*, **142**, 97-102 (1991).
11. M. Müller, K.C. Daoulas, *The Journal of chemical physics*, **128**, (2), 024903 (2008).
12. J.D. Vavasour, M.D. Whitmore, *Macromolecules*, **26**, 7070-7075 (1993).
13. H. Wang, W. Lu, W. Wang, P. Shah, Misichronis, K., Kang, N., & Mays, J.W. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **219**, 1700254 (2018).
14. I.M. Davletbaeva, A.Y. Alentiev, Z.Z. Faizulina, I.I. Zaripov, R.Y. Nikiforov, V.V. Parfenov, A.V. Arkhipov, *Polymers*, **13**, 3579 (2021).
15. R.S. Davletbaev, I.I. Zaripov, Z.Z. Faizulina, I.M. Davletbaeva, D.S. Domrachova, A.M. Gumerov, *RSC Advances*, **9**, 21233-21242 (2019).
16. 15. E.D. Li, Z.Z. Faizulina, A.R. Davletbaeva, K.R. Safiullin, O.O. Sazonov, R.S. Davletbaeva, *Herald of Technological University*, **27** (6), 60-64 (2024).
17. 16. Z.Z. Faizulina, E.D. Li, K.R. Safiullin, O.O. Sazonov, A.A. Nizamov, I.M. Davletbaeva, *Herald of Technological University*, **27** (4), 92-96 (2024).

© **К. Р. Сафиуллин** – магистрант кафедры Технологии синтетического каучука (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, karimsafiullin01@yandex.ru; **Е. Д. Ли** – магистрант кафедры ТСК, КНИТУ, katystayls@gmail.com; **Р. С. Давлетбаев** – профессор кафедры Материаловедения и технологии материалов, Казанский государственный энергетический университет, darus@rambler.ru; **О. О. Сазонов** – доцент кафедры ТСК, КНИТУ, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. М. Давлетбаева** – профессор кафедры ТСК, КНИТУ, davletbaeva09@mail.ru.

© **К. Р. Сафиуллин** – Master-student of the Department of Technology of Synthetic Rubber (TSR), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, karimsafiullin01@yandex.ru; **Е. Д. Ли** – Master-student of the TSR department, KNRTU, katystayls@gmail.com; **Р. С. Давлетбаев** – Professor of the Material Science and Technology of Materials Department, Kazan State Energy University, darus@rambler.ru; **О. О. Сазонов** – Associate Professor of the TSR department, KNRTU, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. М. Давлетбаева** – Professor of the TSR department, KNRTU, davletbaeva09@mail.ru.