

## СЕКЦИЯ 7. ХИМИЯ, ПРОЦЕССЫ, ТЕХНОЛОГИИ

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАЧЕСТВА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В АППАРАТЕ С МЕШАЛКОЙ

*А. В. Девкин, Т. В. Островская, О. А. Тишин,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

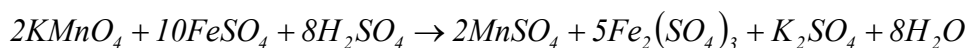
Аппараты с перемешивающими устройствами являются одним из наиболее распространенных видов технологического оборудования. Применение такого оборудования обусловлено его универсальностью и возможностью использования для проведения различных процессов химической технологии. Одно из назначений аппаратов с перемешивающими устройствами – химические реакторы. В химических реакторах перемешивание оказывает значительное влияние на выходные характеристики химического процесса (степень превращения, селективность, выход). Особенно это проявляется при проведении быстрых со сложным механизмом химических реакций.

Исследованием процесса перемешивания посвящено значительное количество работ. Влияние перемешивания хорошо изучено для медленных химических реакций. Для быстрых химических реакций влияние перемешивания изучено недостаточно. Одна из проблем состоит в изучении поведения струи дозируемого реагента в зоне подачи питания в реактор. В случае быстрой реакции оценка достаточно затруднена. Особенно это ощутимо в реакторах полупериодического и непрерывного режимов работы. Одной из причин оказывающих влияние на ход химического процесса является образование факела в зоне подачи дозируемого реагента. Поэтому исследование данной проблемы явилось целью настоящей работы.

Для проведения экспериментов была создана лабораторная установка. Процесс перемешивания фиксировался с помощью фото и видеосъемки. В ходе эксперимента измерялись: скорость вращения мешалки; мощность потребляемая на перемешивание; глубина погружения в жидкость трубки дозирования; размеры трубки дозирования и её расположение в плане; концентрации исходных реагентов; расход дозируемого реагента; температура в помещении и в аппарате; размеры факела (окрашенной – неразрушенной струи дозируемого реагента) и зоны реакции (все размеры определяются по фотографии); измерение вязкости среды. Перед началом эксперимента аппарат запол-

нялся раствором железного купороса. Объем раствора составлял 10 л. Раствор перманганата калия дозировался постепенно, скорость дозирования в ходе эксперимента поддерживалась постоянной.

Для оценки влияния условий перемешивания на химический процесс использовался метод обесцвечивания реагентов. Для изучения процесса микроперемешивания в работе использован метод модельной реакции. Для этого использовалась хорошо известная в аналитической химии реакция:



При дозировании реагента на выходе из трубки образовывался факел. В случае использования мгновенной химической реакции взаимодействие протекает на поверхности вихрей, и незавершенность процесса перемешивания проявляется в наличии окрашенных фрагментов, как в объеме аппарата, так и на выходе из него.

Полученные в ходе эксперимента цифровые фотографии обрабатывались с помощью специальной графической программы «Компас 3D», в результате чего были получены трёхмерные изображения факела и зоны проведения реакции. С помощью созданной трёхмерной модели факела определялся его объём и площадь поверхности. В качестве параметра, от которого зависят размеры факела, был использован средний объемный коэффициент массопереноса.

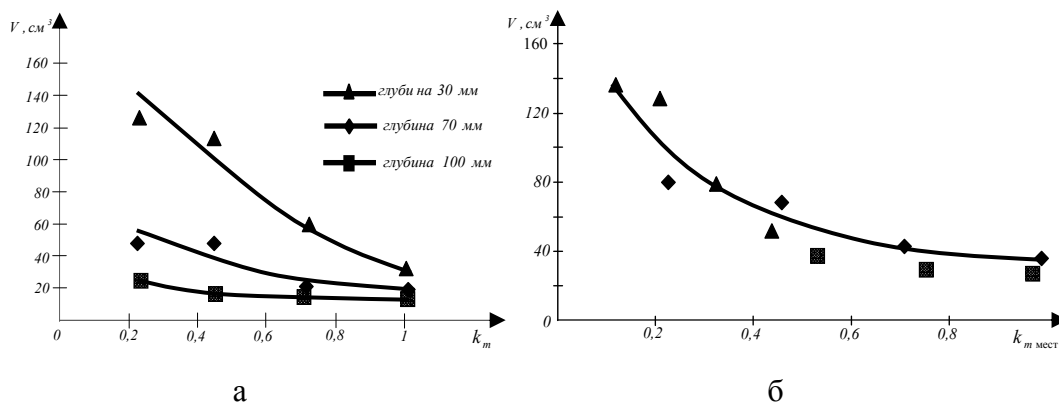


Рисунок 1- Зависимость изменения объема зоны реакции от среднего по объему коэффициента массопереноса (а) и местного коэффициента массопереноса (б)

Как видно из графиков размеры факела зависят от положения точки ввода потока реагента и величины коэффициента массопереноса. Размеры факела удовлетворительно согласуются с величиной местного коэффициента переноса (рисунок 1б).

В ходе экспериментальных исследований установлено, что:

1. в химических реакторах в зоне подачи реагента образуется факел, размеры которого зависят от скорости величины местного коэффициента массопереноса и положения точки ввода реагента.
2. факел существует при любых условиях перемешивания.
3. в случае проведения быстрой реакции взаимодействие реагентов осуществляется вблизи зоны дозирования, и химическая реакция не распространяется по всему объему.

## **СИНТЕЗ НОВЫХ АДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ ИЗОЦИАНАТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

*В.В. Бурмистров, Г.М. Бутов,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

По реакции Курциуса получены 1-изоцианатоадамантан, 1-изоцианато-(3,5-диметил)адамантан, 1-изоцианатометиладамантан и 1-изоцианатометил-(3,5-диметил)адамантан. Реакцией 1,3-дегидроадамантана с изоцианатами получены новые труднодоступные адамантилсодержащие изоцианаты. Исследованы химические свойства изоцианатов в реакциях со спиртами, аминами и водой. Одним из путей решения проблемы синтеза новых и поиска рациональных методов получения уже известных адамантансодержащих изоцианатов, на наш взгляд, может быть синтез изоцианатов с помощью перегруппировки азидов соответствующих карбоновых кислот по Курциусу.

В качестве исходных соединений использовались адамантанкарбоновая, адамантануксусная, 3,5-диметиладамантилкарбоновая и 3,5-диметиладамантануксусная кислоты.

Обработкой хлористым тионом кислоты превращали в хлорангидриды, которые при взаимодействии с азидом натрия давали соответствующие ацилазиды. Ацилазиды при постепенном нагревании в органическом растворителе перегруппировывались в изоцианаты, которые после упаривания растворителя перегоняли в вакууме.

Указанным способом получены 1-изоцианатоадамантан, 1-изоцианато-(3,5-диметил)адамантан, 1-изоцианатометиладамантан и 1-изоцианатометил-(3,5-диметил)адамантан.

Другой путь - взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с различными органическими соединениями, в том числе с изоцианатами. Проведены реакции 1,3-дегидроадамантиана с алифатическими, ароматическими и адамантилсодержащими изоцианатами в результате получены соединения, получение которых известными способами невозможно либо крайне многостадийно.

Взаимодействием изоцианатов со спиртами получены новые уретаны. При вовлечении в реакцию с изоцианатами аминов или аминок спиртов ( $t = 0^{\circ}\text{C}$  для подавления реакции по гидроксильной группе) образуются 1,3-дизамещенные мочевины. Все полученные соединения исследуются на наличие биологической активности.

Исследована возможность получения аминопроизводных адамантана реакцией гидролиза соответствующих изоцианатов. В качестве исходных соединений использовались адамантансодержащие моно- и диизоцианаты.

Найдены условия, позволяющие получать солянокислые соли адамантансодержащих аминов с выходом 95-99%.

## **ОБЕЗВОЖИВАНИЕ КАУЧУКА В ЧЕРВЯЧНОЙ МАШИНЕ**

*В.М. Шаповалов,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

Гидродинамическая теория червячных машин достаточно хорошо разработана, в то же время сравнительно немногочисленны исследования процесса обезвоживания материалов в червячных машинах. В данной работе предпринята попытка при ряде упрощающих допущений построить математическую модель процесса обезвоживания в червячной машине и исследовать основные закономерности процесса.

Рассматривается движение материала вдоль канала червяка. Течение стационарное, изотермическое. Глубина канала шнека значительно меньше его ширины и трение о боковые стенки не учитываем. Пренебрегаем кривизной канала. Среда - ньютоновская жидкость, вязкость постоянна. Скольжение материала по рабочим поверхностям отсутствует. Циркуляционное течение в поперечном сечении витка не рассматриваем.

Стенки материального цилиндра выполняются перфорированными. Скорость высачивания жидкости через боковую стенку пропорциональна избыточному давлению в материале.

Давление на выходе обусловлено гидравлическим сопротивлением головки. Имеет место двухмерное течение. Давление однородно в поперечном сечении канала. Математическая модель процесса включает уравнение движения, уравнение неразрывности и граничные условия для давления и скорости.

Скорость среды складывается из скоростей фаз. Поэтому уравнение неразрывности можно записать для каждой из фаз. При решении используется интегральное уравнение материального баланса.

Получено однородное дифференциальное уравнение второго порядка для давления. Распределение давления по длине шнека описывается функцией гиперболический синус. В случае непроницаемой стенки имеем классическое линейное распределение давления.

Рассмотрено изменение содержания воды в каучуке по длине цилиндра. Составлен общий материальный баланс машины и материальный баланс по воде.

Получено расчётное выражение для расхода высачивающейся воды в зависимости от противодействия на выходе.

При непроницаемой стенке цилиндра или нулевом давлении на выходе обезвоживание отсутствует. Получена зависимость давления на выходе от степени обезвоживания.

Выполнен анализ математической модели. Эпюры давления построены для различных значений безразмерной проницаемости стенки. В случае непроницаемой стенки распределение давления описывается линейной функцией. С увеличением проницаемости эпюры принимают «провисающую» форму; давление резко нарастает в конце зоны течения.

С уменьшением проницаемости до нуля величина безразмерного давления стремится к фиксированному значению, равному единице. Давление возрастает с уменьшением остаточного содержания влаги на выходе.

## АНАЛИЗ РАБОТЫ ГАЗОРАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ

*Харитонов В.Н., Тишин О.А., Бердникова Н.Ю.,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

Основным из факторов, влияющие на степень превращения исходных веществ, выход целевого продукта, селективность и производительность реактора является равномерное распределение исходной смеси по сечению, которое достигается по средству распределительных устройств.

В распределительном устройстве выполняется функция распределения потока смеси по всему сечению реактора, которая является очень важной частью химического процесса. Чем лучше распределение газового потока, тем выход продукции получается наиболее максимальным и продукт качественным.

Решению проблемы распределения потока, посвящен ряд научных работ. Каждое распределительное устройство подходит только для нескольких типов реакторов. Практически на каждом реакторе стоит своё распределительное устройство. Анализ работ показал, недостаточность проработанной методики расчета поля скоростей в газораспределительных устройствах.

Для обеспечения равномерного распределения требуется установить влияния технологических и конструктивных параметров на характер распределения.

Для решения поставленной гидродинамической задачи были использованы открытая интегральная программная платформа Salome и конечно элементный решатель Code-Saturne. Главными достоинствами, которых заключаются в то, что они являются некоммерческими продуктами, распространяются бесплатно, и в них нет ограничений присущих коммерческим. Платформа Salome использовалась для подготовки данных (создание трехмерной геометрии области расчета и разбиение ее на элементы) и анализа результатов расчета. В основе программного решателя Code-Saturne положен метод конечных элементов, позволяющий получить решение уравнений движения с учетом теории турбулентности  $k-\epsilon$ .

Были проведены вычислительные эксперименты, в ходе которых оценивалось влияние технологических параметров и конструктивных параметров на характер распределения движущейся среды в газораспределительном устройстве. Результатами вы-

числительного эксперимента являлись массивы значений проекций скорости на оси X, Y, Z и значений давлений во всех точках газораспределительного устройства. Некоторые результаты расчета представлены на рисунке 1, на котором приведены два распределительных устройства отличающихся количеством конусов. Как видно из рисунка в первом распределителе с одним конусом газовый поток проходит распределитель в виде струи, что приводит к неравномерному профилю скорости в центральной части скорость больше, а на периферии значительно меньше. Установка дополнительных конусов коаксиально основному приводит к более равномерному распределению газовый поток, что видно из рисунка на втором распределителе.

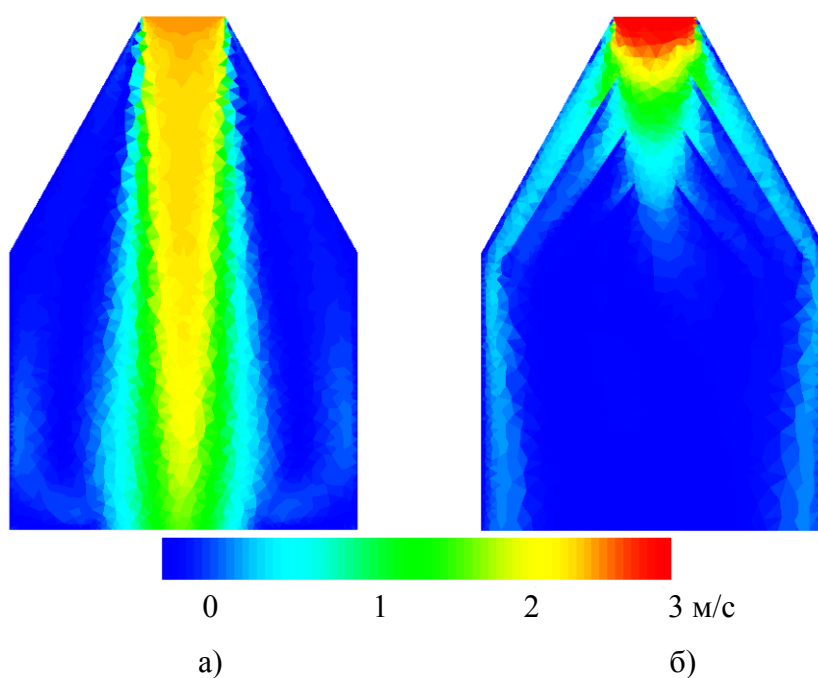


Рисунок 1 Распределение модуля скорости в распределителе газа: а) с одним конусом; б) с четырьмя конусами

Адекватность расчета по модели проверена по результатам лабораторных экспериментов, проведённых на геометрической копии промышленного объекта, масштабный фактор равен 15. Результаты расчётов показали удовлетворительное совпадение с результатами экспериментов.

Полученные результаты могут быть полезны при модернизации реакторов и проектировании каталитических процессов.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ**

*Каблов В. Ф., Бондаренко С. Н., Василькова Л. А.,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

Огнетеплозащитные покрытия применяются для защиты материалов от разрушения под действием открытого пламени и/или высокотемпературного потока, когда применение простой механической теплоизоляции становится невозможным. Механизм действия огнетеплозащитных покрытий основан на поглощении покрытием большого количества тепла, которое идёт на нагрев материала, а также на различные фазовые и химические превращения в нем.

Огнетеплозащитные покрытия не допускают возгорания материала в процессе эксплуатации, таким образом, решается проблема высокой дымообразующей способности и токсичности продуктов горения и пиролиза.

В данной работе предлагается использовать покрытия с пониженной горючестью, состоящие из связующего (эпоксидной диановой смолы) и различных фосфорборсодержащих наполнителей. К таким покрытиям предъявляются достаточно высокие требования по деформационно-прочностным показателям, пластичности, водостойкости, адгезионным характеристикам, высокой технологичности, когезионной клейкости. Изучение эффективности огнетеплозащитных покрытий начали с исследования свойств покрытия с использованием математической модели, основанной на физической модели вспучивающегося теплозащитного материала, состоящего из вспучивающегося кокса и деструктурирующегося эластичного материала.

Основной целью проведенного математического моделирования являлось выявление пределов изменения теплофизических характеристик при варьировании физико-химических параметров материала, достигаемых за счет изменения состава и структуры. Из полученных математических зависимостей выяснили, что необходимая толщина покрытия для защиты поверхности от высокой температуры уменьшается с увеличением вспучивания. С увеличением теплопроводности образующегося кокса увеличивается толщина прогретого слоя теплозащитного покрытия, а толщина деструктурируемого слоя не изменяется. Высокая теплопроводность кокса и его высокая температура приводят к тому,



что для защиты поверхности требуется большая толщина покрытия. Сравнение расчетных данных по разработанным моделям показало их хорошее соответствие экспериментальным данным.

## **РАЗРАБОТКА ПРОПИТОЧНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРБОРСОДЕРЖАЩЕГО ОЛИГОМЕРА ДЛЯ ПОЛИЭФИРНЫХ НИТЕЙ**

*Головешкина О.В., Шиповский И.Я., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н. ,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

Снижение горючести полиэфирных нитей, имеющих широкое потребление в промышленности, в сфере товаров народного потребления и в различных областях техники, является одной из важных задач полимерной химии.

Статистика показывает, что возгорание текстильных материалов является причиной все возрастающих количеств пожаров в жилых и общественных зданиях. Нити легко воспламеняются, быстро горят с выделением большого количества дыма и токсичных газообразных продуктов.

Указанную проблему можно решить путем обработки волокон и нитей замедлителями горения, в качестве которых используются органические и неорганические вещества, содержащие в своем составе такие элементы, как хлор, бром, азот, фосфор, металлы и другие.

С целью устранения горючести полиэфирных нитей нами были разработаны огнезащитные пропиточные составы для их поверхностной обработки на основе фосфорборсодержащего олигомера (ФБО) и фенолоформальдегидной смолы.

Пропиточные составы представляют собой 20-25 % водные растворы ФБО, нейтрализованные аммиаком до  $\text{pH}=6-7$ , с добавлением 15% и 30% раствора фенолоформальдегидной смолы.

Пропитку полиэфирных нитей проводили в течение 5 минут при нормальных условиях, затем обработанные нити сушили до постоянной массы и проводили термообработку при температуре 150 °С в течение 30 минут.

Для определения эффективности разработанных огнезащитных пропиточных составов исследовали изменение горючести (ОСТ 1 90094-79). Исследование горения обработанных полиэфирных нитей показало, что после удаления источника открытого пламени происходит их самозатухание в течение 5-6 сек.

Также было выявлено, что разработанные огнезащитные пропиточные составы способствуют увеличению коксового остатка в процессе термоокислительной деструкции, что сказывается на огнестойкости обработанных нитей. Интенсификация процессов коксообразования в конденсированной фазе полимерной матрицы приводит к образованию на поверхности горящего полимера мощной «коксовой шапки», прикрывающей поверхность деструктирующего полимера от теплового потока.

Такое защитное покрытие поверхности полимера резко уменьшает теплоприход к зоне деструкции и, соответственно, снижает разложение материала и поступление горючих продуктов в зону пламени.

Таким образом, чем больше величина коксового остатка после термоокислительной деструкции, тем выше огнестойкость обработанных нитей.

Исследование термостойкости пропитанных полиэфирных нитей показало, что происходит ее увеличение. Причиной повышения термостойкости полиэфирных нитей является образование тонкой огнезащитной пленки на их поверхности.

Также было установлено, что данные огнезащитные пропиточные составы приводят к увеличению прочности нитей на 25 %. Повышение прочности нитей, обусловлено, по-видимому, склеиванием отдельных филаментов между собой в процессе термофиксации.

Таким образом, в результате наших исследований было установлено, что предлагаемые огнезащитные пропиточные составы могут широко применяться для получения полиэфирных нитей с повышенной огнестойкостью.

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД КОАГУЛЯНТАМИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

*Жохова О.К., Блинов А.А., Богачёв Н.А., Уткина Е.Е.,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

Одним из эффективных способов разрушения седиментационной устойчивости промышленных сточных вод, загрязнённых отходами производств, является обработка их специальными реагентами – коагулянтами. В последние годы в качестве коагулянтов всё шире применяются основные хлориды алюминия, а также их различные смеси с другими веществами.

В данной работе была исследована возможность очистки сточных вод деревообрабатывающих предприятий высокоосновным гидроксохлоридом алюминия (ГОХА), имеющим следующие технические характеристики: основное вещество – полимер  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  с содержанием  $\text{Al}^{3+}$  11,2 %, вязкость раствора 120 Па·с, рН – 4,6.

Этим коагулянтом обрабатывали сточную воду цеха производства ДВП лесоперевалочного комбината. Начальные параметры стоков имели следующие показатели:

Химическое поглощение кислорода (ХПК) - 7320 мг  $\text{O}_2$ /л

Взвешенные вещества - 1357 мг/л

Температура - 46<sup>o</sup>С; рН – 5,7.

Большое количество взвешенных веществ образуется частицами щепы и опилок различной степени дисперсности. Высокие значения параметра ХПК обусловлены наличием в стоках альбумина и парафина, используемых в технологической схеме производства ДВП, а также продуктами экстракции и гидролиза древесины (смолистые вещества, спирты и др.).

Для лучшего распределения коагулянта по объёму стоков исходный ГОХА разбавляли в 10 раз водой. Оптимальные дозы коагулянта устанавливались опытным путём методом параллельного введения в сосуды с определённым объёмом жидкости различных количеств рабочего раствора коагулянта с последующей оценкой интенсивности хлопье-

образования и скорости оседания хлопьев. Коагулирующие свойства ГОХА обусловлены наличием положительно заряженных полиионов, которые интенсивно адсорбируют отрицательно заряженные коллоиды. Применение такого коагулянта особенно эффективно для очистки промышленных стоков с высоким содержанием взвесей, что характерно для нашего случая.

При добавлении оптимальной дозы рабочего раствора ГОХА (0,2 – 0,4 мл/л) коагуляция происходит очень интенсивно, образовавшиеся хлопья собираются в крупные конгломераты и быстро оседают. Как показано на рис.1, значения ХПК при этом уменьшаются до 1903-1610 мг О<sub>2</sub>/л, что соответствует 74-78 % степени очистки. Дальнейшее увеличение концентрации коагулянта экономически не оправдано, т.к. лишь незначительно снижает ХПК.

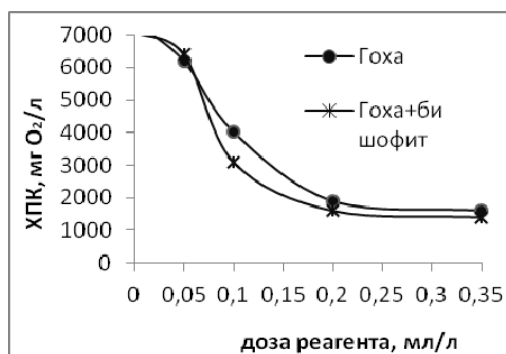


Рис.1. Зависимость параметра ХПК от дозы вводимого реагента

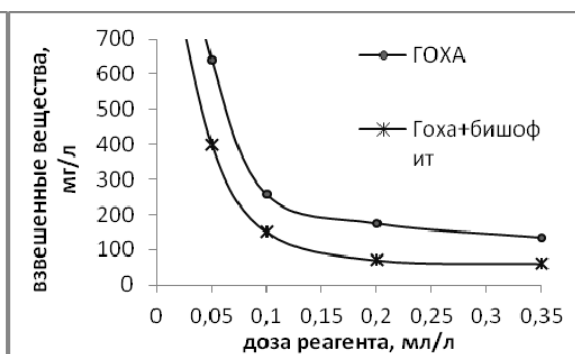


Рис.2. Зависимость количества взвешенных веществ от дозы вводимого реагента

Из рис. 2 видно, что основная масса взвешенных веществ осаждается уже при дозе ГОХА 0,1 мл/л, а максимальное осветление стоков происходит при концентрациях коагулянта 0,2 - 0,4 мл/л. Степень очистки по взвешенным веществам оказалась равной 87-91 %. Основная масса взвесей осаждается за первые 15 минут, далее происходит уплотнение осадка. Скорость осаднения составляет 0,75 – 0,80 м/ч.

Эти достаточно высокие показатели были несколько улучшены добавлением к ГОХА природного бишофита в таких же дозировках. В этом случае наблюдалось ещё более интенсивное хлопьеобразование и осветление стоков при более низких дозировках совместного реагента. Из рисунков 1 и 2 видно, что значение степени очистки по параметру ХПК в этом случае уменьшается до 79 %, а по взвешенным веществам до 96 %.

Таким образом, учитывая большие объёмы образующихся стоков (60-80 м<sup>3</sup>/ч), применение данного способа очистки наиболее целесообразно.

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРИРОВАНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА НА 1% Pd/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРЕ

Курунина Г. М., Зорина Г. И. Бутов Г. М., Попова Е.В., Кочетков В.Г.,

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

В последнее время все чаще применяются катализаторы с использованием в качестве составляющей части редкоземельны Ранее нами показана эффективность схема мирового потребления РЗЭ, из кот использования платиновых и палладиевых приходится на катализаторы [1].



катализаторов, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов, в реакциях жидкофазного гидрирования ароматических нитросоединений, протекающих при комнатных температурах и атмосферном давлении [2-4].

Гидрирование протекает с образованием ароматических аминов, проходит с высокой селективностью и степенью превращения, без образования продуктов восстановления ароматического кольца, вторичных аминов и смолистых веществ. Такое «мягкое» гидрирование чрезвычайно важно для восстановления нитросоединений, содержащих лабильные группы, неустойчивые в условиях газофазного гидрирования. В этой связи интересными объектами для исследования «мягкого» жидкофазного гидрирования на указанных катализаторах являются непредельные соединения, например, аллиловый спирт.

В настоящей работе исследовано гидрирование аллилового спирта на 1% Pd катализаторах, нанесенных на оксиды гадолиния и алюминия. Гидрирование протекает по реакции:

$$CH_2 = CH - CH_2OH + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2OH;$$

В качестве катализатора сравнения использовали 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В качестве дисперсной среды использовалась вода. Исследование реакции проводилось на лабораторной установке, схема и описание которой представлены в работе [4]. Нами предложен метод получения пропилового спирта каталитическим гидрированием аллило-

вого спирта на 1% Pd/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Жидкие и газообразные продукты реакции анализировались хроматографическим методом. На рисунке представлена кинетическая кривая в виде зависимости скорости реакции и потенциала от объема поглощенного водорода на 1%Pd/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) и на 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) катализаторах.

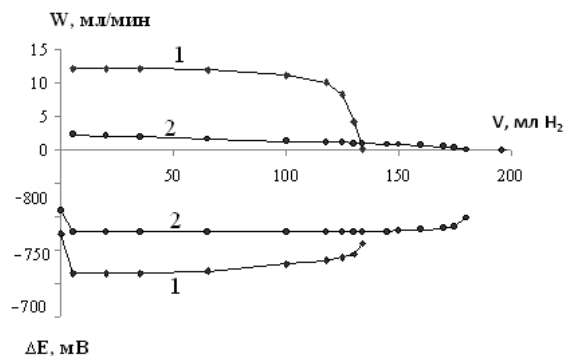
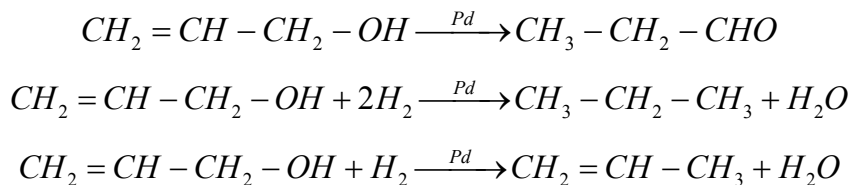


Рисунок - Зависимость скорости реакции гидрирования аллилового спирта (W) и потенциала (E) от объема поглощенного водорода (V(H<sub>2</sub>)) на 1%Pd/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) и 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) катализаторах.

Гидрирование аллилового спирта протекает с незначительно уменьшающейся скоростью, при этом наблюдается регулярное недопоглощение водорода, причем в значительном количестве. Это позволило сделать предположение, что кроме пропилового спирта происходит образование других продуктов. Хроматографический анализ показал, что восстановление аллилового спирта протекает с образованием ряда жидких продуктов (пропанола (67,0 %) и пропаноля (32,0%)), а также газообразных продуктов (пропана (0,3 %) и пропена (0,7 %)). Реакции предположительно протекают по схемам:



Образование газообразных продуктов реакции обусловлено конкурентным гидрированием гидроксильной группы исходного аллилового спирта в пропен или последовательным гидрированием полученного пропилового спирта в пропан. Однако доля этих реакций не велика и не превышает 1%. Рассчитана константа скорости и определен порядок реакции - нулевой.

#### Литература.

1. Рынок редких и редкоземельных металлов: 2008-2009. Аналитический обзор. М. – 2009.
2. Бутов Г. М., Зорина Г. И., Каблов В. Ф., Попов Н. И., Курунина Г. М. Гидрирование нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов // Ж. Нефтепереработка и нефтехимия, 2003. – № 5, С. 29-32.

3. Бутов Г.М., Зорина Г.И., Курунина Г.М. Кинетика гидрирования нитробензола на палладиевых катализаторах, содержащих оксиды редкоземельных элементов // Нефтехимия и нефтепереработка. - 2007. - № 2. - С.14-16.

4. Бутов Г. М., Зорина Г. И., Курунина Г. М. Жидкофазное гидрирование бензальдегида на 1% платиновых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов // Хим.пром.сегодня .- № 2, 2009. С.3-6.

## **ГИДРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАТИНОВЫХ И ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Г.М. Курунина, Г.И.Зорина, Г.М.Бутов,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

Каталитические технологии являются структурообразующим и инновационным базисом химической промышленности и смежных отраслей экономики России. Вследствие этого разработки новейших поколений катализаторов и каталитических процессов является первоочередной задачей химического сообщества России.

Как наука, катализ является чрезвычайно продуктивным сплавом органической и неорганической синтетической химии, физической химии и химического инжиниринга (химической технологии), на развитие которой сильнейшее влияние оказывают не только логика и успехи в развитии этой науки как таковой, но и потребность экономики и состояние ресурсной базы государства [1].

Целью данной работы является исследование реакций гидрирования нитробензола, *o*-нитроанизола, бензальдегида, *n*-нитротолуола, *n*-октина-4 и аллилового спирта на 1% палладиевых и платиновых катализаторах, содержащих в своем составе оксиды редкоземельных элементов, а также изучение влияния различных факторов на скорость гидрирования указанных реакций. В качестве катализатора сравнения использовали 1% Pd(Pt)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Опыты проводились на лабораторном реакторе с вибрационным перемешиванием (качалка) [2], при температуре 25 °С и давлении водорода 1 атм. Состав исходных веществ и смеси продуктов реакции анализировали хроматографическим методом (Хрома-

тограф Агат, сорбент хроматон N-AW (0,25-0,315 мл) + 5% SE-30). Кинетику реакции регистрировали по скорости поглощения водорода при гидрировании вещества. Анализ катализаторов был проведен рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА).

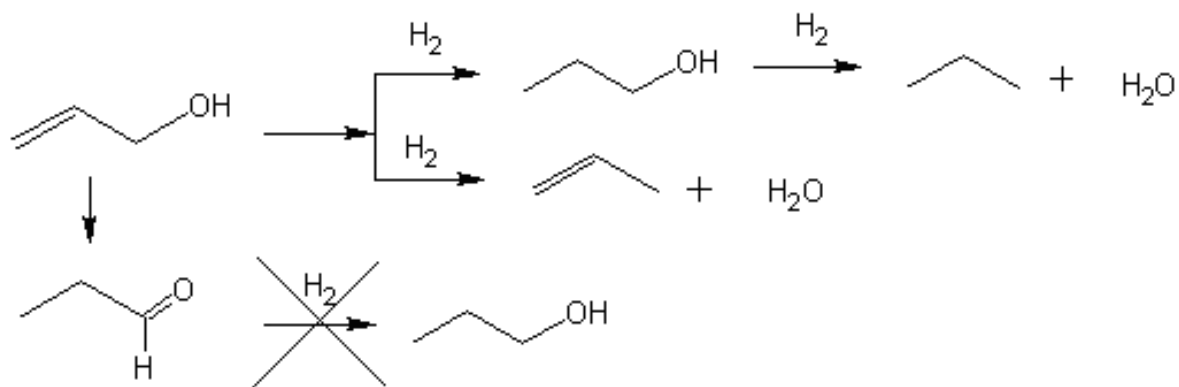
Все вышеперечисленные соединения были прогидрированы на 1% платиновых и палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов. Палладиевые катализаторы проявляют большую активность по сравнению с платиновыми.

Исследования показали, что они гидрируются с различной скоростью. Соединения, содержащие ароматическую группу гидрируются либо с постоянной во времени скоростью (нитробензол), либо с практически постоянной скоростью (*o*-нитроанизол), либо с незначительно уменьшающейся скоростью (*n*-нитротолуол, бензальдегид).

При гидрировании *n*-октина-4, содержащего тройную связь, наблюдается постоянная двухступенчатая скорость, соответствующая гидрированию тройной и двойной связей. Гидрирование этих соединений протекает селективно, так как наблюдается соответствие теоретического и практического объема поглощенного водорода, что подтверждено анализом продуктов хроматографическим методом.

При гидрировании аллилового спирта наблюдается недопоглощение водорода, колеблющееся от 10,5 (Lu) до 37 (Du) на различных катализаторах.

По данным хроматографического анализа реакция протекает не селективно, происходит образование ряда жидких и газообразных продуктов по приведенной ниже схеме:



Были рассчитаны константы скорости всех изученных соединений и определен порядок реакции по гидрируемому веществу: первый для нитробензола, *o*-нитроанизола, бензальдегида, *n*-нитротолуола и нулевой для *n*-октина-4 и аллилового спирта.

Во всех случаях наблюдается рост констант скоростей от начала лантаноидного ряда к его центру, а от центральной части к концу величины констант скоростей реакции уменьшаются.



Так наибольшие значения констант скоростей наблюдаются на катализаторах, нанесенных на оксиды тербия, гадолиния, диспрозия, а наименьшие – на катализаторах, нанесенных на оксиды церия и лутеция. Еще меньшие значения констант скоростей продемонстрировали 1% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы.

Литература:

1. Пармон В.И. Проблемы катализа в химии/ Сб. тезисов материалов «XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (в рамках Международного года химии, объявленного Генеральной Ассамблеей ООН)» г. Волгоград, 2011.
2. Бутов Г. М., Зорина Г. И., Курунина Г. М. Жидкофазное гидрирование бензальдегида на 1% платиновых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов // Ж. Хим.пром.сегодня .- № 2, 2009.

## РЕАКЦИИ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

*Бутов Г.М.<sup>1</sup>, Иванкина О.М.<sup>1</sup>, Мохов В.М.<sup>2</sup>, Зык Н.В.<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

*<sup>2</sup>Волгоградский государственный технический университет*

*<sup>3</sup>Химический факультет Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова*

Перспективным путем синтеза серосодержащих производных адамантана является использование в качестве исходного реагента 1,3-дегидроадамантана (1,3-ДГА).

Однако работ, посвященных его реакциям с серосодержащими соединениями не много. Нами были исследованы реакции 1,3-ДГА (1) с различными классами серосодержащих соединений, в том числе с некоторыми ароматическими дисульфидами, полисульфидами, S-Н-кислотами (тиогликолевой и тиоукснусной), алкилтиурамами (схема 1).

При взаимодействии (1) с некоторыми ароматическими дисульфидами (2) происходит внедрение адамантильного фрагмента при температуре 80-110<sup>0</sup>С по связи S-S со стопроцентной селективностью.

Выход (3) после выделения составляет 50-52%.

Реакция (1) с одним из представителей полисульфидов – диметилтрисульфидом (4) идет с образованием 1,3-дизамещенных производных адамантана: 1,3-бис(метилтио)адамантана (5), 1-(метилдитио)-3-(метилтио)адамантана (6) и 1,3-бис(метилдитио)адамантана (7) в соотношении 1:4,5:1. Суммарный выход продуктов после выделения составил 80% [2].

Тиоуксусная кислота (8) может существовать как тиольной, так и в тионной форме. Было установлено, что взаимодействие (1) с тиоуксусной кислотой приводит к образованию S-эфиров (9) и O-эфиров (10). Суммарный выход продуктов составил примерно 60%.

Также нами была осуществлена реакция (1) с тиогликолевой кислотой (11). Установлено, что продукты взаимодействия содержат 1-адамантил(меркапто)уксусная кислоту (12), (1-адамантилтио)уксусная кислота (13), 1-адамантилмеркаптоацетат (14) примерно в равных соотношениях. Суммарный выход составляет 82%.

Проведенные синтезы (1) с тетраалкилтиурамдисульфидами (15) показали, что в ходе реакции образуется смесь моно- (17) и дизамещенных (18) производных адамантана. Соотношение продуктов реакции зависит от алкильного радикала в молекуле исходного тиурама.

Установлено, что при взаимодействии (1) с тетраметилтиурамдисульфидом дизамещенный продукт образуется с выходом 91%, а выход монозамещенного продукта составляет 7%. С тетраэтилтиурамдисульфидом реакция идет в основном с образованием дизамещенного продукта.

Его выход составляет 96%. Монозамещенного продукта образуется менее 1% [1].

Таким образом, благодаря уникальным свойствам, высокой реакционной способности, 1,3-ДГА может быть использован для получения широкого ряда серосодержащих производных адамантана, в том числе и обладающих практически полезными свойствами.

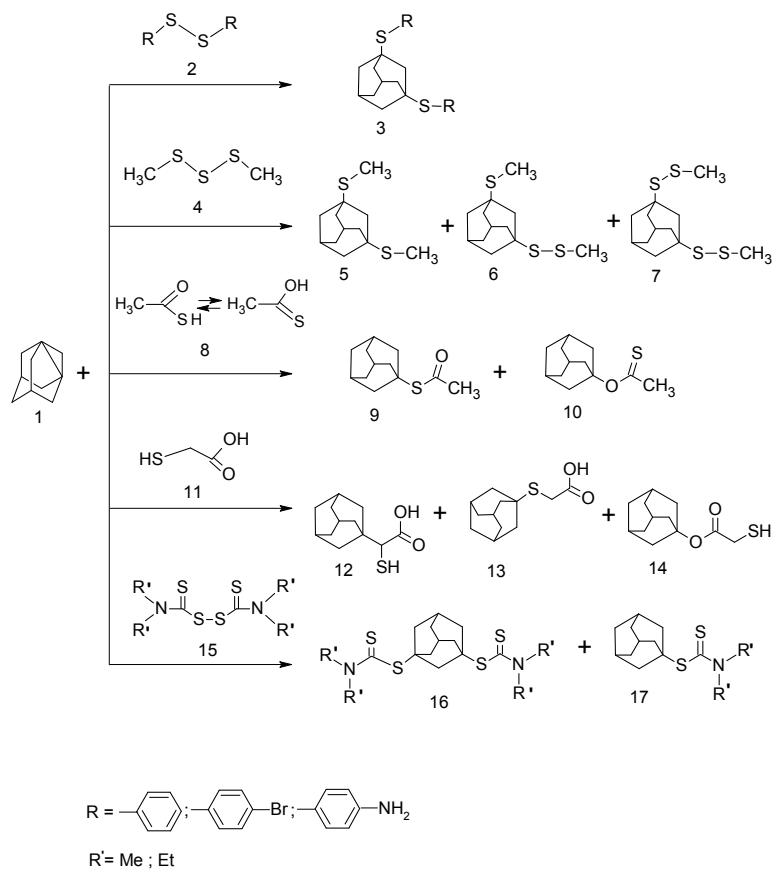


Схема 1

### Литература

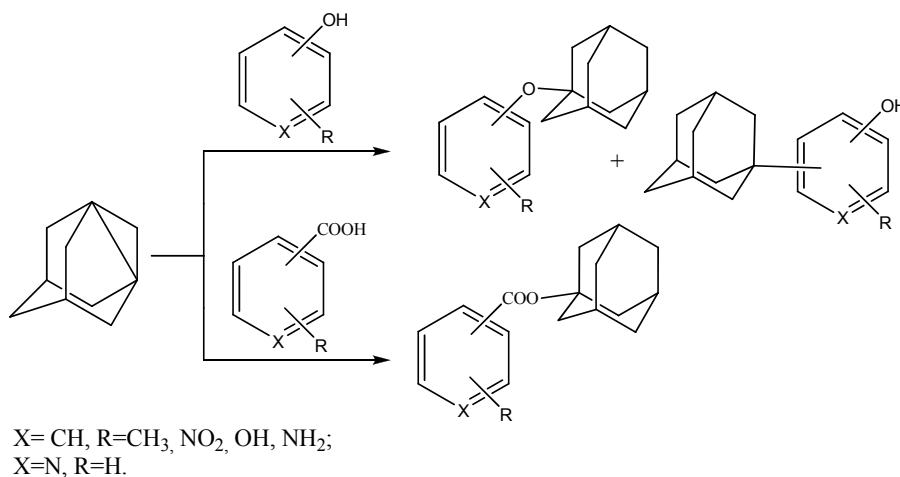
- Иванкина О.М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с тетраалкилтиурамдисульфидами / Д.А. Питушкин, О.М. Иванкина, Г.М. Бутов // Научный потенциал студенчества в XXI веке матер. IV междунар. науч. конф. студ., аспирантов, молодых ученых - Ставрополь, 2010. - С. 81-83.
- Иванкина О.М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с диметилтрисульфидом/ Бутов Г.М., Иванкина О.М., Мохов В.М., Иванов В.А.// «Успехи современного естествознания»- 2011. - №9 – С. 97-99.

# СЕЛЕКТИВНОЕ О-АДАМАНТИЛИРОВАНИЕ ГИДРОКСИЛ- И КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Бутов Г.М., Камнева Е.А., Саад К.Р., Подкологнева А.А., Калинова К.Г., Панкова И.В.,  
Битюцкая А. В., Мохов В.М.,  
<sup>1</sup>ВПИ (филиал) ВолгГТУ, г. Волжский, <sup>2</sup>ВолгГТУ, г. Волгоград

Алкилирование органических соединений является одной из ключевых реакций органического синтеза. Введение алкильного заместителя в молекулы гидрокил- или карбоксилсодержащих соединений с участием соответствующих функциональных групп приводит к получению простых или сложных эфиров. Синтез эфиров, содержащих адамантовый заместитель, сопряжен с рядом синтетических трудностей, поэтому поиск новых схем их синтеза является актуальным.

В качестве алкилирующего реагента в реакциях с гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями нами использован 1,3-дегидроадамантан (1,3-ДГА), который является перспективным реагентом для синтеза адамантилпроизводных различных классов соединений благодаря наличию в его структуре пропеллановой связи, которая делает это соединение чрезвычайно реакционно-способным в реакциях с протоноподвижными соединениями. С целью отработки методики и синтеза модельных соединений было осуществлено адамантирование гидроксилсодержащих производных бензола или пиридина:



Реакции 1,3-ДГА с указанными соединениями осуществлялась при мольном соотношении реагентов 1:1 в осушенном инертном растворителе – диэтиловом эфире при температуре 30-35 °С в атмосфере сухого аргона, в течение 0,5 ч:

Анализ продуктов реакции методом хромато-масс-спектрологии показал, что основным направлением реакции является О-алкилирование производных фенола или гид-

роксипиридина 1,3-ДГА с образованием адамант-1-иловых эфиров с выходами до 95%. Однако при этом образуются продукты С-адамантилирования с выходом 5-19 %

Отметим, что использование 1.3-ДГА позволяет избежать реакции кватернизации, что характерно при использовании в качестве адамантилирующего агента галогенадамантиана.

Продуктами адамантилирования бензойной, пиридинкарбоновых кислот, а также их производных являются преимущественно сложные эфиры с выходами до 98%.

Состав и строение полученных продуктов были подтверждены методами ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

## **АНАЛИЗ РАБОТЫ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ РЕАКТОРА СИНТЕЗА ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА**

*О.А. Тишин, Е.В. Климова, Н.Ю. Бердникова, А.И. Жирнов,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

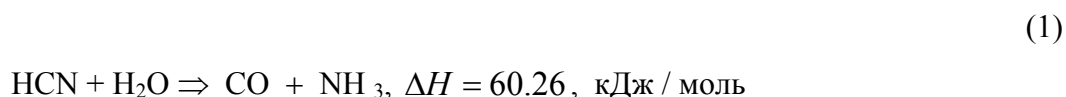
*Волгоградского государственного технического университета*

Реактор синтеза цианистого водорода является частью технологической схемы производства цианистого натрия. Отрасли потребления данного продукта разнообразны: горнодобывающая промышленность (цианидная добыча золота - цианидное выщелачивание), цинкование и золочение изделий из металлов (цианидные ванны), шинная и резинотехническая отрасли промышленности, машиностроение (для цементации стали), полиграфическая промышленность (в качестве исходного сырья для изготовления красок), сельское хозяйство (для борьбы с вредителями), химическая промышленность (синтез органических соединений). Действующие производства цианистого натрия в России и в странах бывшего СНГ: ООО «Волжский Оргсинтез» (Волжский, РФ), ООО «Саратоворгсинтез» (Саратов, РФ), ООО «Корунд» (Дзержинск, Нижегородская область, РФ), ОАО «Navoiyazot» (Навои, Узбекистан), АО «Азот Энерджи Инвест» (Рустави, Грузия).

Для синтеза цианистого водорода используются в качестве сырья газообразные аммиак, метан и кислород воздуха. Аммиак, метан и воздух в требуемом соотношении смешиваются в смесителе.

Синтез цианистого водорода осуществляется в реакторе, состоящем из генератора представляющего собой слой платинородиевых сеток, установленных на кварцевых пластинах. Опорой для пластин служат два змеевика, охлаждаемые водой. После зоны реакции установлен охладитель газов, предназначенный для быстрого охлаждения продуктов реакции и предотвращения разложения цианистого водорода и одновременной утилизации тепла реакции.

Температура в зоне реакции составляет 1020-1150 °С. Вследствие того, что цианистый водород при высокой температуре быстро разлагается с водяными парами (продукт окислительного аммонолиза метана), образуя окись углерода и аммиак:



реакционную смесь нужно как можно быстрее охладить до 300 °С.

На данный момент потеря в выходе цианистого водорода составляет 33% от образовавшегося в реакторе.

Целью работы является уменьшение распада цианистого водорода за счет эффективного охлаждения реакционной смеси и рекуперации тепла реакции.

Для достижения поставленной цели использовалась математическая модель охладителя газовой смеси, которая состоит из системы дифференциальных уравнений первого порядка, учитывающих материальный баланс по цианистому водороду, тепловой баланс по трубному пространству и межтрубному пространству охладителя.

Данные по скорости реакции разложения цианистого водорода взяты из литературного источника [1]:

$$k = 79,70 \cdot \exp(-6182,82/T), \quad \text{с}^{-1} \quad (2)$$

С учетом того, что диаметр труб закалочного теплообменника 20 мм, длина труб 1 м, меньший диаметр труб и длину теплообменника делать не целесообразно, изменение конструкции не будет учитываться. Таким образом, основным направлением увеличения скорости охлаждения будет подбор теплоносителя.

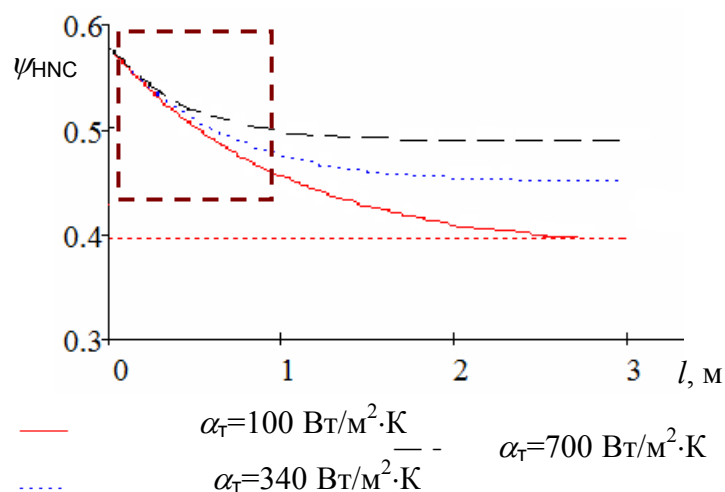


Рисунок 1 – Снижение выхода цианистого водорода по длине охладителя в зависимости от величины коэффициента теплопередачи теплоносителя ( $\alpha_T$ )

На рисунке 1 представлены результаты расчета по математической модели охладителя. Как видно по графику реакция распада цианистого водорода интенсивнее идет в первой трети теплообменника, где необходим наиболее интенсивный теплоотвод.

Выбор хладагентов с большим коэффициентом теплоотдачи позволит увеличить выход цианистого водорода на 10 %.

Предположительно, повысить теплоотдачу в трубном пространстве можно за счет добавления химически не активной насадки с высоким коэффициентом теплопроводности, что может значительно увеличить выход цианистого водорода.

Литература:

1. Качегин, А. Ф. Кинетика, моделирование и усовершенствование процесса синтеза цианистого водорода: диссертация кандидата технических наук : 05.17.08. – Волгоград, 1999. – 129 с.

## НОВЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ

*Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Егоров В.А., Кочетков В.Г., Майборода О.Ю.,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

Вспученный перлит является высокоэффективным теплоизоляционным материалом. Т.к. перлитовую теплоизоляцию можно применять только насыпным способом была предпринята попытка создания жидкого теплозащитного покрытия содержащего перлит,

который вводили в полимерное связующее в количестве 5–20 % (масс.). Для определения теплостойкости полученных композиций их наносили на металлическую пластину (толщина 1 мм), толщиной – 1-1,5 мм. Образцы термостатировали при температуре 65°C 1 ч. Для определения эффективности покрытия, подготовленные образцы помещали над сосудом с горячим ( $\approx 60^\circ\text{C}$ ) паром, и, с помощью пирометра, определяли температуру на поверхности пластины, не покрытой исследуемым составом, и защищенной поверхности. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты измерения температуры поверхности образца

Время, мин	Температура поверхности пластины, °C				
	Покрытие: нет	Покрытие: корунд	Покрытие: перлит		
			5%	10%	15%
5	54,2	52,2	53,7	51,9	51,5
10	57,4	55,8	54,4	52,2	55,1
20	63,8	58,9	56,8	52,9	59,1
30	64,8	59,2	57,4	58,2	61,7
40	67,6	60,1	60,5	60,2	62,9
60	69,8	60,9	65,3	64,7	63,5

Видно, что температура на поверхности незащищенного покрытием металла на несколько градусов выше, чем температура защищенной области. Как и ожидалось наилучшие показатели у пластины, защищенной покрытием Корунд, однако, образцы с массовой долей перлита 15 % показали сопоставимые результаты.

## КОМПЛЕКСЫ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА, КАК СТРУКТУРИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ФТОРКАУЧУКОВ

*Пучков А.Ф., Новопольцева О.М., Куцов А.Н. \*, Кочетков В.Г., Дудко Е.А.,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета,*

*\* ООО «Интов-Эласт»*

Фторкаучуки устойчивы к тепловому старению, воздействию масел, топлива, различных растворителей. Вулканизованные резины обладают высоким сопротивлением ис-



тиранию. Бифургин является эффективным вулканизирующим агентом для фторкаучуков, но нестабилен при хранении и относительно дорог. Для замены бифургина на БФК использовалась р/см, изготовленная в производственных условиях ООО «Интов-Эласт». Свойства резиновых смесей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение свойств р/см, содержащих БФК и бифургин.

Показатель	Бифургин	БФК
Условная прочность при растяжении, МПа	11,5	12,7
Относительное удлинение при разрыве, %	250	390
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	20	15
Твердость по Шору А, усл. ед.	74	75
Степень набухания, %	114	106,5

Перед набуханием проводилась экстракция в течение 10,5 часов в несколько приемов в экстракторе. Растворитель – ацетон.

Как отмечалось, при вулканизации СКФ-26 комплексным соединением бифургина с  $\epsilon$ -капролактамом (БФК-2) формируется более регулярная пространственная сетка, чем при вулканизации одним бифургином. Как и следовало ожидать, регулярность структуры обеспечивает опытным вулканизатам некоторое повышение упруго-прочностных свойств.

Для определения оптимальной дозировки синтезированного соединения варьировалось содержание БФК в составе резиновой смеси от 2,3 до 5 масс. ч. Свойства полученных резиновых смесей приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические показатели вулканизатов

Показатели	Контрольный	2,3	3	5
1. Твердость, Шор А, усл. ед.	82,00	88,00	77,00	74,00
2. Условная прочность при растяжении, МПа	13,90	14,50	15,80	10,00
3. Относительное удлинение при разрыве, %	160,00	80,00	300,00	530,00
4. Остаточное удлинение после разрыва	2,00	2,00	7,00	10,00

Как видно из таблицы 2 при дозировке от 3 до 5 масс. ч. добавки вулканизаты обладают высокими физико-механическими. Показатели термоокислительного старения и старения в масле удовлетворительны. Таким образом, оптимальное содержание композиции БФК составляет 3-5 массовые части на 100 массовых частей каучука.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОСФОРБОРХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ОЛИГОМЕРА

*С.Н.Бондаренко, В.Ф.Каблов, Н.А.Кейбал, Т.В. Крекалева,  
Волжский политехнический институт (филиал)  
Волгоградского государственного технического университета*

В настоящее время полимерным материалам уделяется все большее внимание, т.к. они широко применяются в различных отраслях промышленности, таких как шинная и резинотехническая, текстильная, автомобилестроение, самолетостроение, судостроение, вагоностроение, строительство и природоохранные технологии.

Одним из самых серьёзных недостатков, присущих таким многотоннажным полимерам, как полиолефины, стирольные пластики, полиэфирные и эпоксидные смолы, является их горючесть.

К наиболее распространенным методам снижения горючести полимеров относятся: синтез элементоорганических полимеров; модификация полимеров элементоорганическими соединениями; нанесение огнезащитных покрытий на полимерные материалы. Модификация полимеров элементоорганическими соединениями является одним из наиболее перспективных методов, так как позволяет получать полимеры пониженной горючести, как на стадии синтеза, так и на стадии переработки полимеров в конечные изделия.

В настоящее время известен ингибитор горения фосфорборсодержащий олигомер (ФБО), образующийся при взаимодействии диметилфосфита и борной кислоты, при этом в качестве побочного продукта образуется метиловый спирт. Структура, состав, наличие гидроксильных групп обуславливает возможность использования разработанного продукта в качестве огнезащитного состава для древесины и материалов ее переработки, синтетических волокон, пленочных полимерных материалов и металлоконструкций.

Сложность задачи создания полимерных материалов с пониженной горючестью состоит не только в том, чтобы найти способ снижения горючести, но еще и в том, что, снижая горючесть, необходимо сохранить ценный, а зачастую и уникальный комплекс свойств того или иного полимера.

При использовании фосфорборсодержащего олигомера в качестве модификаторов резиновых смесей в значительных количествах наблюдается снижение адгезии и физико-механических показателей образцов резины.

На наш взгляд эффективным антипиреном может являться фосфорборхлорсодержащий олигомер (ФБЭ).

ФБЭ получают в результате взаимодействия фосфорборсодержащего олигомера и эпихлоргидрина. Продукты реакции представляют собой вязкие неокрашенные жидкости, хорошо растворимые в воде, диметилформамиде, ацетоне, спиртах.

Физико-химические свойства полученных олигомеров (ФБО, ФБЭ), представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические свойства олигомеров

Наименование олигомера	Молекулярная масса	$D_{D}^{20}$	Содержание фосфора, %
ФБО	177	1,4253	15,9
ФБЭ	270	1,4611	10,5

Полученный в ходе синтеза продукт может применяться как в исходном виде, так и в виде водных растворов.

Сравнительный анализ нашего продукта и наиболее известных аналогов показал, что ФБЭ имеет невысокий расход и низкую себестоимость. Также, к конкурентным преимуществам можно отнести: доступность исходного сырья, высокую эффективность огнезащиты, широкие перспективы сбыта. Кроме того, технология получения огнезащитного состава не требует больших капиталовложений.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ЛАКТАМБОРСОДЕРЖАЩИХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

*А.Ф. Пучков, С.В. Латин, В.Ф. Каблов,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

Как показывают опыты проведенные авторами настоящего сообщения, полиоксиды бора в виде их клатратных комплексов с  $\epsilon$ -капролактамом (КБК) оказываются достаточно эффективным средством при защите резин от действия озона. Объясняя вклад бора в эти процессы, нельзя интерпретировать полученные результаты без учета известных сведений

о факте использования бора и его производных для поглощения нейтронов в оболочке ядерного реактора. Поэтому с достаточной степенью обоснованности можно полагать, что бор в поверхностных слоях эластомерной композиции способен поглощать некоторые количества нейтронов, которые, в свою очередь, могут привести к уменьшению энергии активации двойных связей в каучуке, по месту которых происходит образование озонидов и изоозонидов.

Иллюстрируя действие озона на резины из СКИ-3 (рисунок 1), можно констатировать, что присутствие КБК в каучуке существенно изменяет характер трещинообразования: резины без КБК (рис. 1, а) имеют глубокие поверхностные трещины; с небольшим его содержанием (рис.1, б) – сеть трещин редкая, а трещины не глубокие; с максимальным (рис.1, в) – трещины практически отсутствуют.

Одной из самых трудных задач при использовании производных бора является их транспортировка в эластомерной матрице. Так, соединения бора в виде борной кислоты или его оксидов, как наиболее доступных и относительно недорогих соединений, не всегда приемлемы вследствие плохой их диспергируемости в каучуке и высокой температуры плавления.

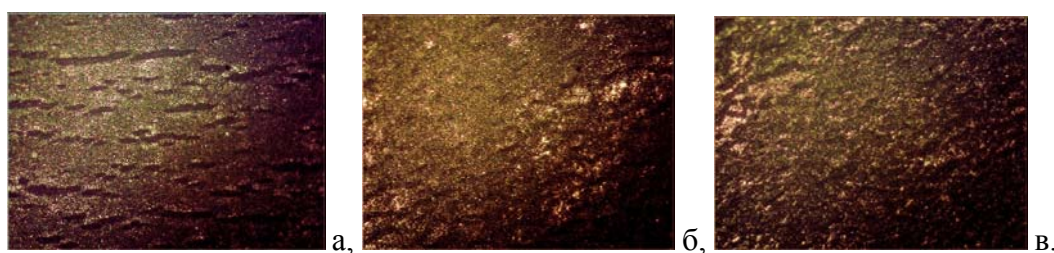


Рисунок 1 – Фотографии поверхностей резин на основе СКИ-3 после старения в среде озона ( $O_3 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$  об. %, 50 °С, 60 мин.), содержащих различные количества КБК:

а – 0 м.ч. КБК; б – 4 м.ч. КБК; в – 8 м.ч. КБК.

Одним из способов решения поставленной задачи является использование КБК.

Получение КБК осуществлялось путем совместного сплавления  $\epsilon$ -капролактама и борной кислоты при температуре 125 °С при массовом соотношении компонентов 3:2. Процесс сплавления сопровождался увеличением вязкости расплава. Полученный, таким образом, сплав после охлаждения представлял собой твердое вещество.

Как показали исследования, увеличение вязкости расплава связано с полимеризацией продуктов превращения борной кислоты (ППБК). При этом,  $\epsilon$ -капролактама остается химически несвязанным с ППБК. Так же маловероятно образование при температуре 125

°С из  $\epsilon$ -капролактама аминокaproновой кислоты или её олигомеров. Тем не менее, нельзя считать  $\epsilon$ -капролактама изолированным от полиоксидов бора. На начальном этапе образования расплава его внутренняя структура может быть представлена мицеллами, в которых ассоциаты ППБК окружены молекулами  $\epsilon$ -капролактама и существуют за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей. Далее, вполне вероятно, что раскрытие боронильных групп и последующая полимеризация ППБК произойдет внутри комплекса, образованного по типу клатратного.

Влияние клатратных комплексов на свойства эластомерных композиций не ограничивается повышением их озоностойкости.

Можно отметить, что если изменение характера трещинообразования при действии озона практически не зависит от природы каучука (исследовались резины на основе СКИ-3 и на основе бутадиен-нитрильного каучука), то другие физико-механические свойства изменяются в каждом вулканизованном каучуке по-разному. Так, полиизопрены в присутствии КБК способны претерпевать деструкцию. Визуально это подтверждается появлением липкости у вулканизатов, а их прочностные свойства способны резко уменьшаться. В то же время, резины из БНК лишь при значительном содержании КБК становятся менее прочными, но, при этом, остаются более высокомолекулярными. Данное обстоятельство может служить основанием для возможности применения КБК как антипиренов в бутадиен-нитрильных резинах.

Таким образом, удовлетворительное диспергирование производных бора в каучуке можно осуществить путем создания клатратных комплексов полиоксидов бора с оболочкой из капролактама. Использование КБК не зависимо от природы каучука способно повысить озоностойкость эластомерных композиций. Другие prerогативы бора, как например его свойство антипирена можно использовать лишь в некоторых эластомерных композициях.

## **РАЗРАБОТКА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРВИНИЛОВОЙ СМОЛЫ С УЛУЧШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ И ТЕПЛОЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ**

*М.С. Лобанова, В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, С.В. Бондаренко, Г.А. Жукова,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

Методы по повышению огнезащиты конструкций основаны на использовании негорючих материалов, которые предотвращают возгорание и препятствуют распространению огня. В настоящее время все отчетливее проявляется тенденция использования мер пассивной огнезащиты с помощью составов терморасширяющегося (вспучивающегося) типа.

Под воздействием пламени (или теплового удара) терморасширяющиеся покрытия резко увеличиваются в объеме – в несколько раз - с образованием слоя кокса, представляющего собой закоксовавшийся расплав негорючих веществ (минеральный остаток).

Выбор способа огнезащиты определяется прежде всего материалом сооружения, конструкции, изделия, подлежащего защите от возгорания.

Все более широкое применение в различных областях промышленности находят стеклопластики. Основным преимуществом стеклопластиков является повышенная прочность и низкая плотность по сравнению с металлом, они не подвержены воздействию коррозии.

Однако наряду с ценным комплексом свойств, которыми обладают стеклопластики, к их существенному недостатку следует отнести невысокую стойкость к воздействию открытого пламени.

С целью устранения данного недостатка были разработаны новые покрытия на основе перхлорвинилового смолы (ПХВС) с улучшенными адгезионными и теплозащитными свойствами для стеклопластика.

В работе исследования проводились на композиции, представляющей собой раствор перхлорвинилового смолы в смеси органических растворителей бутилацетат : ацетон в соотношении 1:1.

Для повышения огнестойкости покрытия в состав композиции вводился антипирен, представляющий собой фосфорборхлорсодержащий олигомер (ФБЭ).

Для повышения адгезионных свойств покрытия в композицию вводился также полиэтиленполиамин (ПЭПА). Введение ПЭПА в композиции происходило до достижения рН = 6-7.

С целью определения эффективности разработанных огнезащитных составов проведены исследования по определению основных физико-механических показателей покрытий в зависимости от рецептуры.

Установлено, что при одновременном введении в состав композиции антипирена ФБЭ и нейтрализующего агента ПЭПА, адгезионные показатели покрытия значительно повышаются.

Испытания покрытий проводились по разработанной методике путем воздействия на обработанный образец стеклопластика источника открытого огня. Температура измерялась прибором – пирометр С-300.3.

В результате испытаний установлено, что наиболее оптимальное содержание ФБЭ составляет 8,5 – 11,5 % от массы исходной композиции, оптимальная толщина покрытия составляет 0,7 мм, при этом коэффициент вспучивания достигает 8,53 при различных содержаниях ФБЭ, а время достижения предельного состояния опытных образцов увеличилось примерно в 1,5 раза.

Таблица 1 - Влияние содержания модификатора ФБЭ на обеспечение огнестойкости покрытия на основе ПХВС

Содержание ФБЭ, %	Без добавки		8,5		10,0		11,5	
	0,5	0,7	0,5	0,7	0,5	0,7	0,5	0,7
Толщина покрытия, мм	0,5	0,7	0,5	0,7	0,5	0,7	0,5	0,7
Коэффициент вспучивания	1,43	1,55	3,64	4,23	5,80	7,80	7,94	8,53
Время достижения температуры 200 °С, с	19	21	32	35	24	41	28	46
Время достижения предельного состояния, с	26	29	37	43	30	47	36	54
Температура необогреваемой стороны подложки через 25 с, °С	260	247	142	138	206	111	188	111

Таким образом, установлено, что полученный продукт ФБЭ является эффективным антипиреном, введение которого в состав композиции не влияет на физико-механические показатели покрытия.

Предлагаемые огнестойкие покрытия на основе перхлорвиниловой смолы могут применяться для защиты от огня конструкций из стеклопластика.

## КЛЕЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРВИНИЛОВОЙ СМОЛЫ С ПОВЫШЕННОЙ АДГЕЗИЕЙ К МЕТАЛЛАМ

*М.С. Лобанова, В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, С.В. Бондаренко, Г.А. Жукова,*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

В настоящее время крепление с помощью клеев является перспективным методом крепления материалов, используемым на производстве и в различных технологических процессах. Однако, склеивание металлов стало применяться сравнительно недавно, и является альтернативой сварке и клепке. Данный способ имеет ряд преимуществ: равномерное распределение напряжений по площади соединения; упрочнение конструкции в местах соединения; возможность склеивать разнородные материалы и материалы, которые нельзя клепать или сваривать; снижение вибрации конструкции; герметичность клеевого соединения при давлении и вакууме; соединяемые материалы не подвергаются таким температурным колебаниям, как при сварке; клеевое соединение не образует гальванические пары, не вызывает рекристаллизацию материалов и не способствует коррозии (растрескиванию) субстрата; лучший внешний вид и более ровная поверхность, что в свою очередь позволяет использовать технологию склеивания в серийном производстве.

В промышленности используются клеи на основе перхлорвинилового смолы, которые отличаются высокой адгезией ко многим материалам. Соединения на этих клеях не теряют прочности при воздействии агрессивных сред - кислой и щелочной, а конструкции обладают стойкостью к воздействию огня. Однако, адгезия такого клея к металлам не велика.

Таким образом, задача разработки клеевых композиций на основе перхлорвинилового смолы с повышенными адгезионными свойствами к металлам представляется актуальной.

В работе в качестве клея исследовалась композиция, представляющая собой раствор перхлорвинилового смолы в смеси органических растворителей бутилацетат : ацетон в соотношении 1:1.

Для повышения адгезионных свойств клея в состав композиции вводились модификаторы, представляющий собой фосфорборхлорсодержащий олигомер (ФБЭ) и полиэтиленполиамин (ПЭПА).



В ходе исследований установлено, что при одновременном введении в состав клеевой композиции ФБЭ и ПЭПА, адгезионные показатели клея значительно повышаются. Экспериментальным путем было определено оптимальное соотношение данных компонентов, обеспечивающих наилучшую адгезию при склеивании металла (Сталь3). Важным фактором, оказывающим влияние на условия формирования адгезионного контакта, является температурный режим. В результате исследований было установлено, что оптимальными условиями отверждения клеевой композиции являются выдержка склеенных материалов под грузом 2 кг в течение 2 часов при температуре 70 °С. Повышение температуры в момент формирования адгезионного контакта вызывает снижение вязкости композиции и благоприятствует достижению в конечном итоге более высокой адгезионной прочности.

Качество клеев определяется в первую очередь их клеящей (адгезионной) способностью. Клеящая способность адгезива оценивалась по прочности клеевого крепления исследуемых подложек при равномерном отрыве. Испытания клеевых композиций на адгезионные свойства осуществлялись на адгезиметре.

Установлено, что наиболее эффективное содержание модификаторов, способствующее максимальному увеличению адгезионной прочности, составляет 0,2 % от массы исходной композиции при соотношении ФБЭ:ПЭПА = 1:2, при этом прочность клеевого крепления металла Сталь 3 возрастает на 35 % (рис.1).

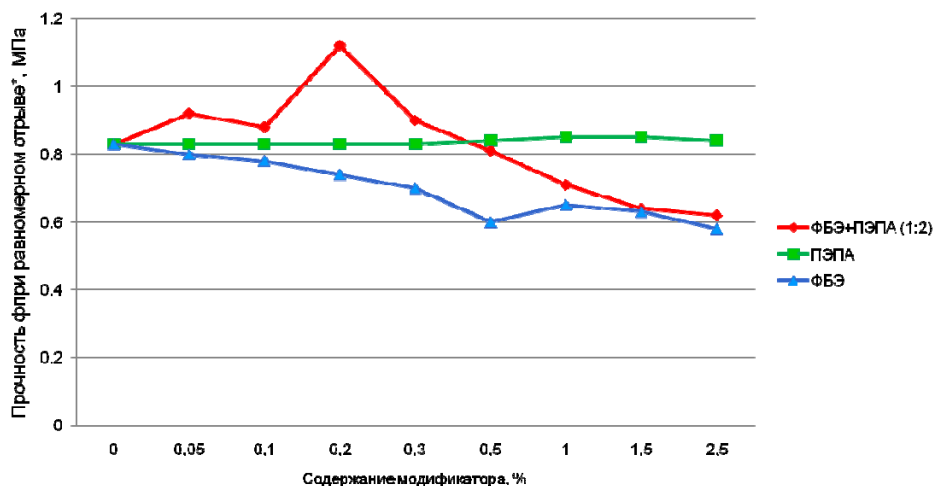


Рисунок 1 - Влияние содержания модификаторов на прочность клеевого крепления металла Сталь 3

Вследствие анализа полученных данных установлено, что увеличение адгезионной прочности происходит нелинейно. В большинстве случаев зависимость между величиной адгезионной прочности и количеством модификатора носит экстремальный характер.

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ АЗОЛОВ

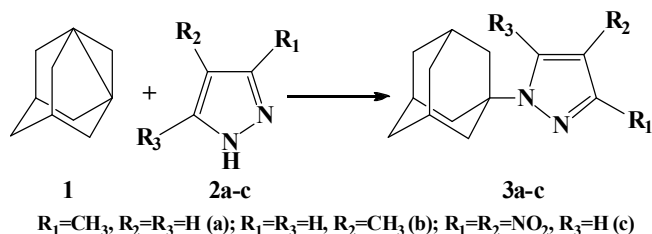
Бутов Г.М., Лысых Б.А.

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

Адамантилсодержащие гетероциклические соединения активно исследуются как потенциальные лекарственные препараты, например, адамантилсодержащие пиразолы-обладают широким рядом активностей [1-4]. Перспективным путем синтеза адамантилзамещенных азолов является использование в качестве исходного реагента напряженного [3.3.1] пропеллана, 1,3-дегидроадамантана (1,3-ДГА), имеющего большое сродство к протону, чем обусловлена высокая реакционная способность с протоноподвижными соединениями. Ранее нами сообщалось о возможности синтеза 1-(1-адамантил)пиразолов прямым взаимодействием 1,3-ДГА с азолом [5], основным направлением реакции являлось N-адамантирование пиразольного кольца N-незамещенных пиразолов.

Для изучения N-адамантирования по NH-связи нами было исследовано взаимодействие 1,3-ДГА (**1**) с N-незамещенными пиразолами из ряда: 3-метил-1*H*-пиразол (**2a**), 4-метил-1*H*-пиразол (**2b**), 3,4-динитро-1*H*-пиразол (**2c**).



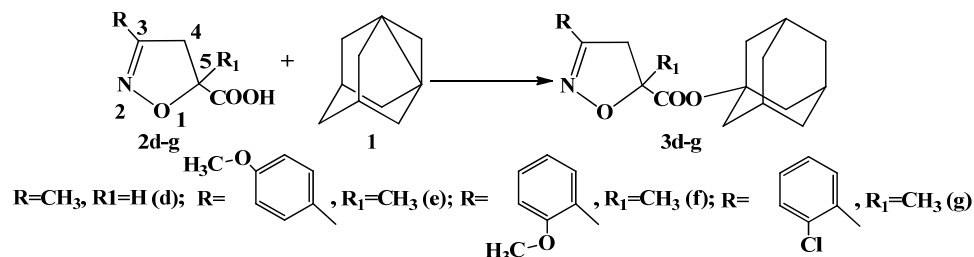
Адамантирование пиразолов (**2a-c**) в мягких условиях (в течение 3-4 часов при температуре 35-40 °С в среде диэтилового эфира) приводит к соответствующим N-адамантилсодержащим пиразолам (**3a-c**), однако выход не превышал 20-30%.

Анализ хромато-масс-спектров реакционных масс в синтезах (**3a-c**) не показал наличия заметных количеств продуктов C-адамантирования.

Для повышения выхода, реакцию необходимо проводить при более жестких условиях. При проведении реакции в массе исходных пиразолов (**2a-b**), при температуре 80-90 °С и продолжительности 4 часа, выход целевых соединений (**3a-b**) составил 70-90%.

В продолжение изучения реакции адамантирования азолов, нами было осуществлено не исследованное ранее взаимодействие 1,3-ДГА с 3-R-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновыми кислотами: 3-метил-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновой (**2d**), 3-(4-

метоксифенил)-4,5-дигидро-5-метилизоксазол-5-карбоновой (**2e**), 3-(2-метоксифенил)-4,5-дигидро-5-метилизоксазол-5-карбоновой (**2f**) и 3-(2-хлорфенил)-4,5-дигидро-5-метилизоксазол-5-карбоновой (**2g**) кислотами. Реакция в среде инертного растворителя, при температуре 100-101 °С, при продолжительности 1 ч приводила к соответствующим адамантилсодержащим эфирам 3-R-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновых кислот 83-98%.



Строение полученных адамантилсодержащих азолов подтверждено методом масс-спектрологии и ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии.

Литература:

- Small Organic Compounds Enhance Antigen Loading of Class II Major Histocompatibility Complex Proteins by Target the Polymorphic P1 Pocket. / S. Höpner, K. Dickhaut, M. Hofstätter, H. Krämer, D. Rückerl, J. A. Söderhäll, S. Gupta, V. Marin-Esteban, R. Kühne, C. Freund, G. Jung, K. Falk, O. Röttschke. // *The Journal of Biological Chemistry*. - 2006. - vol.281., №50. - pp.38535-38542.
- Biochemical and pharmacological profile of a potent and selective nonpeptide antagonist of the neurotensin receptor. / D. Gully, M. Canton, R. Boigegrain, F. Jeanjean, J. C. Molimard, M. Poncelet, C. Guedet, M. Heaulme, R. Leyris, A. Brouard. // *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*. -1993. -90(1). -pp.65–69.
- Cancer, Chemistry, and the Cell: Molecules that Interact with the Neurotensin Receptors. / R. M. Myers, J. W. Shearman, M. O. Kitching, A. Ramos-Montoya, D. E. Neal, S. V. Ley. // *ACS Chemical Biology*. -2009. - Vol.4., №7. -pp.503–525.
- Biochemical and pharmacological activities of SR 142948A, a new potent neurotensin receptor antagonist. / D. Gully, B. Labeeuw, R. Boigegrain, F. Oury-Donat, A. Bachy, M. Poncelet, R. Steinberg, M. F. Suaud-Chagny, V. Santucci, N. Vita, F. Pecceu, C. Labbé-Jullié, P. Kitabgi, P. Soubrié, G. L. Fur1, J. P. Maffrand. // *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*. – 1997. -280. - pp.802–812.
- Адамантирование азолов 1,3-дегидроадамантаном. II Селективное N-адамантирование пиразолов. / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Б. А. Лыских, Л.Д. Конюшкин, С.И. Фирганг // *Журнал органической химии*.-2011.- т. 47., №. 1.- с. 150–151.

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИКА  
ПРОАМИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ИНИЦИИРУЮЩИХ  
СИСТЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
ХЕМОСОРБЕНТОВ**

*Е.А. Перевалова, О.В. Горбань, М.А. Мальцуков*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

Метод привитой полимеризации является одним из наиболее перспективных направлением изменения физико-химических свойств существующих высокомолекулярных соединений, который позволяет направленно изменять как химический состав, так и структуру полимера. С применением данного метода ранее нами были получены волокнистые хемосорбенты на основе поликапроамидного (ПКА) волокна, модифицированного прививкой полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМА) и полиглицидилметакрилата (ПГМА) [1, 2].

Сорбционная способность модифицированного волокна напрямую зависит от количества привитого сополимера (ПСП), а эффективность самого метода привитой полимеризации для введения сорбционно-активных групп в макромолекулу поликапроамида во многом зависит от применяемой иницирующей системы.

В данной работе изучалось влияние типа иницирующей системы на эффективность процесса привитой полимеризации с целью получения наибольшего выхода привитых сополимеров и выбор иницирующей системы перспективной с научной и практической стороны. Для синтеза ПСП различного состава широко применяется иницирование с помощью окислительно-восстановительных систем (ОВС). Особенностью окислительно-восстановительного иницирования является низкая энергия активации – 50,1– 83,6 кДж/моль, что позволяет проводить сополимеризацию при более низких температурах [1].

В качестве объектов исследования были выбраны три окислительно-восстановительные системы:  $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ , в первой из которых  $\text{H}_2\text{O}_2$  является восстановителем, а в двух других – окислителем. Были изучены основные закономерности процесса привитой полимеризации поликапроамида для каждой из иницирующих систем, а так же влияние типа иницирующей системы на выход ПСП. Так же были оценены перспективы каждой из ОВС с практической точки зрения. Изучена сорб-

ционная активность полученных сополимеров. Полученное модифицированное волокно характеризуется статической обменной емкостью (СОЕ) 3,0-3,5 мг-кв·г<sup>-1</sup> по отношению к анионам, СОЕ по отношению к катионам составляет 1,8-2,05 мг-экв·г<sup>-1</sup>.

Исследование физико-механических показателей модифицированного волокна показали, что при значительном увеличении сорбционной активности, наблюдается незначительное уменьшение прочности волокна, что не исключает возможность дальнейшей переработки модифицированного волокна в нетканые или иные материалы.

Таким образом, с использованием различных иницирующих систем получен материал, на основе поликапроамидного волокна, который в привитых цепях содержит фрагменты ПДМАЭМА и ПГМА и может быть использован как многофункциональный волокнистый хемосорбент.

Литература:

1. Перевалова, Е. А. Интенсификация процесса получения модифицированного поликапроамидного волокна / Е.А. Перевалова, В.Ф. Желтобрюхов, С.М. Москвичев // Журнал прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2004.- Т. 77. Вып. 1. - С.148 - 151.
2. Перевалова, Е. А. Изучение привитой сополимеризации поликапроамида и глицидилового эфира метакриловой кислоты в присутствии различных иницирующих систем / Е.А. Перевалова, Г.М. Бутов, А.Д. Воронина // Современные наукоёмкие технологии. - 2010. - № 5. - С. 90-92.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОЗОНИРОВАННОГО ХЛОРИРОВАННОГО НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА**

*Провоторова Д.А., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н.*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

Эпоксидирование, представляющее собой частный случай химической модификации, является весьма эффективным способом улучшения свойств каучуков. Благодаря высоким прочностным, адгезионным и диэлектрическим характеристикам материалов на основе эпоксидированных каучуков последние применяются в различных отраслях техники в качестве покрытий, замазок, адгезивов, компаундов и т.п.

Известно, что эпоксидные соединения являются хорошими плёнкообразователями в клеевых составах, а также повышают общую вязкость композиций. Кроме того высокая реакционная способность эпокси-групп обеспечивает наилучшие адгезионные показатели.

Одним из вариантов введения эпоксидных групп в структуру каучука является озонирование, поскольку озон отличается высокой реакционной способностью по отношению к двойным связям, ароматическим структурам и С-Н группам макроцепи.

В данной работе рассматривалась возможность озонирования хлорированного натурального каучука (ХНК) с целью улучшения адгезионных свойств клеев на его основе. Для озонирования был взят ХНК трёх марок: CR-10, CR-20 и S-20.

В ходе озонирования варьировались такие параметры как концентрация озона ( $5 \cdot 10^{-5}$ ), температура ( $23^\circ\text{C}$ ), время проведения процесса 0,5-2 часа.

Установлено, что наилучшие адгезионные показатели по сравнению с исходными значениями достигаются при времени озонирования 1 час. Улучшение прочности клеевого крепления резин на основе различных каучуков составляет 10-40%.

Таким образом, озонирование позволяет повысить прочность крепления вулканизатов, поэтому является целесообразным методом модификации ХНК. Меняя один из параметров в процессе озонирования можно добиться такого содержания эпоксидных групп, при котором показатели адгезионной прочности будут максимальными.

## **КЛЕЕВЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВОЛОКНИСТЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

*К.Ю. Руденко, Н.А. Кейбал, В.Ф. Каблов, С.В. Бондаренко,  
Волжский политехнический институт (филиал)  
Волгоградского государственного технического университета*

В области клеевых технологий одной из определяющих тенденций являются исследования, направленные на усовершенствование технологии получения полимерных клеев с целью создания универсального связующего для конструкционных материалов.

В настоящее время существует большой ассортимент клеев. Широкое применение, среди которых находят резиновые клеи отличающиеся возможностью создания эластичных швов при склеивании, что существенно улучшает эксплуатационные свойства клеевой конструкции, испытываемой в динамическом режиме.

Улучшить эксплуатационных свойств клеевой композиции можно путём модификации. Как известно, для модификации полимеров и композитов используют наполнители.

Известно, что среди непрерывных армирующих наполнителей наибольшее распространение получили волокнистые материалы. Поэтому, для исследований были выбраны волокна различной природы, свойства которых регулировались физической и химической обработкой.

Клеи марки 88 известны многим техническим работникам, кроме того широко используется в домашнем хозяйстве. Поэтому увеличение адгезионных свойств данных составов является актуальным.

К крупнотоннажно выпускаемым резиновым клеям относят клеевые составы марки – 88 НТ, которые применялись для проведения исследований.

В качестве армирующих материалов изучались полиамидные, и базальтовые волокна.

Изменение адгезионных показателей исследуемых композиций оценивалось на вулканизированных резинах на основе: полиизопренового (СКИ-3), этиленпропиленового (СКЭПТ-40), бутадиеннитрильного (СКН-18) и хлоропренового (ХК) каучуков.

В целом эффективность армирования полимерных композиций зависит от ряда факторов, среди которых:

- влияние типа и содержания наполнителя;
- длины и размеров;
- адгезии между наполнителем и полимерным связующим;
- ориентации волокон.

Регулирование указанных факторов позволяет улучшать технологические свойства получаемых композиционных материалов.

При определении влияния типа и содержания волокнистых наполнителей на адгезионные свойства клеёв серии 88 были выявлены следующие закономерности, введение в клеевые композиции волокнистых наполнителей в количествах 0,3 – 0,5% приводит к повышению прочности клеевого крепления резин в среднем на 40%.

При проведении оптимизации полученных результатов на примере использования полиамидных волокон, было установлено, что модификация волокнистых наполнителей повышает прочность склеивания в среднем на 40 – 50%.

Мы предполагаем, что усиление прочности клеевого крепления объясняется двумя механизмами.

Горизонтальное расположение волокон усиливает когезионную прочность клеевой плёнки. Данный механизм хорошо известен в литературе и наглядно подтверждается микрофотографиями выше.

Кроме того на поверхности плёнок наблюдалось частичное вертикальное расположение волокон, что приводило механическому заклиниванию их в порах и неровностях резиновой подложки, тем самым увеличивая адгезионную прочность клея.

Таким образом, в результате проведенных исследований были выявлены закономерности влияния типа и содержание волокнистых наполнителей на адгезионные свойства клеевых составов серии 88 при склеивании резин.

## **АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ОБОРУДОВАНИЯ**

*С.В. Лашина,*

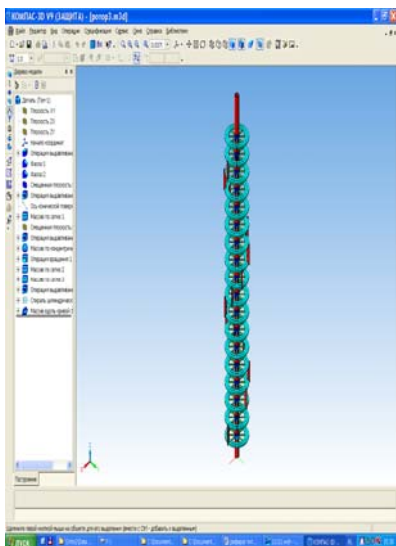
*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

Аппараты со свободно стекающей пленкой могут быть эффективно использованы как массообменные, и в ряде случаев для проведения газожидкостных реакций. Особо следует отметить перспективы применения роторно-пленочных аппаратов как теплообменников в процессах получения различных полимеров, обладающих высокой вязкостью.

Преимуществами рассмотренного пленочного аппарата является кратковременный контакт раствора с поверхностью нагрева и некоторый рост коэффициента теплопередачи. Недостатками пленочных аппаратов с подвижным ротором является их сравнительная небольшая производительность, сложность регулирования процесса при колебаниях давления греющего пара и начальной концентрации раствора, большая чувствительность к содержанию твердых частиц в выпариваемом растворе, наличие подвижных узлов требующих ухода и ремонта, а так же при их размещении необходимы большие производственные территории. Производительность пленочных аппаратов ограничена размерами ротора. Однако с увеличением диаметра и длины аппарата значительно усложняется балансировка ротора и обеспечения его соосного размещения в корпусе.





**Рисунок 1. Модель**

особое место уделяется проведению прочностных расчетов, как наиболее сложных и трудоемких. Для сокращения времени расчета и исключения влияния человеческого фактора разработана методика прочностного расчета основного элемента аппарата – ротора в среде САПР APM WinMachine. APM WinMachine – наукоемкий программный продукт, созданный на базе современных инженерных методик проектирования, численных методов механики и математики. Ротор аппарата представляет собой сложную конструкцию состоящую из вала, ступицы насаженной на вал, опоры и непосредственно самих лопаток. Расчет сборочного элемента ротора производился при помощи метода конечных элементов (МКЭ). В нашей стране для реализации МКЭ разработана САД/САЕ система APM WinMachine, созданная в Научно – техническом центре «Автоматизированное проектирование машин» (НТЦ АПМ).

Для реализации расчета была создана 3D модель в САПР Компас (рис.1), далее она импортирована в модуль APM Studio (рис.2), где были проставлены силы и места закрепления, там же проведено разбиение модели на конечно-элементную сетку. После чего на расчет вал ротора отправлен в модуль APM Structure 3D.



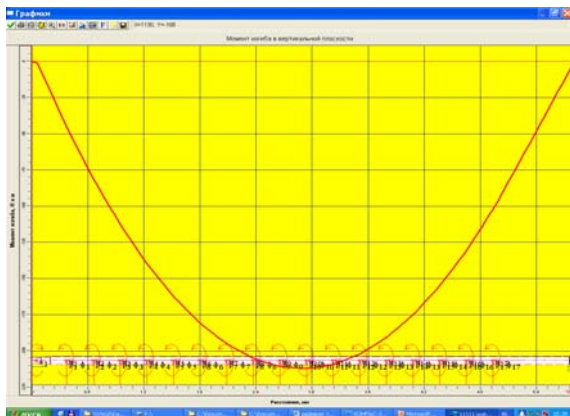
**Рисунок 2. Модель ротора APM Studio**



**Рисунок 3. Результаты**

Он позволяет рассчитать величины напряжений и деформаций в любой точке конструкции, как с учетом внешнего нагружения, так и с учетом собственного веса каждого элемента. Для имитации работы конструкции были приложены нагрузки от ступиц, опоры и лопаток, учитывалось влияние рабочей среды на элементы конструкции.

Результаты расчетов с помощью специального визуализатора представляются в цветовой гамме, в виде изолиний или форме эпюр напряжений, моментов, сил, деформаций, что существенно облегчает анализ полученных результатов (рис.3,4).



**Рисунок 4. Результаты расчета**

## **СОРБЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

*В.Ф. Каблов, Д.А. Кондруцкий, М.В. Судницина,  
Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

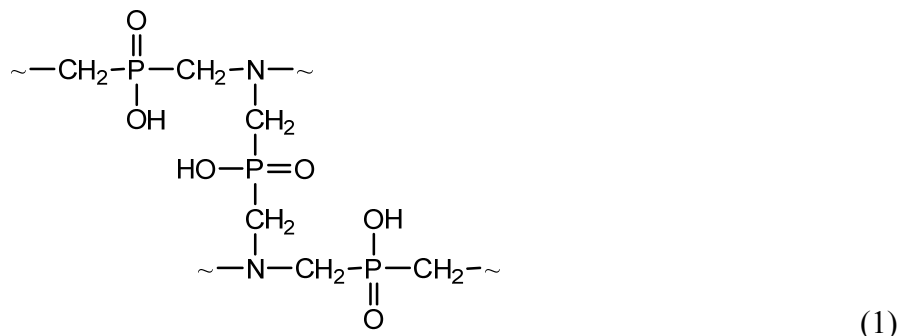
Объектами исследования являлись новые ионообменные материалы с адаптивной селективностью.

Цель работы – исследование возможности использования селективных ионообменных материалов, полученных темплатным синтезом, в процессах разделения редкоземельных элементов.

Синтез ионообменных полимеров – поли- $\alpha$ -метиленаминофосфиновых кислот, может быть осуществлен различными способами с использованием различных систем мономеров. Подбор оптимального качественного и количественного состава системы мономеров представляет важную задачу на пути к разработке технологии получения целевого материала, которая может быть решена только экспериментальным путем.

Для проверки селективных свойств ионообменного материала, структурная формула чередующегося звена (1) которого представлена ниже, на экспериментальной установке в непрерывном режиме проведен эксперимент по селективному (избирательному) разделению лантана и церия из приготовленного раствора солей этих элементов с концентраци-

ей 0,062 н. лантана (III), 0,048 н. церия (III) с использованием двух колонок, заполненных новыми ионообменными «комплементарными» материалами селективными к церию (колонка №1) и лантану (колонка №2).



Эксперимент показал, что действительно имеет место селективное разделение элементов. При полной динамической обменной емкости по церию 270,5 г-экв/м<sup>3</sup> в колонке №1, заполненной цериевым ионообменным материалом, селективность составила 93 % по регенерируемому иону церия. В колонке №2, заполненной лантановым ионообменным материалом, селективность составила 99 % по регенерируемому иону лантана. Полная динамическая обменная ёмкость по лантану 414,9 г-экв/м<sup>3</sup>.

Следует отметить, что лантан (III) и церий (III) выбраны для разделения с целью демонстрации решения одной из сложных проблем, существующих в промышленности, по разделению и выделению редких и рассеянных элементов.

## КАПСУЛИРОВАНИЕ БЛОКИРОВАННОГО ПОЛИИЗОЦИАНАТА КРЕМНЕЗЕМАМИ С РАЗЛИЧНОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ РЕЗИНОКОРДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*Пучков А.Ф., Бычкова О.В., Спиридонова М.П., Каблов В.Ф.*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

БКПИЦ-ДБСП представляет собой блокированный в присутствии аппретирующих агентов (терефталевой и адипиновой кислот) полиизоцианат на основе 4,4'-

дифенилметандиизоцианата (ПИЦ), осажденный на коллоидной кремнекислоте БС-100.

В работе исследуются возможность использования в качестве капсулирующих веществ различных типов кремнекислот, в частности белых саж БС-50 и БС-100, Росил 175 и Аэросил А175. В лабораторных условиях капсулирование проводили в шаровой мельнице в течение 30 мин. Содержание кремнекислотных наполнителей во всех случаях составляет 50 % (мас.). Блокированные ПИЦ (БП), капсулированные на БС-50, БС-100 и Росилом 175, представляют собой не слеживающиеся, малопылящие, порошкообразные продукты.

Взаимодействие в системах «БП – наполнитель» изучали с помощью золь-гель анализа. Экстрагирование проводили толуолом в аппарате Сокслета. Вероятность протекания химического взаимодействия между функциональными группами БП и кремнезема, как видно из рисунка 1, незначительна. В течение пяти часов экстрагирования из систем вымывается практически вся органическая часть. Лишь в случаях Росила 175 и Аэросила А175 окончательная доля неэкстрагированного продукта составляет около 6%. При этом наибольшей скоростью десорбции обладают продукты, капсулированные белыми сажами БС-50 и БС-100. Продукты с Аэросилом А175 и Росилом 175 характеризуются не только меньшей скоростью десорбции органической части, что свидетельствует о более сильном адсорбционном взаимодействии в этих системах, но и в конечном итоге, возможностью протекания химических реакций на поверхности частиц кремнезема.

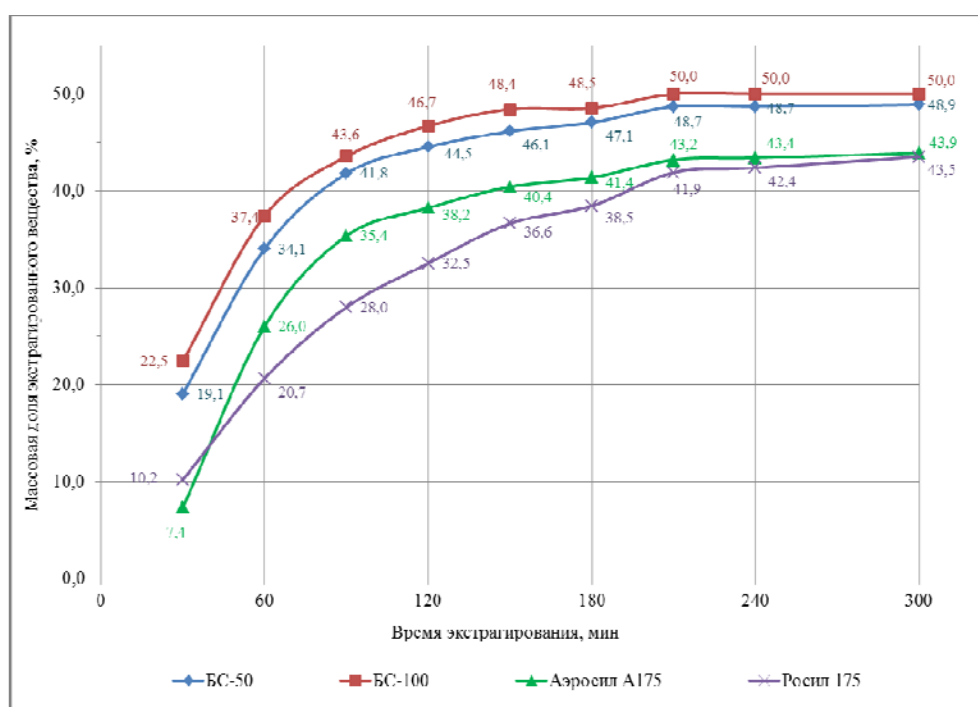


Рисунок 1 – Зависимость массовой доли экстрагируемого вещества от времени экстрагирования

Анализ данных таблицы 1 указывает на тенденцию повышения прочности связи с увеличением удельной поверхности белой сажи. В наибольшей степени это проявляется в системах с Росилом 175.

Таблица 1 – Прочность связи каркасной резиновой смеси с нитью корда

Тип корда	Прочность связи, Н-метод, кгс			
	БС-50	БС-100	Аэросил 175	Росил 175
30ЛР	14,9	14,9	14,8	15,5
21КНТС	10,7	10,8	10,9	11,2

В производственных условиях ОАО «Волтайр-Пром» последовательно проводятся испытания БП, капсулированных различными силикадами: БС-100, Росилом 175 и т.д..

Испытания модификатора БКПИЦ-ДБСП, капсулированного БС-100, показали, что по обеспечению прочности связи каркасной резины с капроновым кордом 30КНТС-Д он превосходит серийно используемый модификатор БКПИЦ-ДБС. Основными факторами, отвечающими за повышение функциональных свойств, являются увеличенное (в сравнении с БКПИЦ-ДБС) содержание полиизоцианата, взятое для синтеза продукта, возможное участие в формировании адгезионного контакта коллоидной кремнекислоты, а также присутствие в составе продукта аппретирующих агентов – терефталевой и адипиновой кислот. Все остальные показатели опытных резиновых смесей и их вулканизатов имеют практически такие же значения, как и показатели серийных смесей и их вулканизатов или соответствуют требуемым нормам.

## **СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ КРЕМНЕКИСЛОТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

*Шабанова В.П., Каблов В.Ф., Аксенов В.И., Полякова С. А.,*

*Галкина А. В., Полянина А.Н.*

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета*

Наполнители занимают первое место среди компонентов полимерных композиций (пластмасс, резин) по объему их применения, так и по важности. В их присутствии могут значительно меняться свойства композиции до и после отверждения или вулканизации.

В настоящее время кремнекислотные наполнители (ККН) широко используются в шинной промышленности, так как позволяют увеличить сопротивление порезам и расслаиванию рисунка протектора, а также усталостную выносливость и улучшить ряд других ценных и нормированных характеристик. Однако, применение ККН, так называемым, «сухим способом» в составе резиновых смесей связано с неэкологичным, длительным и энергозатратным процессом смешения их с каучуками. Адсорбция неполярных макромолекул на высокополярных частицах ККН затруднена. Из-за гидрофильной структуры поверхности ККН недостаточно взаимодействуют с полимерами, и не обеспечивается необходимая степень усиления каучуков. Частицы ККН активно взаимодействуют друг с другом, повышается вязкость, резиновые смеси сильно разогреваются при изготовлении.

Для обеспечения достаточной связи между каучуком и полярной поверхностью ККН их модифицируют, в основном, дорогостоящими кремнийорганическими соединениями, которые не обеспечивают необходимого уровня вулканизационных и адгезионных характеристик в шинных резинах.

Нами предложены новые способы модификации ККН: на стадии получения полиамида, на стадии изготовления резиновых смесей.

В данной работе проводили модификацию белой сажи БС-100 на стадии полимеризации капролактама. Перед модификацией удаляли воду с поверхности ККН прокаливанием наполнителя в течение 2 - 3 часов при температуре 150 °С.

Разработаны условия проведения химической модификации ККН на стадии полимеризации капролактама в дистиллированной воде (температура, время, соотношение реагентов, порядок введения).

Эффективность модификации ККН на стадии полимеризации капролактама зависит от условий проведения предварительного термостатирования белой сажи ККН. Найдены оптимальные температура, время термостатирования белой сажи БС-100. Показано, что повышение температуры термостатирования белой сажи БС-100 до 400 °С приводит к дополнительному увеличению массы модифицированных ККН на 10 %.

Проведены исследования по химической модификации ККН капролактамом непосредственно при изготовлении резиновых смесей в пластографе «Брабендер». На эффективность модификации ККН влияют порядок введения, способ введения модифицирующей добавки, температура изготовления резиновых смесей.

Выбор способа модификации ККН зависит от свойств получаемой композиции. Однако, способ модификация ККН в пластографе «Брабендер» предпочтительнее, по-

сколькo более экологичнее и безопаснее, потребляется меньше энергии, значительно сокращается время модификации.

Эффективность влияния способа модификации белой сажи БС-100 определяли на протекторных резиновых смесях и резинах. Определена оптимальная дозировка модифицированной белой сажи БС-100 при изготовлении резиновых смесей. При изготовлении резиновых смесей с модифицированным ККН или при модификации его непосредственно в «Брабендере», снижаются вязкость, температура и время изготовления резиновых смесей. Модифицированные ККН легко и быстро вводятся в полимерную композицию, а в дальнейшем ускоряют и введение не модифицированного ККН.

При использовании в составе резиновых смесей серной вулканизации модифицированный ККН способен работать как ускоритель вулканизации. Замена 5-10 масс.ч ККН на модифицированный приводит к повышению скорости вулканизации на 20 - 30 %.

Таким образом, показана эффективность проведения модификации предварительно термостатированного ККН при температуре 400 °С на стадии полимеризации капролактама разными способами.

#### Литература:

- 1 Каблов, В.Ф. Модификация кремнеземных наполнителей для шинных резин / В.Ф. Каблов, В.П.Шабанова, В.И. Аксенов, Л.В. Шпанцева, Д.А. Питушкин / Сборник докладов XV11 международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии – 2011», 23 — 27 мая, 2011 года, Москва.
- 2 Каблов, В.Ф. Модификация кремнезема для протекторных резин /В.Ф. Каблов, В.П. Шабанова, Д.А. Питушкин, А.В.Синельков / Сборник трудов международной конференции «XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» 25 — 30 сентября, 2011 года, Волгоград, Россия, Т.3, с. 212.