СЕКЦИЯ 1. ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ Na^+-МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

О. А. Барковская, С. В. Кудашев
Волгоградский государственный технический университет,
студент, доцент

Полифторированные спирты-теломеры типа $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ со степенью теломеризации n=2÷5 являются побочными продуктами промышленного производства 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 (n=1), который используется в качестве универсального растворителя при производстве деталей микросхем, материнских плат и микропроцессоров в компьютерной, вычислительной технике, а также микро- и наноэнергетике.

В связи с чем, модификация полифторированными спиртами-теломерами высокодисперсного слоистого алюмосиликата Na^+-монтмориллонита, способного в определенных условиях расслаиваться на отдельные пластины толщиной порядка 1 нм и длиной 20-250 нм, с целью последующего его использования в качестве «носителя» полифторированных групп – вызывает несомненный интерес.

Разработана технология физико-химического синтеза нанокомпозитов на основе отходов производства 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 и Na^+-монтмориллонита, позволяющая в условиях ультразвукового диспергирования получать наноматериалы с предельным содержанием спиртов-теломеров до 44,0 % масс.

Разработанные нанокомпозиты были испытаны в качестве сухих смазочных наноматериалов, способных эксплуатироваться в условиях динамично изменяющихся нагрузок. Техническим результатом использования полифторалкильных органоминеральных комплексов являются высокие трибологические свойства и надежность работы заявляемого антифрикционного твердого смазочного материала с максимальной длиной перфторуглеродной цепи при различной продолжительности и высоких скоростях трения.

Результаты, полученные методом рентгеновской дифракции на малых углах рассеяния, свидетельствует о том, что упорядоченных слоистых систем с фиксированным межслоевым расстоянием в случае синтезированных наноматериалов не формируется, а наблюдается образование нанокомпозитов с явным смешаннослойным характером, который наиболее проявляется для Na^+-монтмориллонита, модифицированного спиртами с «четной» степенью теломеризации.

Таким образом, теломерные отходы промышленного производства 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 могут быть использованы для получения нанокомпозиционных материалов, способных найти применение в трибологии, энергетике, в сфере твердотельной электроники и других областях науки и техники.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОЛИТИЧЕСКОГО ШТАММА МИКРООРГАНИЗМОВ ИЗ ОБЪЕКТОВ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

Д.А. Максимов, магистр;
И.В. Владимцева, профессор
Волгоградский государственный технический университет

Одним из путей решения продовольственной проблемы, устранения белкового дефицита является использование целлюлозосодержащего сырья, в частности, древесной и кустарниковой растительности, которая может служить основой для микробиологического синтеза многих ценных биотехнологических продуктов. Целлюлозоразлагающие штаммы микроорганизмов могут быть перспективны для биологической очистки сточных вод и биодеградации отходов сельского хозяйства.

Целью данной работы являлось выделение из объектов внешней среды и изучение основных свойств микроорганизмов, способных разлагать целлюлозу.

Для выделения микроорганизмов готовили синтетическую среду, содержащую источники минерального питания: NH_4NO_3 – 0,2%, KH_2PO_4 – 0,1%, $CaCl_2$ – 0,03%, $MgSO_4$ – 0,005%, $CaCO_3$ – 0,5%. Полученную среду кипятили в течение 1 мин, постоянно перемешивая, и стерилизовали автоклавированием при 1 атм в течение 15 мин.

В широкогорлую колбу с 200 мл стерилизованной синтетической средой внесли 1 г фильтровальной бумаги, состоящей из целлюлозы, и 1 г почвы в качестве источника микроорганизмов. Колбу поместили в термостат на 10 суток при температуре 37°С. По истечении периода инкубации с помощью бактериальной петли извлекли из колбы кусочек фильтровальной бумаги и произвели посев на селективную плотную питательную среду, содержащую 0,5% мелкокристаллической целлюлозы, 3% агар-агара, 1,5% NH_4NO_3, 0,1% KH_2PO_4, 0,025% $MgSO_4$, 2,5% NaCl, 0,005% $FeSO_4$. Через сутки на питательной среде наблюдался рост одного типа колоний микроорганизмов. С помощью бактериальной петли колонии отсевали на скошенный агар для выделения чистой культуры.

Изучение морфологических свойств выделенного штамма осуществляли методом окраски по Грамму и микроскопирования в проходящем свете оптического микроскопа МЛ-1 (производства ЛОМО). Результат окраски и микроскопирования представлен на рисунке 1.

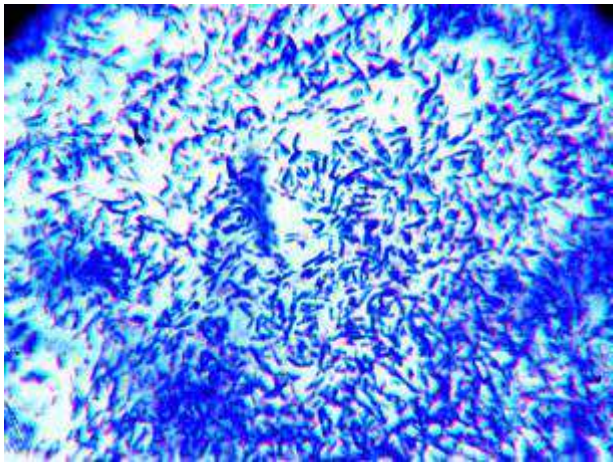


Рисунок 1 – Окрашенные по Грамму целлюлозоразлагающие бактерии

Результат морфологического исследования свидетельствует, что выделенный нами из почвы штамм относится к грамположительным палочковидным бактериям.

Для изучения культуральных свойств штамма по стандарту мутности приготовили взвесь суточной культуры, соответствующую концентрации 10^9м.к./мл. Полученную взвесь раститровывали в физиологическом растворе (0,89% NaCl) и высевали в объеме 0,1

мл на плотную питательную среду для получения изолированных колоний. На рисунке 2 представлена изолированная колония выделенного бактериального штамма.

Изучение культуральных свойств позволило выявить следующие характеристики выделенного штамма: колонии мелкие (диаметр меньше 1 мм), цвет молочно-бежевый с темным уплотненным центром, край бахромчатый, поверхность блестящая, глянцевая, влажная, консистенция пастообразная.

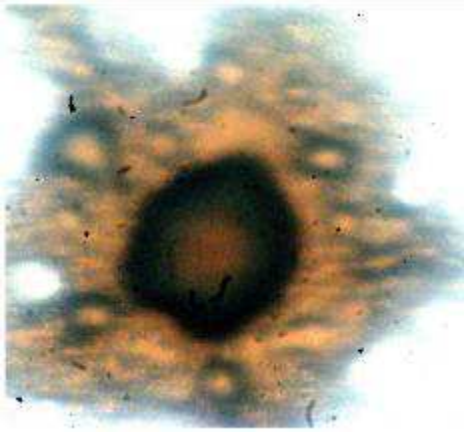


Рисунок 2 – Изолированная колония выделенного штамма

Дальнейшие исследования будут направлены на идентификацию выделенного из почвы бактериального штамма и исследование его целлюлозолитической активности.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СОСТАВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ФОРПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ 4,4′-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА С 1,1,5-ТРИГИДРОПЕРФТОРПЕНТАНОЛОМ-1

К. Р. Шевченко, С. В. Кудашев
Волгоградский государственный технический университет,
студент, доцент

Одной из важнейших задач в полимерной прикладной химии является создание практически ценных материалов с улучшенным комплексом свойств. Так полимеры, стабилизированные поли- и перфторированными соединениями, характеризуются более высокими показателями гидролитической устойчивости, свето-, термо- и износостойкости, а также пониженной горючестью.

Представляет интерес синтез новых реакционноспособных поли- и перфторированных соединений для целенаправленного их использования в качестве модификаторов макромолекулярных систем. Нуклеофильное присоединение как способ образования карбаматов (уретанов) нашел широкое использование не только в синтезе полимеров, но и как модификаторов последних. Несмотря на то, что реакции ароматических диизоцианатов с соединениями, содержащими «активный» водород (спирты, карбоновые кислоты, амины), достаточно изучены, однако использование веществ с электроноакцепторными заместителями вызывает определенные сложности, связанные с их –*I*-эффектом, и как следствие, более низкой реакционной способностью.

Целью работы являлось изучение состава и структуры продуктов взаимодействия 4,4′-дифенилметанадиизоцианата (МДИ) с 1,1,5-тригидроперфтор-пентанолом-1 (ПФС2) в условиях катализа ди-*н*-бутилдилауринатом олова (ДБДЛО) в среде органических растворителей с различной диэлектрической проницаемостью (хлорбензол и *о*-дихлорбензол).

Методами рентгеновской дифрактометрии, ИК- и ЯМР (^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F) спектроскопии, а также данными элементного анализа установлены структура и состав продуктов реакции МДИ с ПФС2. Показано, что взаимодействие МДИ с ПФС2 при их

мольном соотношении 1:1 приводит к смеси фторсодержащих форполимерных продуктов – моно- и диуретана, а также продуктов циклизации – 1,4-дизамещенного уретидиндиона и 1,3,5-тризамещенного изоцианурата.

Таким образом, разработан способ совместного получения фторсодержащих форполимеров реакцией МДИ с ПФС2 в присутствии каталитических количеств ДБДЛО, характеризующийся гомогенностью раствора исходных реагентов, селективностью образования форполимера, отсутствием необходимости использования вспомогательных ингредиентов и добавок (удлинители и сшиватели), а также уменьшением доли побочных процессов (аллофанатообразование), что позволяет использовать полученные фторсодержащие форполимеры, как полупродукты для дополнительного введения функциональных групп, обеспечивающих требуемый набор свойств и эксплуатационных характеристик полимерных материалов.

АНАЛИЗ РАБОТЫ СИСТЕМЫ ОХЛАЖДЕНИЯ ПОРШНЕВОГО КОМПРЕССОРА

Багдасаров А.Ю. ВТМ-421
Научный руководитель – Тишин О. А.

При сжатии воздуха и газов неизбежно выделяется большое количество тепла. Если это тепло будет уноситься с сжимаемым газом, то будет происходить адиабатический процесс сжатия (для такого процесса необходимо затратить работу большую, чем при изотермическом или политропическом сжатии).

Поэтому для того, чтобы сделать компрессор более экономичным, предусматривают принудительное охлаждение. Чаще оно бывает водяным, иногда воздушным.

В цилиндрах удается отвести небольшое количество тепла; главным образом отводится тепло, выделенное при трении в поршневых кольцах и сальнике. Здесь основная цель охлаждения - снижение температуры стенок цилиндра с тем, чтобы улучшить условия смазки. Основное количество тепла отнимается у газа в промежуточных холодильниках. Математическая модель системы включает в себя математическую модель теплообменного аппарата, промежуточных и концевых холодильников, гидравлической системы и насоса.

Данная система уравнений была дополнена уравнениями для расчета кинетических коэффициентов (коэффициентов теплоотдачи, теплопередачи).

Модель так же учитывает тепловые потери при транспортировке тепла, позволяет подобрать геометрические размеры оборудования, определить условия оптимальной работы. Разработанная модель может использоваться как для проектирования такой системы, так и для обучения студентов высших учебных заведений. Она позволяет оценить взаимовлияние оборудования друг на друга.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЧЕРВЯЧНОЙ МАШИНЫ С ПРОНИЦАЕМОЙ СТЕНКОЙ МАТЕРИАЛЬНОГО ЦИЛИНДРА

Горбунов М.П. ВТМ-421
Научный руководитель – Шаповалов В.М.

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. Примем, что скорость высачивания жидкости через боковую стенку пропорциональна избыточному давлению в материале

$$V_{1y} = k \cdot p, \qquad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности, зависящий от вязкости жидкости, размеров отверстия перфорации и т.д. (определяется экспериментально).

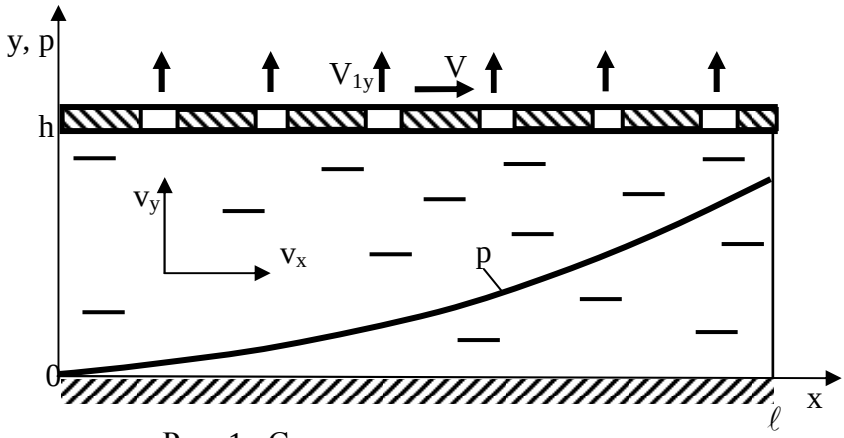


Рис. 1. Схема течения материала

Схема развертки витка шнека показана на рис. 1. Координате $y = 0$ отвечает поверхность шнека. Координате $y = h$ отвечает перфорированная поверхность цилиндра, которая совершает поступательное движение со скоростью V.

Давление на выходе обусловлено гидравлическим сопротивлением головки (на схеме не показана). Длина шнека – ℓ. Имеет место двухмерное течение. Давление однородно в поперечном сечении $\partial p/\partial y = 0$. С учётом принятых допущений математическая модель процесса включает уравнение движения, уравнение неразрывности и граничные условия для давления и скорости.

$$\frac{dp}{dx} = \mu \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^2}, \qquad (2) \qquad\qquad \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} = 0, \qquad (3)$$

$$x = 0,\ p = 0, \qquad (4) \qquad\qquad x = \ell,\ p = p_k, \qquad (5)$$

$$y = 0: \quad V_x = 0, \quad V_y = 0, \qquad (6)$$

$$y = h: \quad V_x = V, \quad V_{1y} = kp, \qquad (7)$$

где μ – вязкость материала; x, y – декартовые координаты.

Дважды интегрируя уравнение движения (2) с учётом граничных условий (6), (7), получим выражение для осевой скорости

$$V_x = \frac{1}{2\mu}\frac{dp}{dx}(y^2 - hy) + V\frac{y}{h} \qquad (8)$$

Согласно гидродинамике двухфазных систем скорость среды складывается из скоростей фаз, например, для компоненты V_x имеем

$$V_x = V_{1x} + V_{2x}, \qquad (9)$$

где V_{1x} – продольная компонента скорости воды, V_{2x} – продольная компонента скорости каучука. Поэтому уравнение неразрывности (3) можно записать для каждой из фаз

$$\frac{\partial V_{1x}}{\partial x}+\frac{\partial V_{1y}}{\partial y}=0, \qquad (10) \qquad \frac{\partial V_{2x}}{\partial x}+\frac{\partial V_{2y}}{\partial y}=0. \qquad (11)$$

Проинтегрируем уравнения (10), (11) по (y) в пределах от 0 до h, с учётом условий (6) и (7)

$$\int_y^h \frac{\partial V_{1x}}{\partial x}dy + kp = 0, \quad \int_0^h \frac{\partial V_{2x}}{\partial x}dy = 0. \qquad (12)$$

Сложив эти выражения и учитывая равенство (9), получим интегральное уравнение материального баланса

$$\int_0^h \frac{\partial V_x}{\partial x}dy + kp = 0. \qquad (13)$$

Подставим выражение для скорости (8) в уравнение (13). В результате получим уравнение для давления

$$\frac{d^2 p}{dX^2} - \lambda^2 p = 0, \qquad (14)$$

Далее следует анализ модели, но он выходит за рамки настоящего исследования. Таким образом, построены основные уравнения, описывающие процесс течения вязкой наполненной крупными частицами гетерогенной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАЧЕСТВА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В АППАРАТЕ С МЕШАЛКОЙ

Девкин А. В., Островская Т. В.
Научный руководитель – Тишин О. А.

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.

При осуществлении быстрой реакции химическое превращение осуществляется в зоне дозирования, в узкой области. Наличие химической реакции ускоряет процесс переноса массы. Фронт химической реакции движется от внешней поверхности агрегата к его центру. Реагент подаваемый в реактор, таким образом исчерпывается во фрагменте. Остальные реагенты подаются из массы жидкости с определённой скоростью.

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

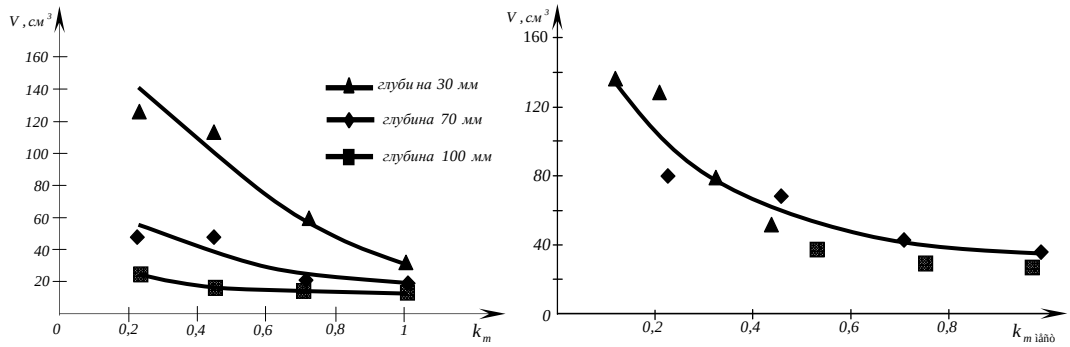
Для оценки влияния условий перемешивания на химический процесс использовался метод обесцвечивания реагентов. Для изучения процесса микроперемешивания в работе использован метод модельной реакции. Для этого использовалась хорошо известная в аналитической химии реакция:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

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 объёме 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.



а б

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).

Экспериментальные данные были адекватно интерпретированы с помощью предложенной нами методики.

Раствор реагента *A* дозируемого в реактор и раствор реагента *B* приготовлены с использованием одного и реагента *B* и того же реагента растворителя. Поэтому при распаде питания на вихри гетерогенной фазы не будет. Размер образующегося вихря определяется количеством энергии рассеиваемой в единице объема среды ε (представляющей собой сумму энергии перемешивания и энергии втекающей в поток струи дозируемого реагента). Размер вихрей можно определить, используя соотношение справедливое для теории изотропной турбулентности. Для оценки скорости процесса использовано известное решение для расчета скорости газожидкостной реакции в хорошо перемешиваемой среды [1]. С использованием этих уравнений были определены скорости расходования реагентов в для случая проведения в полупериодическом режиме параллельных химических реакций отличающимися значениями констант скоростей. В

результате сопоставления результатов расчётных с экспериментальными данными [2] было установлено, что данные полученные в ходе эксперимента адекватно согласуются с результатами, опубликованными в литературных источниках.

Таким образом, 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 и не распространяется по всему объему.

4. Для оценки скорости превращения при проведении быстрых реакций можно использовать имеющиеся в литературе решения, позволяющие учитывать влияние перемешивания на ход химического превращения.

Литература

1. Данквертс П.В. Газожидкостные реакции ./Пер с англ. М.: Химия, 1973.-259 с.
2. Verchuren I.L.M., Keurentjes J.T.F., Wijers J.G. /Effect of mixing on the product quality in semi-batch stirred tank reactors// AIChE Journal 2002.- v48, № 6.- P.843-855

АНАЛИЗ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ СИНТЕЗА МТБЭ

Дубровин В.В., Филиппенков А.А. ВТМ-421
Научный руководитель – Лапшина С.В.

Эфир метил-трет-бутиловый (структурная формула - (СН3)3СОСН3) используется в качестве кислородосодержащего высокооктанового компонента при получении неэтилированных, экологически чистых автомобильных бензинов. Получается при взаимодействии метанола с изобутиленом в присутствии кислых катализаторов.

Применяется в качестве добавки к моторным топливам, повышающей октановое число бензинов (антидетонатор). В России в среднем составе бензинов содержание МТБЭ составляет до 6 % для АИ92 и до 15 % для АИ95, АИ98.

В городе Волжский производство МТБЭ осуществляет предприятие «Эктос-Волга»

Ректификация — это процесс разделения бинарных или многокомпонентных смесей за счет противоточного массо- и теплообмена между паром и жидкостью.

В зависимости от конструкции устройств ввода пара (газа) в жидкость различают тарелки клапанные, колпачковые, ситчатые и др.

Колпачковые тарелки до недавнего времени считали лучшими контактными устройствами для ректификационных и абсорбционных аппаратов благодаря простоте эксплуатации и универсальности.

В настоящее время в нефтеперерабатывающих колоннах используют и тарелки с S-образными элементам, установленными перпендикулярно направлению движения жидкости на тарелке.

Основные преимущества клапанных тарелок— способность обеспечить эффективный массообмен в большом интервале рабочих нагрузок, несложность конструкции, низкая металлоемкость и невысокая стоимость.

Ситчатые тарелки со сливным устройством применяют в колонных аппаратах диаметром 400—4000 мм при расстоянии между тарелками от 200 мм и более

Математическое моделирование ректификационной колонны для разделения смеси МТБЭ – изобутан.

Преимущество ситчатой тарелки — большое свободное сечение тарелки, а следовательно, и высокая производительность по пару, простота изготовления, малая

металлоемкость. По производительности по пара (газа) эти тарелки на 30—40 % превосходят колпачковые. Недостаток — высокая чувствительность к точности установки

ОЦЕНКА РАБОТЫ СИСТЕМЫ ОХЛАЖДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗНЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

Жирнов А.И. ВТМ-521
Научные руководители – Климова Е.В., Бердникова Н.Ю.

Цианистый водород является промежуточным звеном в производстве метионина, стоимость которого составляет 180–220 тыс. руб. / т. Повышение выхода цианистого водорода на несколько процентов значительно увеличит экономических эффект производства. В действующем производстве выход составляет ≈60% после слоя катализаторных сеток.1/3 часть образовавшегося цианистого водорода распадается в системе охлаждения. Реакционную смесь необходимо охлаждать как можно быстрее до 300 ^{o}C для снижения потерь продукта.

На основании результатов исследований [1], проведенных ранее было принято решение оценить работу системы охлаждения реактора синтеза цианистого водорода с использованием разных видов теплоносителей (вода, высокотемпературный органический теплоноситель, расплав солей). С учетом выше сказанного и того, что продуктами исследуемого процесса являются цианистый натрий и тепло реакции образования цианистого водорода, для совершенствования производства был выбран следующий экономический критерий оптимальности:

$$Y_{\Pi}(\upsilon_T, T_T, i, f) = B(\upsilon_T, T_T, i, f)\cdot\left(s_{\text{ц}} - \frac{s_{\text{с}} - s_{\text{э}}}{B(\upsilon_T, T_T, i, f)}\right) \to \max, \quad (1)$$

где i – теплоноситель;

f – параметр, определяющий наличие насадки в трубах охладителя;

B – производительность процесса, т продукта/год;

$s_{\text{ö}}$ – стоимость цианистого натрия, руб/т продукта;

$s_{\text{ñ}}$ – стоимость сырья, израсходованного в производстве, руб/год;

$s_{\text{ý}}$ – стоимость энергии, получаемой в производстве, руб/год.

Целью работы является выбор теплоносителя, конструктивных и технологических параметров системы охлаждения реактора синтеза цианистого водорода для получения максимальной прибыли производства цианистого натрия.

Для достижения поставленной цели использовалась математическая модель охладителя газовой смеси, которая состоит из системы дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\frac{dC_{HCN}}{dl} = -\frac{r(T)}{\upsilon_0}, \quad (2)$$

$$r(T) = 79{,}70\cdot e^{-6182{,}82/T}\cdot C_{HCN}, \quad (3)$$

$$\frac{dT}{dl} = \frac{T_0}{T\cdot\upsilon_0\cdot\rho_{\text{см}}(T)\cdot c_P(T)}\cdot\left(\Delta H(T)\cdot r(T) - \frac{F\cdot K(T)}{V_T}\cdot(T - T_T)\right), \quad (4)$$

$$\frac{dT_T}{dl} = -\frac{F\cdot K(T)}{V_T\cdot c_{P,T}\cdot\upsilon_T\cdot\rho_T}\cdot(T - T_T). \quad (5)$$

где C_{HCN} – концентрация цианистого водорода, моль/м^3;

l – координата вдоль труб охладителя, м;

r – скорость реакции разложения цианистого водорода, моль/(м^3·с);

T , T_T – температура реакционной смеси и теплоносителя соответственно, К;

υ_0 – скорость реакционной смеси на входе в охладитель, м/с;

$\rho_{см}$ – плотность реакционной смеси, кг/м^3;

c_P, $c_{P,T}$ – удельная теплоемкость реакционной смеси и теплоносителя при постоянном давлении соответственно, Дж/(кг·К);

F – площадь поверхности теплообмена, м^2;

K – коэффициент теплопередачи через стенку трубы охладителя, Вт/(м^2·К);

V_T – объем, занимаемый теплоносителем, м^3.

Коэффициент теплоотдачи смеси в трубном пространстве в случае засыпки цилиндрической насадки рассчитывался по следующей формуле:

$$\alpha(T) = \frac{0.125\,\mathrm{Re}^{0.75}\,\lambda_{эф}(T)}{d_{экв}}, \text{ при } d_{экв}/d_{тр} > 0.32, \quad (6)$$

где $\lambda_{эф}$ – эффективный коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);

$d_{экв}$, $d_{тр}$ – эквивалентный диаметр насадки и диаметр трубы охладителя, м.

В ходе исследований был выбран теплоноситель и подобраны его технологические и конструктивные параметры в соответствии с экономическим критерием оптимальности.

Литература

1. Тишин, О. А. Анализ работы систем охлаждения реактора синтеза цианистого водорода / О. А. Тишин, Е. В. Климова, Н. Ю. Бердникова, А. И. Жирнов // 11-я научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава ВПИ (филиал) ВолгГТУ (г. Волжский, 2012 г.): Сборник материалов конференции / Ответственный за выпуск Благинин, Волгоградский государственный технический университет. – Волгоград, 2012. [в печати]

РАСЧЁТ НАПРЯЖЁННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ВИНТОВОГО НАСОСА

Журкин Н.А. ВТМ-421

Научный руководитель – Харитонов В.Н.

Расчёты на прочность представляют достаточно сложную задачу, так как они должны учитывать режимы работы, реальные свойства используемых материалов, условия нагружения, технологические, эксплуатационные и другие факторы. Также должны соблюдаться требования к экономичности, долговечности и надёжности при ограниченных габаритах и минимальной материалоёмкости изделий [1].

Цели работы:

1. Расчёт напряжённо-деформированного состояния элементов насоса с использованием САПР.
2. Выявление особенностей расчёта винтовых гидромашин.
3. Определение возможности модернизации элементов насоса.

Объект расчёта – ведущий винт трёхвинтового насоса марки 3В 40/63-ГТ-ВМ, входящего в состав маслонапорных установок систем регулирования гидротурбин гидроэлектростанций. Ведущий винт является одной из наиболее нагруженных деталей насоса и имеет сложную форму. Профили нарезки винта очерчены по циклоидальным кривым. В теле винта вдоль его оси высверлено отверстие, соединённое с камерой нагнетания. Через него масло подводится к опоре винта. Ведущий винт входит в зацепление с двумя ведомыми, замыкающими, винтами, образуя несколько замкнутых полостей между нарезками [2].

Расчёт основан на методе конечных элементов, суть которого сводится к делению физической области на подобласти, или конечные элементы, между которыми устанавливается взаимосвязь [3].

Математическая модель расчёта включает в себя следующие уравнения: уравнения равновесия Навье, закон Гука в прямой форме, а также геометрические уравнения Коши или эквивалентные им уравнения совместности деформаций Сен-Венана [1].

Расчёт предполагает следующие этапы:

1. Подготовка расчётной области, которая включает в себя:
1. Создание трёхмерной твердотельной модели.
2. Задание нагрузок и установку закреплений.
3. Разбиение трёхмерной модели на сетку конечных элементов.
2. Расчёт усилий в элементах.

На рисунках 1 а-д представлены трёхмерная твердотельная модель винта, модель подготовленная к расчёту, результаты расчёта напряжений, деформаций и перемещений соответственно.

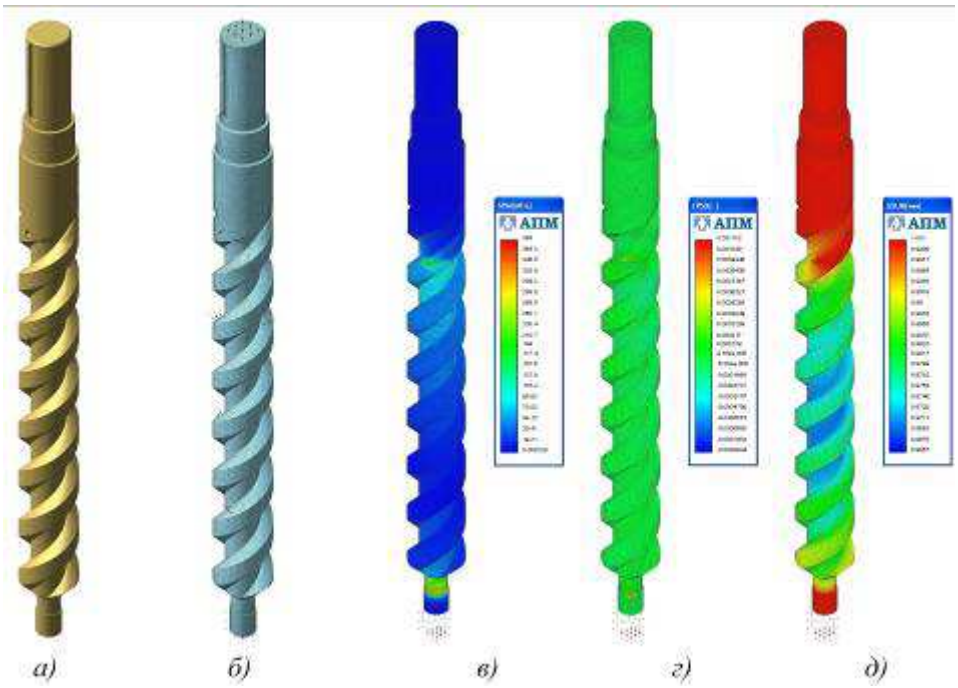


Рисунок 1 – Расчёт напряжённо деформированного состояния

Использование САПР при прочностном анализе и проектировании имеет следующие преимущества: возможность работы с геометрией любой сложности; сокращение времени, повышение качества и точности расчёта; возможность симуляции реальных условий работы узлов и деталей; возможность оперативного редактирования и расчёта нескольких вариантов конструкции деталей и узлов; широкие возможности визуализации результатов расчёта.

Таким образом, были получены следующие результаты:

1. С учётом условий работы и особенностей конструкции насоса была создана расчётная область.
2. Была описана математическая модель
3. Был сформирован алгоритм расчёта.
4. Были получены данные о напряжённо-деформированном состоянии ведущего винта трёх винтового насоса.

На основании полученных результатов будет определена возможность модернизации трёх винтового насоса.

Литература

1. Биргер И.А. Расчёт на прочность деталей машин: Справочник. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1979. – 702 с.

2. Башта Т.М. Объёмные насосы и гидравлические двигатели гидросистем. Учебник для вузов. – М.: «Машиностроение», 1974. – 606 с.
3. Норри Д., де Фриз Ж. Введение в метод конечных элементов. Пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 304 с.

РАСЧЕТ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ РЕЗИНОСМЕСИТЕЛЯ

Карнюхина Е.В. ВТМ-421
Научный руководитель – Харитонов В.Н.

Проектирование химического оборудования является самостоятельной отраслью инженерного труда. Такая специализация явилась следствием значительного увеличения объема проектных работ. Современные условия требуют использование при проектирование химического оборудования ЭВМ потому что при этом значительно сокращается время расчета, появляется возможность получить гораздо больший объем информации при наличии эффекта визуализации результатов, позволяет добиться сокращения расходов при проектировании за счет оптимизации конструкции деталей а, следовательно, снижения их стоимости, уменьшения сложности расчетов, и уменьшения количества ошибок. Анализ программного обеспечения представленном на рынке показал, что в наибольшей степени решению таких работ соответствует российский программный комплекс APM WinMachine.

Цель данной работы является изучение возможности использования среды САПР APM WinMachine для прочностного расчета элементов химического оборудования. Для реализации этой задачи была создана 3D модель в САПР Компас, далее она импортирована в модуль APM Studio, где были проставлены силы и места закрепления, там же проведено разбиение модели на конечно-элементную сетку. Число конечных элементов для разбиения твердотельной конструкции, а, следовательно, длительность времени расчета устанавливается в соответствии с желаемой точностью получаемых результатов и рядом других соображений. В нашем случае дискретность разбиения сетки принята 15 мм, а число элементов разбиения составило около 45 тысяч. После чего расчет деталей отправлен в модуль APM Structure 3D. Он позволяет получить следующую информацию: нагрузки на концах элементов конструкции, карту распределения напряжений в конструкции, деформацию произвольной точки, карту распределения напряжений в произвольном сечении стержня, эпюры изгибающих и крутящих моментов, поперечных и осевых сил и т.д. для отдельного стержня и для конструкции в целом, результаты проверки конструктивных элементов на несущую способность, коэффициент запаса устойчивости конструкции по Эйлеру, напряженно-деформированное состояние конструкции при больших перемещениях, частоты и формы собственных колебаний конструкции, изменение напряженно-деформированного состояния конструкции под действием произвольно меняющихся во времени нагрузок. Некоторые результаты расчета напряженно-деформированного состояния элементов оборудования представлены на рисунке.

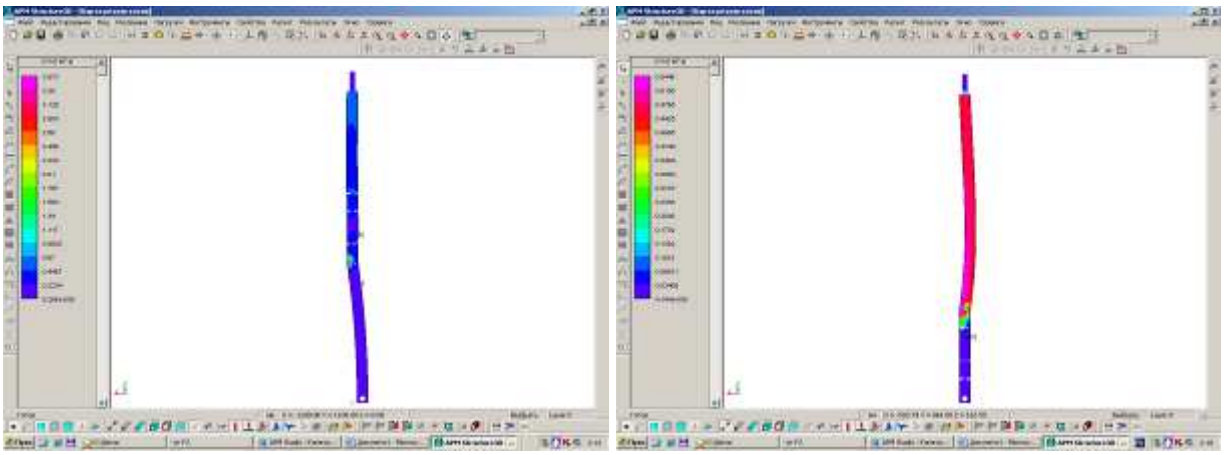


Рисунок 1- Карта распределения напряжений в штоке резиносмесителя

Проведя анализ карт результатов расчета можно определить пути позволяющие сделать элементы более технологичными. Полученные значения коэффициента запаса по пределу текучести для большинства сечений являются существенно завышенными, а это показывает, что металлоемкость конструкции рассматриваемых деталей может быть значительно снижена без потери их прочности и жесткости.

ПРОЧНОСТНОЙ РАСЧЕТ ЭЛЕМЕНТОВ ВАЛКОВОЙ МАШИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ САПР

Коротких А.С. ВТМ-421
Научный руководитель – Харитонов В.Н.

Сегодня нельзя создать качественное, надежное и конкурентоспособное оборудование без всестороннего инженерного анализа проектируемых объектов с помощью современных программных средств и принятия на его основе грамотных конструкционных решений. При разработке любой конструкции перед проектировщиком стоит задача оценки её напряженно-деформированного состояния. Наиболее эффективным методом такого класса задач является метод конечных элементов. Ключевая идея данного метода заключается в следующем: сплошная среда заменяется дискретной путем разбиения её на области – конечные элементы, между которыми устанавливается взаимосвязь. В каждой области поведение среды описывается с помощью отдельного набора функций, представляющих собой напряжения и перемещения в этой области [1].

В общем случае расчет напряженно-деформированного состояния в точке можно провести с помощью системы фундаментальных уравнений теории упругости. Эти уравнения можно разделить на три группы.

Первая группа, или статические уравнения, описывает равновесие выделенного в окрестности некоторой точки тела элементарного параллелепипеда. Вторая группа уравнений, или обобщенный закон Гука, выражает зависимость между напряжениями и деформациями элемента. Поскольку в этих уравнениях учитываются физико-механические свойства материала, их называют физическими. Наконец, уравнения третьей группы связывает деформации элемента тела с перемещениями его точек вследствие действия приложенной нагрузки это – геометрические уравнения.

Полная система уравнений теории упругости устанавливает лишь общие закономерности, присущие поведению твердого упругого тела под действием внешнего нагружения. Решение же каждой конкретной задачи невозможно без задания некоторых дополнительных (граничных) условий, определяющих конкретные режимы нагружения и закрепления тела определенной формы и размеров [2].

Прочностной расчет осуществляется на ЭВМ в системе автоматизированного проектирования Компас-3D с использованием системы конечно-элементного анализа APM FEM.

Объектом расчета выбран валок валковой машины ПД 800 550/550. Валки являются основными рабочими деталями вальцов, непосредственно соприкасающимися с обрабатываемым материалом. От их прочности и качества изготовления зависит работа всей машины. При вальцевании материала в зазоре между валками возникают распорные усилия, поэтому валки должны обладать достаточной прочностью во избежание деформаций.

Для полноценного конечно-элементного анализа необходимо:

1. Построить модель проектируемого объекта в трехмерном пространстве.

Для создания и редактирования моделей произвольных трехмерных конструкций используется система твердотельного моделирования Компас-3D.

2. Анализ и задание граничных условий.

Для того, что бы осуществить задание нагрузок и опор, воспользуемся библиотекой APM FEM, в соответствующем меню библиотеки можно задать: давление на какую-либо грань объёмной модели или участок поверхности, распределенную силу, действующую на ребро модели, температурную нагрузку, закрепления и т.д.

3. Генерация конечно-элементной сетки на 3D модели.

Сетка разбивается на конечные тетраэдрические элементы. Возможно задание следующих параметров: максимальной длины стороны элемента, коэффициента сгущения на поверхности, коэффициента разрежения в объёме.

4. Выбор необходимого типа расчета и настройка его параметров

На данном этапе производится расчет напряжений в элементах. Возможно определение напряжений, деформаций, перемещений и других параметров.

5. Визуализировать полученные результаты и корректно интерпретировать их с целью принятия правильных конструкторских решений

Литература

1. Замрий А.А. Проектирование и расчет методом конечных элементов трехмерных конструкций в среде APM Structure 3D. – М.: Издательство АПМ. 2006.

2. Биргер И.А. Расчёт на прочность деталей машин: Справочник. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1979.

ТЕЧЕНИЕ АНОМАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ В КЛИНООБРАЗНОМ ЗАЗОРЕ С ПОДВИЖНОЙ СТЕНКОЙ

Косов С.Ю. ВТМ-421

Научный руководитель – Шаповалов В.М.

Рассматриваемое течение имеет место при нанесении составов на поверхность, в том числе в плёночных сушилках. Течение обусловлено не перепадом давления, а относительным движением стенок жидкостного канала. Имеется большое разнообразие конструктивного выполнения одной из стенок (лопасти, ножа). Лопасти бывают: подвижные, неподвижные, сплошные, составные, металлические, резиновые и т.п.

В настоящей работе рассмотрено стационарное течение жидкости Оствальда - де Виля в клинообразном зазоре с подвижной, подпружиненной стенкой (лопастью). Подобная задача о качении тяжёлого цилиндра по горизонтальной поверхности, покрытой слоем вязкой жидкости, была рассмотрена в 1953 году Капицей П.Л.

Расчетная схема с принятой декартовой системой координат представлена на рис. 1. Ось x лежит на непроницаемой горизонтальной поверхности, движущейся вдоль оси x со скоростью V. Ось y направлена вертикально вверх и проходит через край лопасти. Верхняя, наклонная пластина (лопасть) механически связана с пружиной и имеет

возможность вертикального перемещения, сохраняя свой угол наклона (h_0-h_1=const). Величина начального зазора h_0, конечного - h_1, протяжённость зоны течения (ширина лопасти) - ℓ, длина лопасти (перпендикулярна плоскости рисунка) – B, толщина наносимого покрытия - h_∞. Требуется найти распределение давления по длине зазора, толщину наносимого покрытия (h_∞), расход жидкости, равновесное положение лопасти (h_1).

Жидкость несжимаемая, Оствальда – де Виля. Течение изотермическое, двумерное, ламинарное. Капиллярные силы, упругие эффекты, силы тяжести и инерции не учитываем. Для условия $(h_0 - h_1)/\ell << 1$, считаем давление однородным по высоте зазора $\partial p/\partial y = 0$. Течение в зазоре описывается уравнением движения, состояния и условием неразрывности:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y}, \qquad \tau_{xy} = \mu \left| \frac{\partial v_x}{\partial y} \right|^{n-1} \frac{\partial v_x}{\partial y}, \qquad Q = B\int_0^h v_x dy. \qquad (1)$$

где x, y – декартовы координаты, p – давление, v_x – осевая компонента скорости, τ_{xy} – касательное напряжение, Q - объёмный расход, μ, n – реологические постоянные.

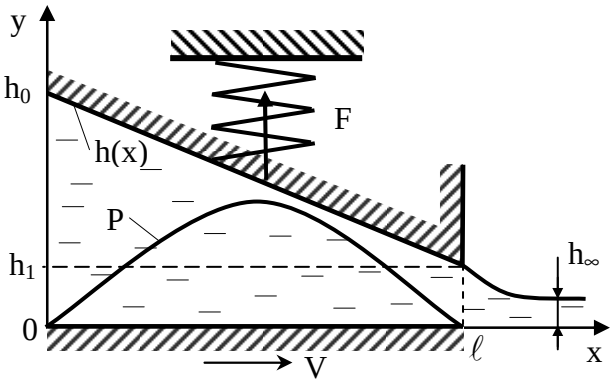


Рис. 1. Расчётная схема

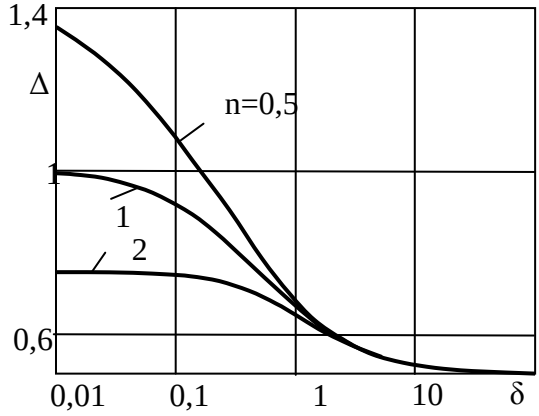


Рис.2. Зависимость безразмерной толщины покрытия (Δ) от индекса течения (n) и параметра размера зоны течения (δ).

Граничные условия для скорости – условие прилипания жидкости к ограничивающим поверхностям

$$y=0, \quad v_x = V; \qquad y = h(x), \quad v_x=0, \qquad (2)$$

где h(x) – уравнение поверхности лопасти.

Давление на входе и на выходе канала атмосферное. Без снижения общности положим давление равным нулю

$$x=0, \quad p=0; \qquad x=\ell, \quad p=0. \qquad (3)$$

Множитель $\mu\left|\partial v_x/\partial y\right|^{n-1}$ в уравнении состояния (1) характеризует эффективную сдвиговую вязкость жидкости. Для упрощения задачи примем, что эффекты аномалии вязкости обусловлены чисто сдвиговой составляющей течения. Уравнение состояния запишем так

$$\tau_{xy} = \mu \left| \frac{V}{h} \right|^{n-1} \frac{\partial v_x}{\partial y}. \qquad (4)$$

Поскольку высота канала (h) изменяется по длине выражение (4) предполагает однородную эффективную вязкость по высоте, но изменяющуюся по длине зоны течения.

Проинтегрировав уравнение движения в (1) с учётом (4) и граничных условий (2), получим выражение для осевой скорости

$$v_x = \frac{1}{2\mu}\left(\frac{h}{V}\right)^{n-1}\frac{dp}{dx}\left(y^2 - hy\right) + V\left(1 - \frac{y}{h}\right). \qquad (5)$$

Расход жидкости в любом поперечном сечении канала постоянен Q=const, но пока неизвестен. Проинтегрировав выражение (5) согласно второму уравнению в (1), найдем расход жидкости

$$\frac{Q}{B} = -\frac{h^3}{12}\left(\frac{h}{V}\right)^{n-1}\frac{dp}{dx} + \frac{Vh}{2}. \qquad (6)$$

Согласно выражению (6) уравнение для давления

$$\frac{dp}{dx} = \frac{6\mu V^n}{h^{n+1}} - \frac{12Q\mu V^{n-1}}{Bh^{n+2}}. \qquad (7)$$

Высота зазора описывается линейной функцией (см. рис.1)

$$h=h_0-ax, \qquad a=(h_0-h_1)/\ell. \qquad (8)$$

Разделив переменные в уравнении (7) и проинтегрировав с учётом выражения (8) и граничного условия для давления в начале зоны течения (3), получим выражение для давления в зазоре

$$p = \frac{6\mu V^n}{an}\left[\left(h_0 - ax\right)^{-n} - h_0^{-n}\right] - \frac{12\mu Q V^{n-1}}{aB\left(n+1\right)}\left[\left(h_0 - ax\right)^{-n-1} - h_0^{-n-1}\right]. \qquad (9)$$

Согласно выражению (9) рассматриваемое течение имеет свойство $\lim\limits_{h_1 \to 0} p = \infty$.

Поэтому при любой конечной жёсткости крепления лопасти в условиях течения всегда выполняется соотношение $h_1>0$.

Значение расхода найдем из (9), воспользовавшись граничным условием для давления в конце зоны течения (3)

$$Q = \frac{BV\left(n+1\right)\left(h_1^{-n} - h_0^{-n}\right)}{2n\left(h_1^{-n-1} - h_0^{-n-1}\right)}. \qquad (10)$$

Расход жидкости, нанесённой на поверхность пластины, на большом удалении от лопасти $Q=BVh_\infty$. Рассматривая совместно это выражение и выражение (10), находим толщину покрытия

$$h_\infty = \frac{\left(n+1\right)\left(h_1^{-n} - h_0^{-n}\right)}{2n\left(h_1^{-n-1} - h_0^{-n-1}\right)}. \qquad (11)$$

В случае ньютоновской жидкости n=1, $h_\infty = h_1 h_0 \big/ \left(h_1 + h_0\right)$.

Введём безразмерные переменные и параметры

$$\Delta = \frac{h_\infty}{h_1}, \qquad \delta = \frac{h_1}{h_0 - h_1}, \qquad f_0 = \frac{F_0 a (a\ell)^n n}{6B\mu\ell V^n}, \qquad C = \frac{ca^2 (a\ell)^n n}{6B\mu V^n}. \qquad (12)$$

При этом $h_1 = a\ell\delta$, $h_0 = a\ell(1-\delta)$.

В безразмерной форме выражение (11) имеет вид

$$\Delta = \frac{\left(n+1\right)\left[\delta^{-n} - \left(1+\delta\right)^{-n}\right]}{2n\delta\left[\delta^{-n-1} - \left(1+\delta\right)^{-n-1}\right]}. \qquad (13)$$

Согласно выражению (13) толщина покрытия не зависит от протяженности зоны течения ℓ, но зависит от соотношения высот входного и выходного зазоров и индекса течения. Асимптотические свойства выражения (13): $\lim\limits_{\delta\to 0}\Delta = (1+n)/2n$, $\lim\limits_{\delta\to\infty}\Delta = 0{,}5$. В частности, при $h_1=h_0$ (параллельная лопасть) толщина покрытия $h_\infty = h_0/2$. Для ньютоновских сред толщина покрытия находится в интервале $h_1/2 \le h_\infty < h_1$. Результаты анализа формулы (13) представлены на рис.2. Согласно рисунку для псевдопластиков (n<1) при малых δ толщина покрытия превышает зазор на выходе ($h_\infty>h_1$). Имеет место «разбухание», традиционно характерное для упругих жидкостей. Для дилатантных сред (n>1) всегда толщина покрытия меньше выходного зазора ($h_\infty< h_1$).

Согласно схеме, представленной на рис.1, гидродинамическая подъемная сила, действующая со стороны жидкости на лопасть, уравновешивается силой упругой деформации пружины. Сила, действующая со стороны пружины, зависит от степени её сжатия. Допустим, что сила сжатия пружины F описывается линейной зависимостью

$$F = F_0 + ch_1, \qquad (14)$$

где c – жёсткость пружины, F_0 – предварительный натяг пружины (усилие при $h_1=0$ и неподвижной нижней поверхности).

Если в формуле (14) положить c=0, а под F_0 понимать массу лопасти, то задача переходит в задачу о гидродинамическом равновесии тяжёлой лопасти. Ввиду отмеченного выше свойства выражения (9) под упругостью можно понимать упругость всей конструкции, связывающей лопасть и горизонтальную поверхность. Поэтому, строго говоря, даже жёстко закреплённая лопасть имеет конечную упругость. Так, например, в соответствующих условиях распорное усилие может вызвать прогиб горизонтальной поверхности.

Гидродинамическая «подъёмная» сила определяется интегралом

$$F = B\int_0^{\ell} p(x)dx. \qquad (15)$$

Рассматривая совместно выражения (9), (12), (14), (15), выполнив интегрирование, получим уравнение, связывающее высоту подъёма лопасти (δ), жёсткость пружины (C) и её предварительный натяг (f_0)

$$f_0 + C\delta = \frac{1}{1-n}\left[(1+\delta)^{-n+1} - \delta^{-n+1} - (1-n)(1+\delta)^{-n}\right] - \frac{\left[\delta^{-n} - (1+\delta)^{-n}\right]\left[\delta^{-n} - (1+\delta)^{-n} - n(1+\delta)^{-n-1}\right]}{n\left[\delta^{-n-1} - (1+\delta)^{-n-1}\right]}, \quad n\neq 1,$$

$$f_0 + C\delta = \ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right) - \frac{2}{1+2\delta}, \qquad n=1.$$

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМАТОРА-ВУЛКАНИЗАТОРА

Кузнецов А.В. ВТМ-421
Научный руководитель – Ахрамеев А.Ф

Основная цель работы: рассчитать при каком способе вулканизации процесс будет проходить с меньшей потерей теплоты и более экономичнее.

Я выбрал тему моделирование форматора-вулканизатора потому, что непрерывно растущий спрос на покрышки и шины различных моделей и типоразмеров, а также других резинотехнических и пластмассовых изделий определяет необходимость оснащения

отечественной шинной и резинотехнической промышленности высокопроизводительным оборудованием, отвечающим современным техническим требованиям.

Форматоры – вулканизаторы предназначены для формования и вулканизации покрышек. При вулканизации покрышек в автоклав-прессах и индивидуальных вулканизаторах сырые покрышки после сборки на сборочных станках подвергаются формованию на специальном оборудовании — воздушных форматорах. При формовании в покрышку закладывается резиновая оболочка (варочная камера), на которой покрышка удерживается до подачи ее в вулканизационное оборудование. После вулканизации варочная камера на специальных станках извлекается из покрышек. Таким образом, варочная камера служит как бы своеобразным инструментом, который перемещается от форматора к вулканизатору и от вулканизатора к станку для выемки вместе с покрышкой, а затем возвращается снова к форматору для закладки в очередную покрышку.

АНАЛИЗ РАБОТЫ СИСТЕМЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ТЕПЛА В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА АНИЛИНА

Ледяев А.А. ВТМ-421
Научный руководитель – Тишин О.А.

В ходе экзотермических химических процессов происходит выделение большого количества тепла, которое необходимо эффективно использовать. Для этого используются системы регенерации тепла, в состав которых входит несколько единиц оборудования, которые технологически связанны друг с другом. Эти системы обеспечивают и регулирование в реакторах температурного режима. В химической технологии теплообменные аппараты широко используются как самостоятельные аппараты и как составные устройства сложной химической аппаратуры.

Для регенерации тепла в эти системы используются котлы-утилизаторы различной конструкции. Эффективность работы зависит от правильного выбора оборудования. Решить эту задачу можно используя методы системного анализа. Инструментом анализа служит математическая модель системы регенерации тепла. Она позволяет ещё на стадии проектирования оценить особенности работоспособности системы.

Математическая модель системы включает в себя математическую модель теплообменного аппарата, реактора, гидравлической системы и насоса:

$$F(x, y, z, u) = 0$$

Данная система уравнений была дополнена уравнениями для расчета кинетических коэффициентов (коэффициентов теплоотдачи, теплопередачи).

Модель так же учитывает тепловые потери при транспортировке тепла, позволяет подобрать геометрические размеры оборудования, определить условия оптимальной работы. Разработанная модель может использоваться как для проектирования такой системы, так и для обучения студентов высших учебных заведений. Она позволяет оценить взаимовлияние оборудования друг на друга.

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ВАЛКОВЫХ МАШИНАХ

Майкова И. А. ВТМ-421
Научный руководитель – Кореньков М. А.

В настоящее время проблема переработки отходов полимерных материалов имеет актуальное значение. В первую очередь с позиций охраны окружающей среды, но также и с тем, что в условиях дефицита полимерного сырья, пластмассовые отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом.

Технология переработки отходов полимерных материалов, включающая в себя измельчение, мойку, сушку, переработку в червячно-дисковых экструдерах, требует значительных затрат электроэнергии, трудовых затрат, увеличение производственных площадей, что приводит к увеличению себестоимости продукции. В связи с этим предлагается непрерывная технология переработки отходов пленочных полимерных материалов на вальцах. Применение данной технологии предполагает снижение энергозатрат, трудовых затрат, сокращение производственных площадей, что приведет к уменьшению себестоимости продукции.

Также созданы достаточно надежные методы расчета основных параметров периодического и непрерывного процессов вальцевания и каландрования. Проводится значительная модернизация валковых машин, направленная на конструктивное усовершенствование и унификацию узлов машин, уменьшение веса и габаритов оборудования. Современные конструкции валковых машин имеют ряд вспомогательных устройств, повышающих производительность и степень механизации процесса, а также улучшающих качество готовой продукции. К таким устройствам можно отнести: механические устройства для подрезания и перемешивания массы; клиновые перемешивающие устройства; направляющие ролики, обеспечивающие возврат срезаемой ленты материала обратно в зазор валков; экструзионные отборочные устройства. Большое внимание уделяется разработке валковых машин непрерывного действия.

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПВХ

Нежельской А. В. ВТМ-421.
Научный руководитель – Кореньков М. А.

Экструзия — это непрерывный технологический процесс, при котором полимерный материал в пластическом состоянии продавливается через формующий инструмент (экструзионную головку или фильеру) для получения изделий (листа или профиля) с заданным поперечным сечением с последующим охлаждением и калиброванием.

Термопластичный полимер в процессе экструзии, не претерпевая химических превращений, последовательно переходит сначала из твердого состояния (в виде гранул или порошка) в расплав, а затем вновь в твердое состояние - после выхода из формующей оснастки.

Для переработки ПВХ применяются в основном двухшнековые экструдеры со шнеками, вращающимися в противоположных направлениях и витками плотно входящими друг в друга (плотного зацепления). Они наилучшим образом подходят для этого с точки зрения создания необходимого давления, скоростей резания и продолжительности пребывания смеси в экструдере. Чем уже зазор между двумя шнеками, тем меньше материала проходит через этот зазор и очень большая часть его скапливается в нижней части цилиндра экструдера и заполняет свободное междувитковое пространство. Таким образом, та часть материала, которая не проходит через междушнековый зазор, принудительно продавливается вперед.

В результате использования шнеков плотного зацепления двухшнековый экструдер работает как насос. В замкнутых С - образных камерах (полостях между витками шнека) в результате подвода тепла и механической энергии смесь расплавляется. Перемешивание расплава происходит только в результате обратного потока через узкий зазор между шнеками. Доля энергии, идущая на расплавление через теплопередачу, однако мала.

Основная часть энергии для пластификации обусловливается через механическую энергию привода, преобразуемую в тепловую энергию (85% для конических шнеков и 65% для цилиндрических шнеков).

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О ТЕЧЕНИИ В ЧЕРВЯЧНОЙ МАШИНЕ С ПРОНИЦАЕМЫМ ЦИЛИНДРОМ

Ульяничев Н.О. ВТМ-421

Научный руководитель – Шаповалов В.М.

Рассматриваемая задача с вязана с процессом удаления жидкости из гетерогенных систем. 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. Примем, что скорость высачивания жидкости через боковую стенку пропорциональна избыточному давлению в материале

$$V_{1y} = k \cdot p, \qquad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности, зависящий от вязкости жидкости, размеров отверстия перфорации и т.д. (определяется экспериментально).

Координате $y = 0$ отвечает поверхность шнека. Координате $y = h$ отвечает перфорированная поверхность цилиндра, которая совершает поступательное движение со скоростью V.

Давление на выходе обусловлено гидравлическим сопротивлением головки. Длина шнека – ℓ. Имеет место двухмерное течение. Давление однородно в поперечном сечении $\partial p/\partial y = 0$. С учётом принятых допущений математическая модель процесса включает уравнение движения, уравнение неразрывности и граничные условия для давления и скорости.

Ранее было оказано, что распределение давления описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{d^2 p}{dX^2} - \lambda^2 p = 0, \qquad (2)$$

где $\lambda^2 = 12k\mu\ell^2 h^{-3}$ – безразмерная постоянная; $X = x/\ell$ – безразмерная продольная координата $(0 \le X \le 1)$.

Решение уравнения (2) с учётом граничных условий, имеет вид

$$\frac{p}{p_k} = \frac{sh\,(\lambda X)}{sh\,(\lambda)}. \qquad (3)$$

В случае непроницаемой стенки имеем $\lim\limits_{\lambda \to 0} p = p_k X$.

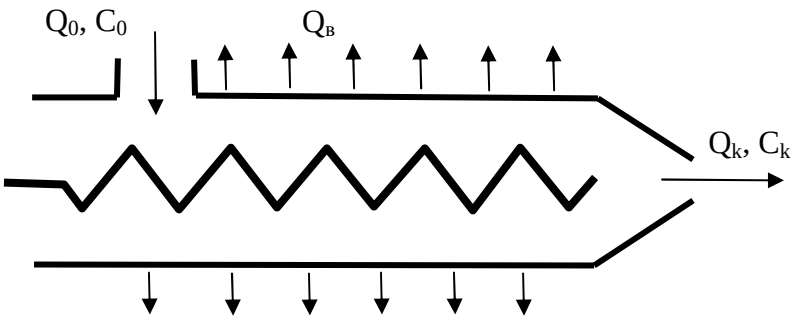


Рис. 1. Схема материальных потоков при обезвоживании каучука.

Рассмотрим изменение содержания воды в каучуке по длине цилиндра. На рис. 1. представлена схема материальных потоков. Объёмный расход влажного каучука на входе Q_0, содержание воды характеризуется концентрацией C_0. Расход высачивающейся через отверстия материального цилиндра воды $Q_в$. Расход обезвоженного каучука на выходе из машины $Q_к$, остаточное содержание воды $C_к$. Определим концентрацию как $C = V_в / V_к$, где $V_в$, $V_к$ – объёмный расход воды и каучука соответственно.

Общий материальный баланс машины

$$Q_0 = Q_в + Q_к. \qquad (4)$$

Материальный баланс по воде

$$Q_0 C_0 = Q_в + Q_к C_к. \qquad (5)$$

Найдём слагаемые уравнения (4). Общий расход, с учётом (3), определяется интегралом

$$Q_о = \int_0^h V_x \Big|_{x=0} dy, \quad Q_о = -\frac{h^3 \cdot p_к \cdot \lambda}{12\mu \cdot \ell \cdot \mathrm{sh}\,\lambda} + \frac{V \cdot h}{2}. \qquad (6)$$

Расход материала на выходе из шнека

$$Q_ę = \int_0^h V_x \Big|_{x=\ell} dy = -\frac{h^3 p_ę \lambda}{12\mu \ell \mathrm{th}(\lambda)} + \frac{Vh}{2}. \qquad (7)$$

Расход высачивающейся воды с учётом соотношений (1) и (5)

$$Q_в = \int_0^\ell V_{1y} \Big|_{y=h} dx, \qquad Q_â = \frac{k\ell p_ę}{\mathrm{sh}(\lambda)}\left[\mathrm{ch}(\lambda) - 1\right]. \qquad (8)$$

Уравнение (5) можно использовать для определения содержания остаточной воды на выходе из машины для этого разрешим уравнение (5) относительно $C_к$

$$C_к = \frac{Q_о \cdot C_о - Q_в}{Q_к}.$$

Подставим в это соотношение выражения (6) – (8)

$$\acute{N}_ę = \frac{\acute{N}_î\left(\mathrm{sh}\lambda - A\lambda\right) - \lambda A\left(\mathrm{ch}\lambda - 1\right)}{\mathrm{sh}\lambda - A\lambda \mathrm{ch}\,\lambda}, \qquad (9)$$

где $A = p_ę h^2 / (6\mu\ell V)$ – безразмерное давление на выходе.

При непроницаемой стенке цилиндра ($\lambda = 0$) или нулевом давлении ($A = 0$) обезвоживание отсутствует $C_к = C_о$. Полному обезвоживанию отвечает $C_к = 0$.

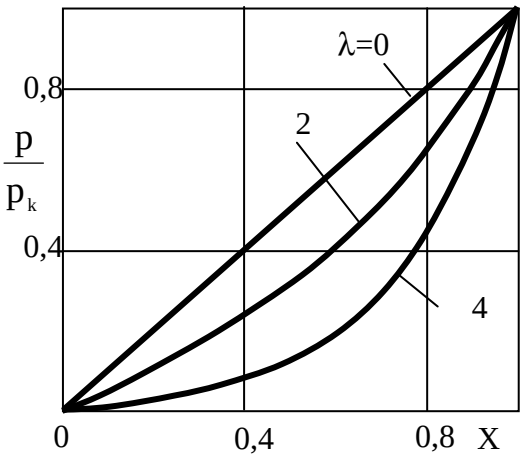


Рис.2

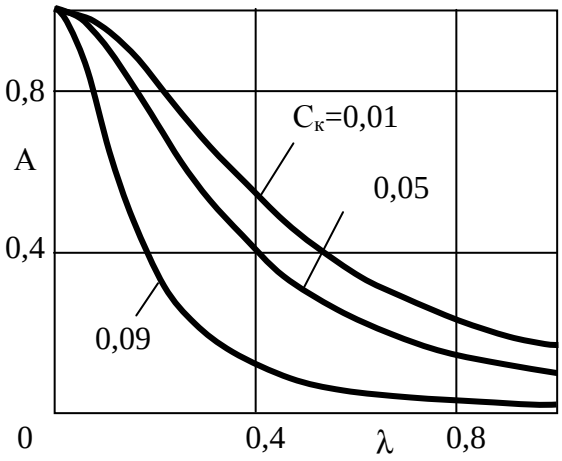


Рис.3

Используя (9), получим зависимость давления на выходе от степени обезвоживания

$$A = \frac{(C_о - C_к)\operatorname{sh}\lambda}{\lambda[C_о - 1 + (1 - C_к)\operatorname{ch}\lambda]}, \qquad (10)$$

Анализ формулы (3) представлен на рис.2. Эпюры давления построены для различных значений безразмерной проницаемости стенки. Видно, что в случае непроницаемой стенки (λ=0) распределение давления описывается линейной функцией. С увеличением проницаемости эпюры принимают «провисающую» форму; давление резко нарастает в конце зоны течения.

Анализ формулы (10) представлен на рис.3. Расчёты выполнены для фиксированного значения начальной концентрации C_0=0,1. Цифрами у кривых указаны значения конечной концентрации. Из рисунка видно, что с уменьшением проницаемости до нуля величина безразмерного давления стремится к фиксированному значению, равному единице. Давление возрастает с уменьшением остаточного содержания влаги на выходе.

МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ЗАВОДОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Филатов Д.С. ВТМ-421
Научный руководитель – Лапшина С.В.

Затраты на ремонт и техническое обслуживание оборудования постоянно увеличиваются, растут мощности ремонтных служб и численность ремонтных рабочих. Ремонтное хозяйство создается на предприятии для того, чтобы обеспечить с минимальными затратами рациональную эксплуатацию его основных производственных фондов. Децентрализация ремонта приводит к параллельности однородных работ и низкому техническому уровню их исполнения. Затраты на капитальный ремонт станка иногда превышают стоимость нового, а простои станков в ремонте, как правило превышают плановые. В связи с этим задачи организации ремонта оборудования становятся наиболее актуальными.

Основной задачей ремонтного хозяйства является обеспечение бесперебойной эксплуатации оборудования при минимальных затратах на ремонтное обслуживание. Эта задача решается путем рациональной организации текущего обслуживания оборудования в процессе его эксплуатации для предупреждения прогрессирующего износа и аварий,

своевременного планово-предупредительного ремонта оборудования, модернизации устаревшего оборудования, повышения организационно технического уровня ремонтного хозяйства.

Другими, не менее важными задачами ремонтного хозяйства являются:

- осуществление технического обслуживания и ремонта основных производственных фондов; - монтаж вновь приобретенного или изготовленного самим предприятием оборудования; - модернизация эксплуатируемого оборудования.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ ПОЛУПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Цаплина С.Н. ВТМ-421
Научный руководитель – Тишин О.А.

Многообразие химических процессов является одной из особенностей химической технологии, а сами аппараты, в которых осуществляются химические превращения - химические реакторы, занимают центральное место в любом химическом производстве, определяя во многом, как качество получаемого продукта, так и производительность всей химической установки.

Аппараты с мешалками имеют ряд особенностей, которые обусловили их широкое применение для проведения химических процессов и процессов, сопровождающих химическое превращение. В качестве последних можно назвать следующие: нагревание или охлаждение смеси; дозирование реагента в объём, где уже присутствует другой реагент; массоперенос, если используются реагенты, которые находятся в различных фазах.

Значительную роль в таких превращениях играют процессы переноса энергии. Достоинства такого оборудования проявляются в том, что оно позволяет осуществлять ряд операций (например химическое превращение) в полупериодическом режиме. Такой приём нередко используется для регулирования температурного режима процесса, что не возможно для других видов оборудования.

Необходимо производить расчет химического реактора, который позволит непосредственно использовать полученные данные для выбора реактора и оптимальных технологических условий протекания химического превращения.

Возможности использования и управления таким видом оборудования ограничиваются вследствие не достаточной изученности происходящих процессов и в не достаточной разработке математических моделей, используемых для прогнозирования поведения и расчета таких объектов.

На примере синтеза ксантогената была разработана обобщенная математическая модель процесса, которая позволила провести анализ процесса и выбрать оптимальные условия. Данная модель включает в себя математические модели отдельных операций, составляющие процедуру синтеза ксантогената, а именно: загрузка спирта; загрузка раствора щелочи; охлаждение полученной смеси; дозировка сероуглерода (собственно химическое превращение), сопровождающееся отводом теплоты для обеспечения температурного режима; анализа состава полученного продукта; опорожнение аппарата и передача полученной смеси на последующую переработку.

Математическая модель системы включает в себя уравнения сохранения субстанции в виде

$$F(x, y, z, u) = 0$$

Данная система уравнений была дополнена уравнениями для расчета кинетических коэффициентов (коэффициентов теплоотдачи, теплопередачи, кинетических констант химических реакций), уравнения для расчета свойств смесей и др.

Модель позволяет оценить влияние различных операций, проводимых в аппарате, на производительность объекта и определить условия эксплуатации. Разработанная

модель может использоваться как для проектирования такой системы, так и для обучения студентов высших учебных заведений. Она позволяет оценить взаимовлияние оборудования друг на друга.

ЗАВИСИМОСТЬ УСИЛИЯ ЗАПИРАНИЯ ПРЕССА ОТ ТОЛЩИНЫ ВУЛКАНИЗУЕМЫХ ИЗДЕЛИЙ

Шабанов Д.В. ВТМ-421
Научный руководитель – Ахрамеев А.Ф

Качественное изготовление РТИ может быть реализовано только при обеспечении достаточного усилия запирания формы. При выборе необходимого усилия замыкания пресс-форм для резин часто используются либо эмпирические методы, либо таковые, применяющиеся при переработке термопластов на гидравлических прессах. Эти методы не учитывающие существа конкретных физических и физико-химических процессов, имеющих место в оформляющей полости пресс-формы для резин, часто приводят либо к заниженным усилиям замыкания, что влечет за собой появление на изделиях облоя, либо, напротив, к завышенным, что увеличивает энергометаллоемкость оборудования, сокращает срок службы дорогостоящих пресс-форм и в целом снижает экономическую эффективность использования оборудования.

Целью настоящей работы является разработка методики расчета усилия замыкания пресс-форм при изготовлении относительно тонкостенных изделий с однородным полем давления в массе отливки. Решение поставленной задачи включает следующие основные этапы: а) определение уравнения объемного состояния резиновых смесей; б) аналитическое рассмотрение совокупности тепловых, физических и химических процессов, протекающих в оформляющей полости при формовании в ней резиновой смеси, результатом которого являются зависимости, списывающие изменение давления в полости; в) разработка методики и модели расчета начальных и конечных величин давления, удельного объема и усадки; г) разработка метода расчета усилия замыкания форм при изготовлении тонкостенных изделий компрессионным способом.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БЛОКИРОВАННЫХ ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ КАК МОДИФИКАТОРОВ В СИСТЕМЕ РЕЗИНА – ТЕКСТИЛЬНЫЙ КОРД

Бычкова О.В., аспирант кафедры ВТПЭ
Научные руководители - Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Каблов В.Ф.
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Блокированные полиизоцианаты (ПИЦ) используются в производстве шин и РТИ для повышения прочности связи резин к текстильным и металло- кордам. Среди текстильных кордов наибольший интерес представляют полиэфирные корда, обеспечивающие наименьшую разнашиваемость резинокордным композициям. Поэтому исследования направлены на универсализацию блокированных полиизоцианатов (БП), которые, прежде всего, должны обладать наибольшей функциональной способностью именно к полиэфирным кордам.

Как показали исследования, в состав блокирующей группы могут входить вещества, способные оказать аппретирующие действие на поверхность синтетического волокна. В случае полиамидного и полиэфирного волокон такими аппретами могут явиться адипиновая и терефталевая кислоты. Использование кислот приводит к уменьшению жизнеспособности реакционной среды, в которой происходит блокирование ПИЦ. Оптимальное содержание кислот определялось из двух соображений – возможной потери жизнеспособности реакционной среды и появления эффекта аппретирования, который должен способствовать повышению прочности связи между

волокном и каучуком резины. Действительно, кислоты способны обеспечить требуемую жизнеспособность только при сравнительно небольших концентрациях. Оказалось, что 0,3 % мас. их количества вполне достаточно как для проведения технологических операций, так и обеспечения резинокордным образцам высоких прочностных показателей.

Полученный таким образом БП представляет собой продукт с линейной молекулярной структурой, вероятно, поэтому он достаточно пластичен и при хранении его гранулы слипаются. Во избежание превращения гранул в монолитную массу органическую составляющую модификаторов заключают в оболочку из коллоидной кремнекислоты.

С этой целью исследовались возможность использования в качестве капсулирующих веществ различных типов коллоидных кремнекислот – белых саж: БС-50 и БС-100, Росила 175 и Аэросила А175, физико-химические свойства капсул и их влияние на физико-механические показатели резинокордных систем.

Если при капсулировании БП использовать наиболее дисперсный кремнекислотный наполнитель – Росил 175, то возможно протекание химических процессов, приводящих к связыванию частиц кремнезема с каучуком. Прочностные свойства резинокордных систем при этом повышаются. С позиции обеспечения адгезионных свойств оптимальное время капсулирования составляет 30 – 90 мин.

РАЗРАБОТКА ПРОПИТОЧНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЭФИРНЫХ И ПОЛИАМИДНЫХ КОРДНЫХ НИТЕЙ

Н.В. Васильева, Н.А. Кейбал, С.Н.Бондаренко, О.В. Головешкина
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ, 404121, Волгоградская обл., г. Волжский, ул. Энгельса ,42а, vpi@volpi.ru

Среди различных видов многотоннажных химических волокон и нитей в настоящее время лидирующее положение занимают полиэфирные и полиамидные нити.

Универсальность и высокие показатели физико-механических свойств полиэфирных и полиамидных кордных нитей достигаются благодаря модификации различными способами, которые включают широкую гамму составов для пропиток и покрытий.

Для модификации полиэфирных и полиамидных кордных нитей разработаны пропиточные составы на основе 20 - 40 % растворов фосфорборэпихлоргидринсодержащего олигомера с добавлением триэтаноламина, акриламида и персульфата натрия.

Обработка нитей пропиточными составами проводилась при комнатной температуре с последующим термостатированием при температуре 150 ^{o}С в течение 30 минут с целью стабилизации свойств.

В результате проведенных исследований было выявлено, что разработанные пропиточные составы увеличивают огнезащитные свойства нитей и способствуют увеличению коксового остатка в процессе термоокислительной деструкции. Самозатухание после удаления источника открытого пламени происходит в течение 5-8 секунд для полиэфирных кордных нитей и 10-12 секунд для полиамидных кордных нитей.

Установлено, что разработанные пропиточные составы не меняют прочностных свойств нитей, обеспечивают незначительный привес и уменьшают линейную усадку полиэфирных кордных нитей в среднем на 70 %, полиамидных - в среднем на 60 %.

Исследовано влияние рецептуры пропиточного состава на адгезию нитей к резине на основе изопренового каучука и установлено, что адгезия модифицированных нитей

возросла в 1,5 раза за счет появления новых полярных функциональных групп на поверхности волокна, которые вступают в физическое и химическое взаимодействие с изопреновым каучуком.

РАЗРАБОТКА КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРВИНИЛОВОЙ СМОЛЫ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

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

Методы по повышению огнезащиты конструкций основаны на использовании негорючих материалов, которые предотвращают возгорание и препятствуют распространению огня. В настоящее время все отчетливей 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 перхлорвиниловой смолы (ПХВС) с улучшенными адгезионными и теплозащитными свойствами для стеклопластика. Известно, что перхлорвиниловая смола широко используется в качестве полимерного связующего для клеев [1,2].

В работе исследования проводились на композиции, представляющей собой раствор перхлорвиниловой 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).

Чтобы улучшить адгезионных показатели покрытия в композицию вводился также полиэтиленполиамин (ПЭПА) [3]. Введение ПЭПА в композиции происходило до достижения pH = 6-7.

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

В результате исследований 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	
Толщина покрытия, мм	,5	0,7	,5	,7	,5	,7	,5	,7
Коэффициент вспучивания	,43	1,55	,64	,23	,80	,80	,94	,53
Время достижения предельного состояния, с	6	29	7	3	0	7	6	4
Температура необогреваемой стороны подложки через 25 с, ^{0}С	60	247	42	38	06	11	88	11

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.

Литература

1. Каблов, В.Ф., Бондаренко, С.Н., Кейбал, Н.А. Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2010. – 238 с.

2. Патент №2435820 РФ, МПК C 09 J 115/02, C 09 J 107/00, Клеевая композиция / Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов, М.С. Лобанова – заявл. 17.06.2010; опубл. 10.12.2011.

3. Лобанова М.С. Клеевые составы на основе перхлорвиниловой смолы с повышенной адгезией к полимерным эластичным материалам / М.С. Лобанова, В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко // Клеи. Герметики. Технологии.- 2011. - №8. – с. 17-19

ЭПОКСИДИРОВАННЫЕ КАУЧУКИ КАК ОСНОВА КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ С УЛУЧШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Карташова А.С., Провоторова Д.А., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н.
Волжский политехнический институт (филиал)
ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»,
г. Волжский, Россия

В настоящее время получение каучуковых клеевых составов с высокими показателями адгезионной прочности является одной из актуальных проблем. Улучшения адгезионных свойств можно достичь путем химической или физической модификации плёнкообразующего полимера.

Одним из перспективных методов химической модификации является эпоксидирование, которое представляет собой процесс введения в структуру каучука эпоксидных групп. Эпоксидированные каучуки отличаются повышенной адгезией к металлам, дереву, синтетическим волокнам, большей атмосферостойкостью и лучшими физико-механическими показателями [1].

В работе рассматривалась возможность введения эпоксидных групп в непредельные каучуки путём озонирования с целью улучшения их адгезионных свойств.

Данный метод позволяет осуществить целенаправленное модифицирование любых каучуков (в том числе каучуков растворной полимеризации) на основе диеновых мономеров активными функциональными группами благодаря высокой скорости количественного присоединения озона к эластомеру по двойным связям [2].

В качестве объекта для исследования влияния процесса озонирования на адгезионные свойства были выбраны хлорированный натуральный и синтетический изопреновый каучуки. В ходе озонирования варьировалось время проведения процесса.

Выявлено, 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 10-70 %.

Кроме того, модификацию каучуков можно также проводить непосредственно в клеевых композициях путём введения элементсодержащих соединений, способных к взаимодействию с плёнкообразующим полимером [3].

Введение аминосодержащих соединений в клеевые составы на основе озонированных каучуков позволяет усилить адгезионный эффект, при этом прочность клеевого крепления повышается на 50-120 %.

Таким образом, озонирование пленкообразующего полимера позволяет повысить прочность крепления вулканизатов на основе различных каучуков, поэтому является эффективным методом химической модификации. Варьируя условия проведения процесса озонирования, можно добиться оптимального содержания эпоксидных групп в каучуке, при котором показатели адгезионной прочности будут максимальными.

Литература

[1] Семенова, Е.В. Пленкообразующие композиции на основе бутадиенсодержащих эластомеров, модифицированных на стадии латекса: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.06 / Семенова Елена Владимировна. – Воронеж, 2002. – 17 с.

[2] Пат. 2190625 РФ, МКИ С 08 С 19/04, С 08 F 36/14. Способ получения модифицированных ненасыщенных эластомеров / П.Т. Полуэктов, Ю.К. Гусев, О.В. Сигов, В.Г. Филь, Л.А. Власова, В.Д. Конюшенко, А.В. Гусев, В.А. Привалов, А.В. Рачинский, А.В. Солдатенко. - № 2001121615/04; заявл. 31.07.2001; опубл. 10.10.2002.

[3] Каблов, В.Ф., Бондаренко, С.Н., Кейбал, Н.А. Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2010. – 238 с.

РАЗРАБОТКА ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕРЛИТ

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

ВПИ (филиал) ФГБОУВПО «Волгоградский государственный технический университет» nov@volpi.ru, geminy-i@mail.ru

Теплоизоляционными называют строительные материалы и изделия, предназначенные для тепловой изоляции конструкций зданий и сооружений.

Применение теплоизоляционных материалов в строительстве позволяет снизить массу конструкций, уменьшить потребление конструкционных строительных материалов.

Основной путь снижения энергозатрат на отопление зданий лежит в повышении термического сопротивления ограждающих конструкций с помощью теплоизоляционных материалов (ТИМ). В настоящее время, когда остро стоит проблема энергосбережения и ужесточены нормативные требования к теплосопротивлению (2,8-3,2 Вт) наружных стен отапливаемых жилых зданий, применение теплоизоляционных перлитовых материалов в строительстве приобрело особую актуальность.

Вспученный перлит (в переводе с французского - жемчуг), полученный в результате термической обработки вулканической алюмосиликатной породы, является высокоэффективным тепло- и звукоизоляционным пористым материалом. Он обладает отличными сорбционными свойствами, огнестоек, химически инертен, биостоек.

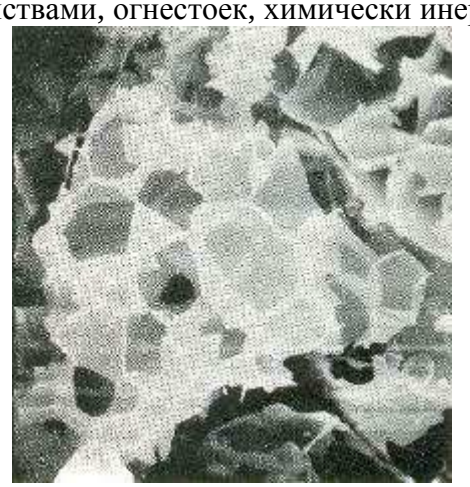


Рисунок 1 – Шлиф перлита под электронным микроскопом

Центральная часть перлитовой породы состоит из обсидиана (маловодное стекло), а концентрические слои - из стекла, насыщенного водой. Изучая структуру среза (шлиф) перлита под электронным микроскопом (рисунок 1), было замечено, что вокруг его центрального ядра, состоящего из шариков, есть концентрические трещины.

В настоящее время также появляется огромное количество новых жидких сверхтонких теплоизоляционных материалов. Жидкий утеплитель представляет собой суспензию на основе структурированных акриловых полимеров. Наполнителем и теплоизолирующей составляющей в них являются керамические капсулы, внутри которых находится вакуум (или инертный газ).

Была предпринята попытка создания жидкого теплозащитного покрытия содержащего перлит, который вводили в полимерное связующее. При введении порошка перлита получают сметанообразную композицию, густота которой зависит от содержания перлита. Была проведена серия опытов с изменением концентрации перлита от 5 до 20 процентов.

Таблица 1 – Образцы для испытания

Образец	Содержание перлита, %	Внешн вид
1	5	Жидкий
2	10	Сметанообразный
3	15	Сметанообразный
4*	20	Слишком густой
Контрольный (корунд)	0	Сметанообразный

* Образец с содержанием перлита 20 % не испытывался из-за большой густоты.

Для определения теплостойкости полученных композиций их наносили на металлическую пластину (толщиной 1 мм). Толщина покрытия – 1-1,5 мм. Образцы

термостатировали при температуре 65 °С 1 час. Для определения эффективности покрытия, подготовленные образцы помещали над сосудом с горячим (≈60 °С) паром, и, с помощью пирометра, определяли температуру на поверхности пластины, не покрытой исследуемым составом, и защищенной поверхности. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты измерения температуры поверхности образца

Время, мин	Температура поверхности пластины, °С				
	Покрытие: краска	Покрытие: корунд	Покрытие: перлит		
			1	2	3
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

Из результатов исследования 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.

Исследования образцов тепловизором показало, что распространение теплового фронта происходит более равномерно в случае использования экспериментального покрытия. Так же подтвердилось, что температура поверхности, покрытой композицией ниже, чем у «Корунда».

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ФТОРКАУЧУКОВ КОМПЛЕКСАМИ ε-КАПРОЛАКТАМА

Пучков А.Ф., Новопольцева О.М., Куцов А.Н.*,
Кочетков В.Г., Дудко Е.А.
ВПИ (филиал) ФГБОУВПО «Волгоградский государственный технический университет» nov@volpi.ru, geminy-i@mail.ru
* *ООО «Интов-Эласт»*

Фторкаучуки устойчивы к тепловому старению, действию масел, топлива, растворителей, окислителей, негорючи. Бифургин позволяет получать изделия с повышенной стойкостью к агрессивным средам, меньшей текучестью и улучшенной термостойкостью. Т.к. бифургин не стабилен при хранении и относительно дорог, существует необходимость его замены. Для замены бифургина на БФК использовалась р/см, состав которой приведен в табл. 1. Р/см изготавливалась в производственных условиях ООО «Интов-Эласт». Необходимо отметить, что опытная резина обладает большей растекаемостью в пресс-форме.

Таблица 1 – Рецепт резиновой смеси на основе СКФ-26

Компонент	Дозировка на 100 масс.ч. каучука	
	Контрольный	Опытный
СКФ-26	100	100
MgO	15,0	15,0
ТУ П-803	15,0	15,0
Бифургин	5	–

БФК	–	5

Свойства резиновых смесей приведены в таблице 2.

Таблица 2 – 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. Растворитель – ацетон.

Как отмечалось [3], при вулканизации СКФ-26 комплексным соединением бифургина с ε-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. Как следует из представленных данных, степень набухания, характеризующая содержание гель-фракции в каучуке составила 106,5%, что несколько ниже степени набухания образцов с бифургином. Это говорит о том, что степень вулканизации несколько ниже, что подтверждается показателями относительного удлинения при разрыве. Но условная прочность при растяжении опытного образца несколько превышает прочность образца с бифургином.

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 3.

Таблица 3 – Физико-механические показатели вулканизатов

Показатели	Контрольн	1	2	3
Твердость, Шор А, усл. ед.	82,00	88,00	77,00	74,00
Условная прочность при растяжении, МПа	13,90	14,50	15,80	10,00
Относительное удлинение при разрыве, %	160,00	80,00	300,0	530,0
Остаточное удлинение после разрыва	2,00	2,00	7,00	10,00

Исследования показали, что при низкой дозировки БФК (2,3 масс.ч.) вулканизаты обладают неудовлетворительными показателями, что говорит о том, что образец недовулканизован. Как видно из таблицы 5, оптимальное содержание композиции БФК составляет 3-5 масс. ч.: вулканизаты обладают высокими физико-механическими показателями. Показатели термоокислительного старения и старения в масле удовлетворительны.

Литература

1. Галил-Оглы Ф.А. Фторкаучуки и резины на их основе/Ф.А.Галил-Оглы, А.С.Новикова, З.Н.Нудельман – М.,1966–235 с.

2. Новицкая С.П. Фторэластомеры/С.П.Новицкая, З.Н.Нудельман – М.:Химия, 1988. – 240 с.

3. Пучков, А.Ф./Вулканизующий агент для фторкаучука СКФ-26 /А.Ф.Пучков, О.М.Новопольцева, А.Н.Куцов, В.Г.Кочетков//XVII МНПК «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии-2011» М.,2011, С.183.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПРОТИВОСТАРИТЕЛЕЙ ПРИ ЗАЩИТЕ РЕЗИН ОТ СТАРЕНИЯ

Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Кочкина В.А., Каблов В.Ф.
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Проведенные ранее исследования [1, 2] показали, что процессы термоокислительного и озонного старения можно существенно замедлить, используя композиционные противостарители пролонгирующего действия.

В опубликованных по этому поводу работах отмечалось, что такие композиции, состоящие из эвтектических расплавов противостарителей, обладают меньшей скоростью диффузии, чем ингредиенты их составляющие, введенные в резиновую смесь по отдельности. Сравнительно невысокая диффузионная активность композиционного противостарителя способствует в большей мере и на более длительное время защищать объем вулканизата от термоокислительного старения. Уменьшение диффузионной способности композиционных противостарителей вызвано тем, что они существуют в виде относительно больших по размеру водородно-связанных комплексов. К тому же, скорость диффузии противостарителя снижается за счет использования приема капсулирования. Так, например, капсулы с оболочкой из коллоидной кремнекислоты, получаемые в процессе приготовления композиционного противостарителя, имеют размеры коллоидные размеры. Вероятнее всего капсулы коллоидных размеров будут привносить значительный вклад в обеспечение пролонгирующего эффекта: они труднее разрушаются под действием сдвиговых напряжений, их миграция в поверхностные слои вулканизата затруднена, а самопроизвольная диффузия противостарителей сквозь оболочку – процесс достаточно длительный. Поэтому полимер резины, в определенной степени и на длительное время может быть защищен от действия тепла и кислорода. Создание жидких композиционных противостарителей и последующее заключение их в капсулу - это не единственный прием для уменьшения диффузионной активности противостарителей. Пролонгирующее действие композиционных противостарителей может быть увеличено за счет полимерного носителя, например поливинилхлорида [3].

Как показали исследования [4], одним из наиболее приемлемых и экономически целесообразных технологических приемов, позволяющих в определенной степени предупредить глобальное разрастание озонных трещин, является использование антиозонантов в виде их эвтектических расплавов. В проведенных работах [5] было показано, что использование производных n-фенилендиамина, а также их комбинаций с ацетонанилом лишь на несколько часов способно увеличить озоностойкость резин на основе ненасыщенных каучуков, но не приближается к озоностойкости резин на основе насыщенных каучуков. Появление озонных трещин не всегда может вызвать катастрофическое разрушение резин. Это может произойти в местах глобального роста трещин. В свою очередь такими местами являются зоны с пониженной концентрацией антиозонанта и, прежде всего места, где антиозонанты не способны «залечивать» растущие трещины, более эффективны в этом случае композиционные противостарители в виде эвтектических расплавов.

Необходимо отметить, что эффект в сохранении прочностных показателей в условиях старения достигается при равномассовой замене IPPD на композиционный противостаритель.

Библиографический список.

1. Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Огрель А.М. // Каучук и резина. 2002.№5. С.9-12.
2. Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Каблов В.Ф., Туренко С.В. // Каучук и резина. - 2009. - № 5. - С. 21-24.

3. Полимерная противостарительная паста для резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Патент на изобретение РФ№2383567 дата публ. 10.03.2010.
4. Пучков А.Ф. , Спиридонова М.П. , Каблов В.Ф., Трусова Е.В. // Каучук и резина. 2011.№3. С.
5. Пучков А.Ф. , Спиридонова М.П. , Каблов В.Ф., Казначеева В.А., Светличная В.Б. // Промышленное производство и использование эластомеров. 2011. №2. С.32-36.

РАЗРАБОТКА КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОСФОРБОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Красильникова Ю.В., Кейбал Н.А., Крекалёва Т.В., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф.
Волжский политехнический институт (филиал)
ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»,
г. Волжский, Россия

Эпоксидная смола представляет собой олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей (полиаминов и др.) образовывать сшитые полимеры. Эпоксидная смола используется в электротехнической, радиоэлектронной промышленности, авиа-, судо- и машиностроении, в строительстве в качестве компонента заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков. Отвержденные смолы характеризуются высокой адгезией к металлам, стеклу, бетону и другим материалам, механической прочностью, тепло-, водо- и химической стойкостью, хорошими диэлектрическими показателями. Композиции на основе эпоксидной смолы дополнительно содержат отвердители для холодного (70–80 °С) и горячего (100-200 °С) отверждения.

Цель работы заключалась в модификации клеевых композиций на основе эпоксидных смол фосфорборсодержащими соединениями для улучшения адгезионных показателей при склеивании металлов.

В качестве фосфорборсодержащих соединений были использованы – фосфорборсодержащий олигомер (ФБО), фосфорборэпихлоргидрин-содержащий олигомер (ФБЭ) и фосфорборсодержащий метакрилат (ФБМ), которые были изучены ранее в качестве эффективных ингибиторов горения полимерных компаундов.

Модификация эпоксидной смолы (ЭД-20) фосфорборсодержащими соединениями проводилась при 150 °С в течение 3 часов. Установлено, что оптимальное содержание фосфорборсодержащих добавок в клеевых композициях составляло 0,5 – 3 % от массы клея. Отверждение смолы ЭД-20 проводили в присутствии отвердителя полиэтиленполиамина (ПЭПА). Также отвержденные образцы исследовали на водопоглощение в течение 24 часов при комнатной температуре.

При изучении влияния фосфорборсодержащих соединений на адгезию эпоксидных композиций к металлической поверхности были выявлены следующие закономерности. Введение фосфорборсодержащих соединений в клеевые составы на основе смолы ЭД-20 приводит к росту адгезионной прочности при склеивании металлов в 2-3 раза.

Таким образом, модификация эпоксидной смолы (ЭД-20) фосфорборсодержащими соединениями приводит к улучшению адгезионных свойств указанных клеевых композиций и позволяет прогнозировать перспективность проведения дальнейших исследований по данной тематике.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОГО ПРОМОТОРА АДГЕЗИИ

Лапин С.В., студент гр. ВХР-455
Научный руководитель - Пучков А.Ф.
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Соли металлов переменной валентности весьма популярны в шинной и резинотехнической промышленности в качестве промоторов адгезии для резино-металлокордной системы, поскольку позволяют повысить исходный уровень адгезионной прочности в этих системах. Однако их недостатком является нестабильность адгезионной связи во влажной среде. При этом после воздействия влаги процент потери исходной прочности, в случае использования в качестве промотора адгезии стеарата кобальта, в зависимости от типа металлокорда составляет от 50 до 70 %.

В связи с этим одной из актуальных задач является создание новых и совершенствование уже существующих промоторов адгезии, что позволит повысить значение исходной прочности адгезионной связи и сохранить её стабильность в условиях эксплуатации.

На базе Волжского политехнического института был разработан новый и перспективный промотор адгезии – НПА-БорZ. Данный модификатор в промышленных масштабах выпускается на предприятии ООО «Эластохим» по техническим условиям №

НПА-БорZ представляет собой композицию блокированных ди- и полиизоцианатов с борсодержащими соединениями. Резины на основе НПА-БорZ, по обеспечению высокой прочности и стабильности адгезионного контакта в системе резина – латунированный металл, ни чем не уступают резинам на основе стеарата кобальта.

Как показали исследования, присутствие в комплексном модификаторе (НПА-БорZ) клатратного комплекса из полимерного бороксида и ε-капролактама, существенно повышает стабильность резинокордных образцов во влажной среде.

Клатратный комплекс может быть получен в расплаве ε-капролактама, где температурно-временное воздействие формирует степень организации комплекса и, тем самым, влияет на стабильность резинокордной системы в целом.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛАКТАМСОДЕРЖАЩИХ СМОЛ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Пучков А.Ф., Олефир А.И., Каблов В.Ф.
Волжский политехнический институт (филиал) Государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Волгоградский государственный технический университет» г. Волжский, Россия, htpp://www. volpi.ru

Канифоль, используемая для повышения конфекционной клейкости заготовок из резиновых смесей1, становится малоэффективной в зимний период изготовления шин или РТИ, когда температура производственного помещения не превышает 15 – 18 °С. Повышение клейкости в этих условиях можно достичь за счет получения сплава канифоли с ε-капролактамом и N-фенил-N’-изопропил-n-фенилендиамином (IPPD). Различные соотношения компонентов тройного сплава приводят к получению продуктов со свойствами вязкой жидкости или твердых, стеклообразных. Однако эти сплавы, даже находясь в стеклообразном состоянии, не теряют липкость. В тройной расплав дополнительно вводился оксид цинка. При этом получался порошкообразный продукт – диспрактол IKK. При использовании в тройном сплаве нефтеполимерной смолы – пиропласта и защитного воска можно получить твердый продукт – диспрактол КС. Температура каплепадения диспрактола КС – 63 °С . При температуре 85-90 °С это

достаточно подвижная жидкость, которую в виде расплава можно выливать в приемные емкости, в том числе использовать аппарат для чешуирования, получая твердые чешуйки.

Результаты исследований свидетельствуют о возможности применения лактамсодержащих смол диспрактола КС и диспрактола IKK вместо канифоли:

1. они обеспечивают улучшение и более длительное сохранение конфекционной клейкости заготовкам из резиновых смесей: клейкость резиновых смесей с канифолью и диспрактолом КС, определяемая на приборе “Tel-Tak”, имеет следующие значения, кПа: 59 и 70 соответственно;
2. не оказывают отрицательного влияния на технологические свойства резиновых смесей и прочностные характеристики вулканизатов;
3. положительно воздействуют на характер трещинообразования при озонном воздействии: трещины в этом случае менее развиты, чем на поверхности образцов с канифолью;
4. повышают скорость вулканизации, то есть возрастает активирующая способность находящегося в составе композиции оксида цинка;
5. в составе клеевых композиций повышают прочность крепления образцов на 40-50%, позволяют достичь достаточно высокого уровня прочности связи между разнополярными резинами, снизить экономические и энергетические затраты.

ВЛИЯНИЕ АРМИРОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ КЛЕЁВ

Руденко К.Ю., Кейбал Н.А., Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н.
Волжский политехнический институт (филиал)
ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»,
г. Волжский, Россия

Целью работы является увеличение адгезионных свойств резиновых клеев на основе полихлоропренового каучука путем модификации волокнистыми наполнителями.

Клеи серии 88 на основе полихлоропрена известны многим техническим работникам, кроме того широко используются в быту. Поэтому увеличение адгезионных свойств данных составов является актуальным.

В качестве армирующих материалов изучались полиамидные, углеродные и базальтовые волокна.

Оценка изменения адгезионных показателей исследуемых композиций проводилась при скливании вулканизованных резин на основе: изопренового (СКИ-3), этиленпропиленового (СКЭПТ-40), бутадиеннитрильного (СКН-18) и хлоропренового (ХК) каучуков.

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 0,1 – 0,5% приводит к повышению прочности клеевого крепления резин в среднем на 20-40%.

В настоящее время установлено, что лучшими свойствами обладают хаотично наполненные полимерные композиционные материалы.

Мы предполагаем, что усиление адгезионного взаимодействия идёт по двум механизмам.

Горизонтальное расположение волокон усиливает когезионную прочность клеевой плёнки.

Кроме того, на поверхности плёнок наблюдалось частичное вертикальное расположение волокон, что приводило, по-видимому, к эффекту «механического заклинивания» указанных волокон в порах и неровностях резиновой подложки, тем самым увеличивая адгезионную прочность клеевого соединения.

Для усиления механизма адгезионного взаимодействия была проведена модификация волокнистых наполнителей фосфорбор-, азотсодержащими соединениями, что позволило повысить прочность склеивания вулканизованных резин в среднем на 40 – 50%.

В результате обработки наполнителей пропиточными составами на основе вышеуказанных соединений наблюдалась их поверхностная физическая модификация. Образовавшиеся функциональные группы на поверхности волокон способны вступать во взаимодействие с макромолекулой плёнкообразующего полимера, при этом возможно усиление диффузионных процессов клея в подложку за счёт внедрения модифицированных волокон в резину.

Таким образом, технология модификации клеевых составов волокнистыми наполнителями обеспечивает эффект многоуровневого модифицирования клеевого соединения, которое приводит к повышению его когезионных и адгезионных характеристик.

ВЛИЯНИЕ ТРОЙНОГО СПЛАВА ε – КАПРОЛАКТАМ – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – IPPD ИЛИ АГИДОЛ-2 НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ И ОЗОННУЮ СТОЙКОСТЬ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЪ ПОРОШКОВОГО БНК

Сидоренкова Е.Н, Федотова Ж.И. – студентки гр. ВХР-651
Научный руководитель – к.т.н., доцент Пучков А.Ф.

Использование двойного сплава: ε – капролактам с N-Фенил-N´-изопропил-n-фенилендиамином (IPPD) или ε – капролактам с агидолом – 2 (бисалкофен БП) для поверхностной модификации частиц порошкообразного бутадиен-нитрильного каучука (ПБНКС-28АМН) не решает проблемы их слёживаемости. Это, вероятно, связано с тем, что компоненты двойных сплавов не вступают во взаимодействие с основным антиагломератором – росилом-175 (силика) и частицами каучука. Пластифицированные поверхностные слои частиц каучука при этом достаточно легко приникают друг в друга, что выражается в их слиянии. Напротив, другие органические соединения, в частности, салициловая кислота в расплаве с ε – капролактамом способствует структурированию каучука с силикой, образуя твердые поверхностные слои.

Можно предположить, что необходимость использования тройного сплава ε – капролактам с IPPD и салициловая кислота с силикой или ε – капролактам с бисалкофеном БП и салициловая кислота с силикой заключается в дезактивации образования макрорадикалов, что в свою очередь препятствует процессу агломерации частиц каучука. Использование тройных расплавов для модификации ПБНКС-28АМН является дополнительным приемом, целью которого является повышение стойкости вулканизатов к термоокислительному и озонному старению. Но при этом наблюдается расходование противостарителя на стадии изготовления ПБНКС-28АМН, уменьшается эффективность модифицированной системы в целом, что приводит к снижению прочностных показателей при термоокислительном и озонном старении по сравнению с брикетированным БНКС-28АМНС. Поэтому, использование резиновой смеси на основе модифицированного ПБНКС-28АМН потребуется дополнительное введение противостарителей. Использованная тройная система не оказывает влияние на исходные физико-механические показатели резиновой смеси и вулканизатов.

РАЗРАБОТКА ВОДОНАБУХАЮЩИХ ПОЛИЭФРНЫХ НИТЕЙ

Иванова А.С., Головешкина О.В., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Шиповский И.Я.
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Основным направлением расширения и улучшения ассортимента химических волокнистых материалов является модификация уже существующих волокон с целью придания им новых свойств.

Для придания водонабухающих свойств полиэфирным нитям готовились пропиточные составы на основе фосфорборсодержащего метакрилата (ФБМ) и персульфата натрия. Пропитку полиэфирных нитей проводили в течение 5 минут при комнатной температуре с последующим отжимом избытка пропиточного состава и термофиксацией в течение 30 минут при 150 ^{0}С.

С целью определения эффективности разработанных составов и определения оптимальных условий обработки проведены исследования по изменению водопоглощения, гигроскопичности и основных физико-механических показателей модифицированных полиэфирных нитей.

По результатам проведенных исследований определено влияние рецептуры пропиточных составов на основные свойства полиэфирных нитей и выявлено, что обработка нитей данными составами обеспечивает увеличение водопоглощения с 14% до 66 % и гигроскопичности с 20% до 88%.

Было выявлено, что разработанные пропиточные составы могут быть использованы для придания нитям сорбционных свойств, что приводит к увеличению химической устойчивости, уменьшения электризуемости, увеличению гигроскопичности, приводет к росту гидрофильности.

Также установлено, что обработка разработанными пропиточными составами приводят к увеличению физико-механических показателей и огнестойкости полиэфирных нитей.

Таким образом, нами установлено, что предлагаемые пропиточные составы могут широко применяться для получения полиэфирных нитей с улучшенным комплексом свойств, что расширит спектр их применения.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НА УСИЛЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНОГО ПРОТИВОСТАРИТЕЛЯ

Башарова И.А. – студентка гр. ВХР-651
Спиридонова М.П. к.т.н., доцент - научный руководитель

Пролонгирующее действие комплексного противостарителя может быть увеличено за счет полимерного носителя. В данном случае, в этих целях использовался поливинилхлорид (ПВХ), желатинированный расплавом противостарителей. Известно, что ПВХ может оказывать отрицательные действия на упруго-прочностные и динамические свойства вулканизатов из каучуков общего назначения. Поэтому, в составе комплексного противостарителя, содержание ПВХ не превышало 10 % масс.

В технологическом процессе приготовления желатинированного ПВХ необходимо создать пластизоль с относительно небольшой вязкостью, а затем, при его желатинизации, сохранить вязкость практически на два порядка меньшей вязкости резиновой смеси. Поэтому технологический процесс приготовления пластизоля и капсулирования осуществляется при температуре не выше 40°С. В таких условиях пластизоль способен длительное время сохранять свои свойства.

Как показали исследования, проводя равномассовую замену N-изопропи –N-фенил-n-фенилендиамин на комплексный противостаритель можно повлиять на характер

абразивного износа, уменьшая долю смолоподобного продукта, который визуально наблюдается в процессе испытаний. Вполне вероятно, что в реальных условиях эксплуатации, часть смолы будет оставаться на поверхности шин, а часть внедряться в поверхность дорожного покрытия, ухудшая при этом, сцепные свойства.

Таким образом, комплексный противостаритель может явиться альтернативным продуктом для защиты резин от старения – с одной стороны уменьшить износ, с другой - способствовать сохранению требуемого уровня остальных эксплуатационных свойств.

О ВОЗМОЖНОСТИ УСИЛЕНИЯ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ КРЕМНЕКИСЛОТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Е.В.Черняк, магистрант кафедры ВТПЭ
Научные руководители - А.Ф.Пучков, В.Ф. Каблов
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Известно, что применение тонкодисперсных кремнеземов для усиления каучуков требует использования бифункциональных силанов. В таком случае резиновые смеси не характеризуются повышенной вязкостью, их приготовление не требует больших энергозатрат, а вулканизаты обладают целым комплексом положительных свойств, не достигаемых при использовании высокоактивного технического углерода.

Исключительной особенностью протекторных резин, изготовленных с применением тонкодисперсных кремнеземов и указанных технологических добавок, является повышенное сцепление с дорогой и износостойкость.

В работе исследовалась возможность использования расплаваε-капролактама с салициловой кислотой для повышения износостойкости каучуков и их комбинаций, содержащих кремнекислотные наполнители. Полученный жидкий бинарный расплав обрабатывался в шаровой мельнице кремнеземом марки росил-175. Затем композицию расплава и кремнезема использовали в смеси на основе изопренового каучука, а также в протекторной смеси, состоящей из комбинации каучуков: СКИ-3, СКД, СКС-30 АРКМ-15.

В результате проведенных исследований установлено, что если использовать комбинацию немодифицированного росила-175 и технического углерода (ТУ), то наблюдается резкое ухудшение прочностных характеристик (применительно к смеси на основе СКИ-3).При использовании комбинации модифицированного бифункциональным сплавом росила-175 и ТУ прочностные свойства вулканизатов становятся сравнимымисо свойствами вулканизатов с ТУ. Износостойкость опытныхвулканизатов повышается на 15-20 %.

Можно отметить определенный синергизм в действии комбинации модифицированного бифункциональным сплавом росила-175 и ТУ. Причем синергизм в большей степени проявляется в процессе вулканизации.

АПРОБАЦИЯ МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТОВАРНОЙ ПОЛИТИКИ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Т.А. Шамис (ВХТ-501), Е.А. Маренцева (ВХТ-652)
ВПИ (филиал) ФГБОУ ВПО ВолгГТУ
Научный руководитель: к.т.н., доцент А.Ю.Александрина

Поддержание необходимого уровня конкурентоспособности и экономической устойчивости предприятия требует полного использования управления товарным ассортиментом организации. Реализация товарной стратегии начинается с оценки эффективности существующей товарной политики предприятия, однако в современной экономической системе сложилась неопределенная ситуация относительно критериев оценки эффективности управления товарным ассортиментом как одной из важнейших составляющих деятельности предприятия. Актуальность и недостаточная

исследованность указанных вопросов, их большая значимость для химических предприятий предопределили выбор темы работы.

Целью работы является разработка методики оценки эффективности товарной политики и ее апробация применительно к товарной политике ОАО «Волжский Оргсинтез». В настоящее время ОАО «Волжский Оргсинтез» является одной из крупнейших в Европе химических компаний, производящих широкую гамму продукции базовой химии, основное место которой занимают метионин, N-метиланилин, резиновые ускорители, сероуглерод.

При выборе методики оценки товарной политики предприятия возникла следующая проблема: существующие методы оценки товарной политики направлены в основном на оценку каждой в отдельности товарной группы предприятия по каким-либо признакам; ни один метод не учитывает товарную политику предприятия комплексно.. Поскольку необходимо оценить товарную политику в целом сразу по нескольким признакам, было принято решение усовершенствовать методику Шмидт и др. Алгоритм предлагаемого комплексного подхода к оценке товарной политики приведен на рисунке 2. Суть подхода заключается в интеграции традиционных показателей, таких как оборачиваемость и рентабельность, со специфическими показателями, такими как коэффициент вариации товарооборота по товарным группам и т.д.

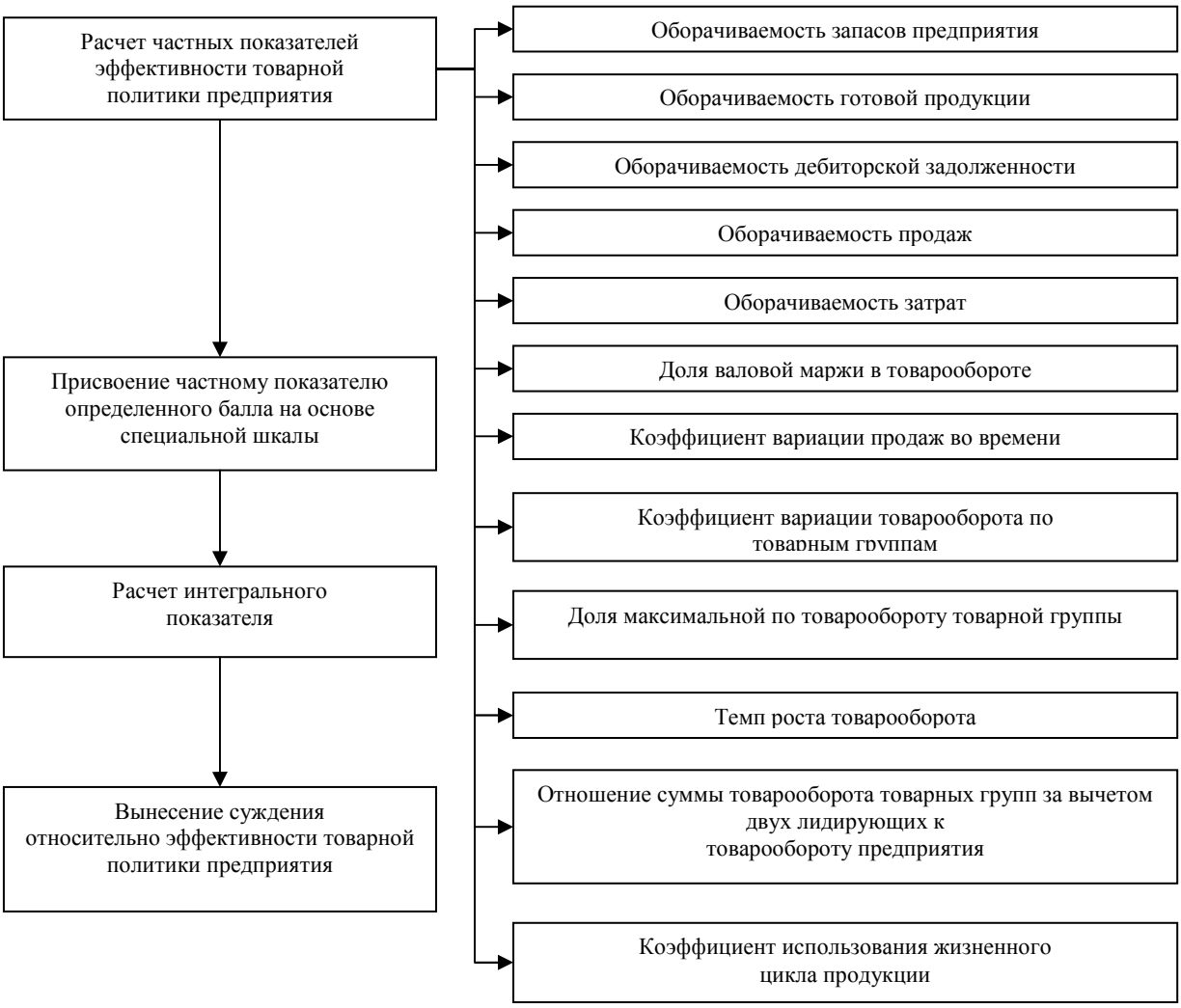


Рисунок 3 – Алгоритм комплексного подхода к оценке товарной политики предприятия

На первом этапе комплексного подхода к оценке товарной политики предприятий произведен расчет частных показателей оценки эффективности товарной политики. Проиллюстрируем данный этап расчетом частного показателя «Отношение суммы

товарооборота товарных групп за вычетом двух лидирующих к товарообороту предприятия» (K_{13}):

$$K_{13} = \frac{B - B_{max} - B_{max-1}}{B} 100\%, \quad (1)$$

где $B_{max,max-1}$- товарооборот второй максимальной товарной группы предприятия, тыс. руб.

Показатель характеризует зависимость предприятия от двух товарных групп. Его важность в том, что часто по одной товарной группе сложно оценить, насколько ассортимент предприятия несбалансирован. Таким образом, по данному частному показателю уже можно судить о том, что товарооборот предприятия формируется за счет двух лидирующих групп, остальные товарные группы обеспечивают около 20% товарооборота ОАО «Волжский Оргсинтез», причем имеется явно выраженная тенденция к снижению этого показателя (см.табл.).

Таблица - Расчет отношения суммы товарооборота товарных групп за вычетом двух лидирующих к товарообороту предприятия

Показатель	2008	2009	2010
Выручка предприятия, тыс. руб.	6459411	7667951	8781663
Товарооборот группы «Метионин», тыс. руб.	2839520	3690479	3675298
Товарооборот группы "Присадки к бензинам", тыс.руб.	2255436	2550903	3518290
Отношение суммы товарооборота товарных групп за вычетом двух лидирующих к товарообороту предприятия, %	21,1	18,6	18,1

После расчета всех показателей им присвоена оценка по балльной системе и все полученные оценки просуммированы. Коэффициент эффективности товарной политики предприятия за анализируемый период равен отношению суммы всех полученных баллов к 28 (максимально возможная сумма оценок). Коэффициент эффективности товарной политики ОАО «Волжский Оргсинтез» составляет от 42 до 50% от максимальной оценки, что может быть по качественной шкале охарактеризовано как «удовлетворительно». Особое внимание следует обратить на тот факт, что в 2010г. коэффициент потерял сразу 8%, что свидетельствует о снижении эффективности управления товарной политикой на предприятии.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С 2-МЕРКАПТОЭТАНОЛОМ

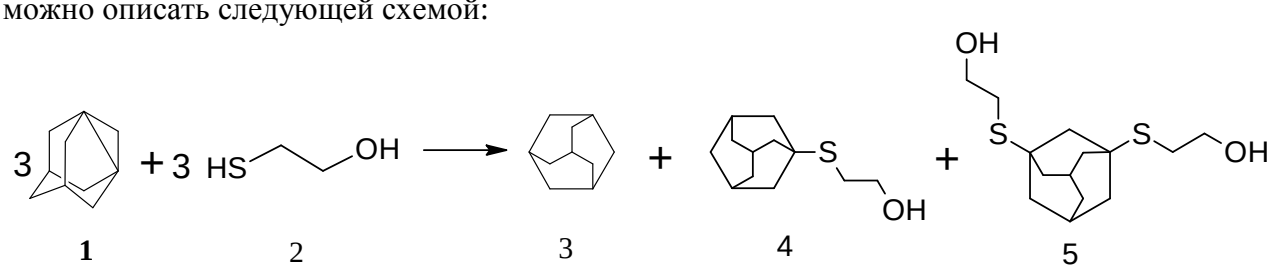
Ачкасова М., студент гр. ВХТ-402
Руководители Бутов Г.М., Иванкина О.М.

1,3-Дегидроадамантан (1,3-ДГА) является перспективным реагентом в органическом синтезе. Введение адамантильного радикала в органические соединения модифицирует их биологическую активность, изменяя и часто усиливая её. Одной из особенностей производных адамантана является относительно большой размер адамантильного радикала, высокая липофильность и конформационная жесткость. Эти особенности благоприятны для транспорта органической молекулы через биологические мембраны, что важно при создании новых лекарственных препаратов.

По своим химическим свойствам 1,3-ДГА очень напоминает непредельные соединения, что связано с наличием напряженной пропеллановой связи. В настоящее

время изучены реакции 1,3-ДГА с рядом соединений, имеющих подвижный атом водорода: CH-, OH-, NH-, SH-кислотами [1,2].

Нами было изучено взаимодействие 1,3-ДГА (1) и 2-меркаптоэтанола (2), который содержит в своем составе два реакционных центра: меркапто- и гироксильную группы [3]. Реакцию проводили в среде бензола при температуре кипения растворителя. Методом хромато-масс-спектрометрии было установлено, что продукты реакции содержат смесь ди- и монозамещенных производных адамантана (см. рис.1, 2, 3). Данные превращения можно описать следующей схемой:



Наличие смеси моно- и дизамещенных продуктов позволяет предположить радикальный механизм реакции. Соотношение соединений (4) и (5) зависит от мольного избытка загружаемого меркаптоэтанола. На рис. 1 представлена хроматограмма продуктов реакции, на рис.2, 3 масс-спектры 2-(трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-1-илсульфанил)этанола (4) и 2,2'-(трицикло[3.3.1.1^{3,7}]

декан-1,3-диилдисульфанедил)диэтанола (5).

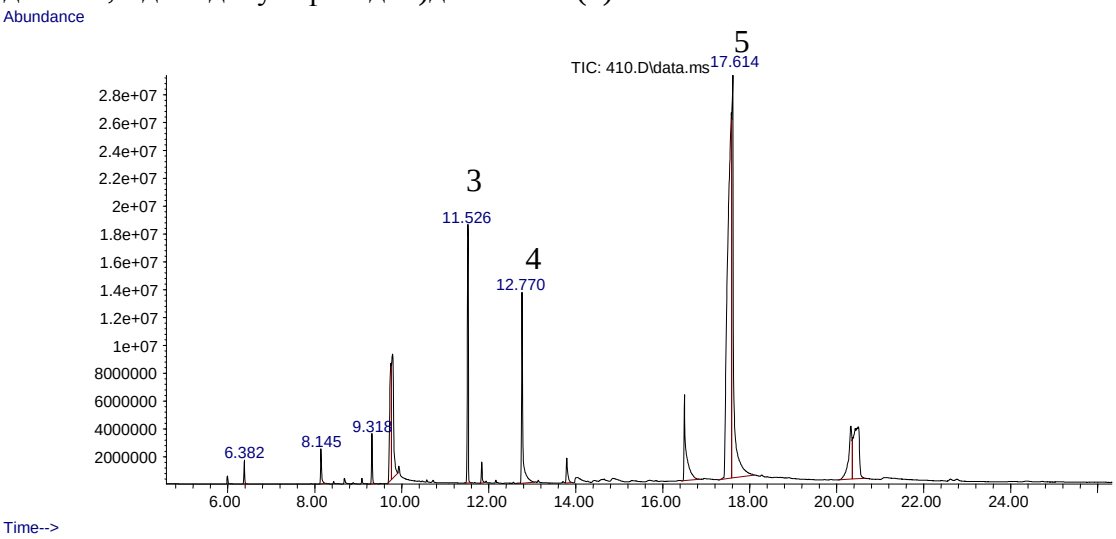


Рис.1 Хроматограмма реакционной массы

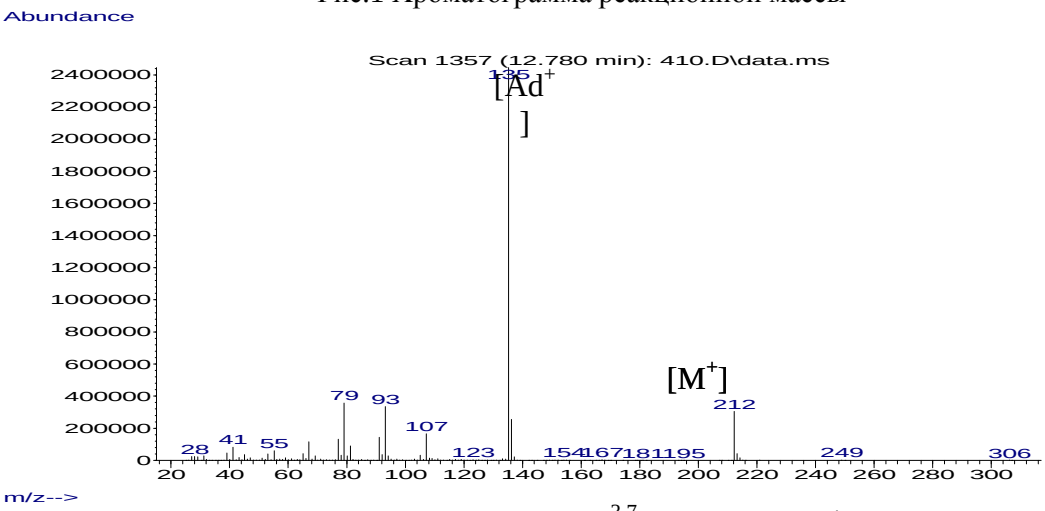


Рис.2 Масс-спектр 2-(трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-1-илсульфанил)этанола (3).

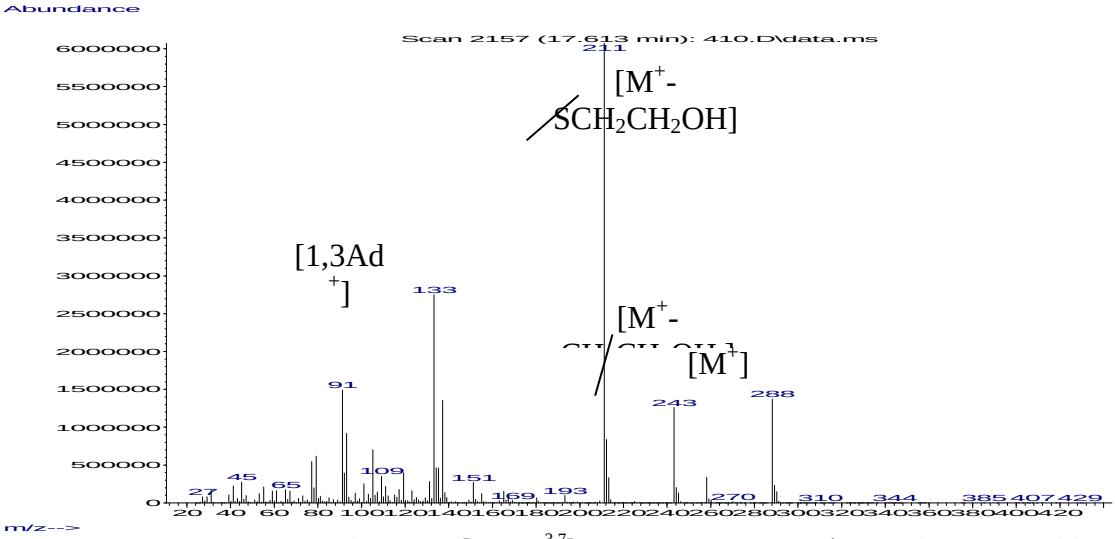


Рис. 3 Масс-спектр 2,2'-(трицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан-1,3-диилдисульфанедил)диэтанола (4).

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что взаимодействие 1,3-ДГА с 2-меркаптоэтанолом позволяет получать моно- и дизамещенные производные адамантана в одну стадию с высоким выходом.

Литература:

1. Камнева Е.А.. 1,3-дегидроадамантан в реакциях с ароматическими соединениями: дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. – Волгоград, 2008. – 108с.

2. Мохов В.М. Процессы адамантилирования протоноподвижных соединений: дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. – Волгоград, 1998. – 175с.

3. Общая органическая химия./ Под редакцией Д. Бартона. Т.5 Соединения фосфора и серы.- М.: Химия, 1983 г.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С *П*-КРЕЗОЛОМ

Битюцкая А. В., Бутов Г. М., Камнева Е. А.
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

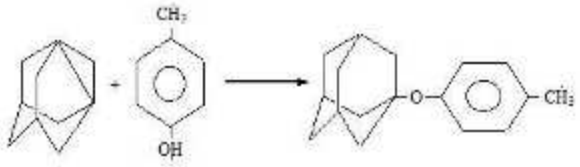
Одним из перспективных направлений синтеза различных соединений адамантана является использование напряженных углеводородов – пропелланов, к которым относится 1,3 – дегидроадамантан.

Наличие неустойчивой пропеллановой связи в молекуле 1,3- дегидроадамантана делает его чрезвычайно реакционноспособным в реакциях присоединения с разрывом пропеллановой связи. Данное свойство обуславливает высокий интерес в практическом и научном отношении.

Объектом исследования был выбран *п*- крезол. Данное вещество обладает сильными кислотными свойствами, так как сопряжение фенольной гидроксильной группы с ароматическим кольцом обусловливает дефицит электронной плотности на атоме кислорода, в результате чего протон гидроксильной группы фенолов становится более подвижным.

Целью нашего исследования стало взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с *п*-крезолом.

Реакция проводилась в диэтиловом эфире за 30 минут при температуре 35℃, при мольном соотношении реагентов 1,3-дегидроадамантан: *п*-крезол 1:2. Выход целевого продукта составил 86 % .



По окончанию реакции растворитель отгоняли, очистку продуктов реакции осуществляли перегонкой.

Состав и строение продуктов подтверждалось методом хромато-масс-спектрометрии.

Таким образом, разработан эффективный метод получения производного адамантилфенилового эфира с высоким выходом в мягких условиях.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ НА СТОКАХ ТРУБНОГО ЗАВОДА

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

Проблема водоочистки является одной из актуальных на сегодняшний день в мире. Это связано, в первую очередь, с увеличением уровня загрязнения воды промышленными стоками, что особенно негативно сказывается на экологическом состоянии окружающей среды и качестве питьевой воды в городах с развитой промышленностью. На сегодняшний день для водоочистки все более широкое распространение обретают коагулянты на основе гидроксохлорида алюминия и комплексы с другими реагентами на его основе.

Целью данной работы было исследовать влияние композиций на основе коагулянта гидроксохлорида алюминия (ГОХА) с флокулянтом КФ-91 и полиаминосахаридной добавкой на процессы очистки промышленных стоков от взвешенных веществ, ионов железа и примесей нефтепродуктов.

Исследование коагуляционных свойств реагентов проводилось на стоках трубного завода, отобранных из так называемого грязного оборотного цикла. Исходная сточная вода, используемая в данной серии опытов, имела следующие параметры:

ХПК - 432 мгO_2/ л, взвешенные вещества – 173 мг/л.

В таблице 1 показаны результаты сравнительных испытаний коагулянтов. В качестве оцениваемых параметров рассматривались значения ХПК и взвешенных веществ. Объектами исследования были как чистый ГОХА, с концентрацией алюминия 11,4%, так и его композиции: ГОХА+1,5% КФ-91 и ГОХА+1,5% ПАС.

Применение комплексных реагентов позволило улучшить достаточно высокие показатели, чем при использовании чистого ГОХА, причем в обоих случаях наблюдалось еще более интенсивное хлопьеобразование и осветление стоков при более низких дозировках совместных реагентов. Степень очистки как по параметру ХПК, так и по взвешенным веществам при этом возрастает, увеличивается и скорость осаждения.

Таблица 1. Результаты сравнительных испытаний коагулянтов

Состав коагулянта	Оптимальная доза рабочего раствора коагулянта, мл/л	Концентрация Al^{3+}, мг/л	Степень очистки, %	
			По ХПК	По взвешенным веществам
ГОХА	4 – 6	57	71 - 73	85 – 90
ГОХА + КФ-91	3 – 5	45,6	75 -79	89 - 93
ГОХА + ПАС	2 – 4	34,2	78 - 85	90 - 95

Большой интерес представляло исследовать рассматриваемые стоки трубного завода на содержание в них общего железа в виде ионов Fe(II) и Fe(III) до и после очистки полученными коагулянтами. Проанализировав исходные и осветленные стоки трубного завода, были получены очень неплохие результаты, представленные в таблице 2. Дозировка добавляемых коагулянтов во всех случаях была 4 мл/л, то есть содержание Al^{3+} составило 45,6 мг/л. Неочищенная сточная вода содержала 31,8 мг/л ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}.

Таблица 2. Влияние состава коагулянта на степень очистки стоков от ионов железа

Состав коагулянтов	Содержание общего железа после очистки, мг/л	Степень очистки от ионов железа, %
ГОХА	23,6	25,8
ГОХА +КФ-91	21,9	31,1
ГОХА + ПАС	3,7	88,3

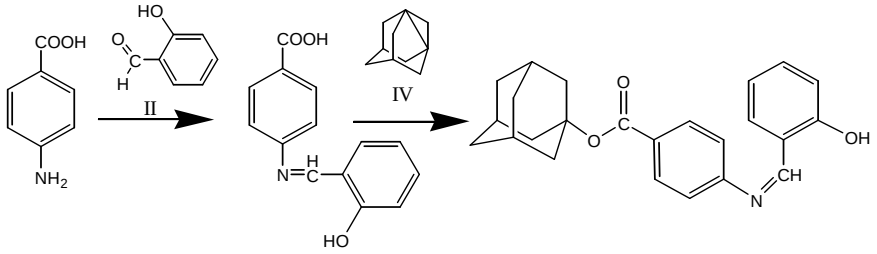
Результаты экспериментов показали, что использование органических ПАС и КФ-91 в комбинации с неорганическим ГОХА позволяют снизить дозу реагента и обеспечивают высокую эффективность очистки по сравнению с традиционно применяемыми в водоочистке реагентами.

СИНТЕЗ АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО АДАМАНТИЛОВОГО ЭФИРА *П*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Данилов Д.В., Бутов Г.М., Камнева Е.А.
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Азометины привлекают внимание исследователей как соединения, проявляющие биологическую активность, а также как исходные соединения в органическом синтезе.

Целью нашей работы явился синтез азометина на основе сложного адамантилового эфира *п*-аминобензойной кислоты. На первой стадии конденсацией *п*-аминобензойной кислоты (I) с салициловым альдегидом (II) получали соответствующий азометин. Реакция проводилась в абсолютированном этаноле за 20 часов при комнатной температуре и соотношении исходных реагентов 1:1. Продукт (III) выделяли перекристаллизацией из спирта с выходом до 97 %.



I III V

Далее полученное соединение (III) вводили в реакцию адамантилирования. В качестве адамантилирующего агента использовался 1,3-дегидроадамантан (IV). Реакцию проводили в среде осушенного бензола в течении 2 часа при температуре 80 ^{o}C и при мольном соотношении реагентов 1:1 в атмосфере очищенного от кислорода азота. Выход продукта составил 96 %.

Идентификацию состава и строения продуктов проводили с помощью ЯМР^{1}H-спектроскопии и масс-спектрометрии.

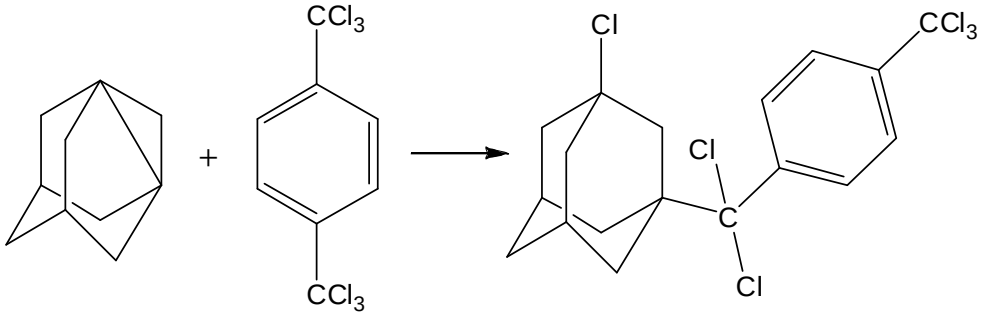
Таким образом, разработан эффективный двухстадийный метод получения азометина на основе сложного адамантилового эфира *п*-аминобензойной кислоты с высоким выходом в мягких условиях.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С *П*-ГЕКСАХЛОРКСИЛОЛОМ

П.А. Лагутин, Г.М. Бутов, С.В. Дьяконов
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Различные производные адамантана используются, в основном, в медицине и фармацевтике. Галогензамещенные производные адамантана представляют особый интерес, являясь одним из ценных полупродуктов для получения различных биологически активных производных адамантана, мономеров для синтеза полимерных материалов.

В данной работе рассматривается реакция 1,3-дегидроадамантана (1,3-ДГА) с *п*-гексахлорксилолом. Данную реакцию проводили в среде бензола, в атмосфере сухого, очищенного от кислорода азота, в отсутствии катализатора, при температуре 80 ^{0}С, в течение 2 часов, при 5-ти кратном мольном избытке гексахлорксилола.



Установлено, что реакция протекает по связи С-Cl с образованием 1-хлоро-3-(дихлоро[(трихлорометил)фенил]метил)адамантана. Данное соединение получено впервые. Присутствие активных атомов хлора дает возможность получать новые соединения путем замещения хлора на различные группы атомов.

Структура полученного продукта была подтверждена методом хромато-масс-спектрометрии.

Разработан эффективный метод получения 1-хлоро-3-(дихлоро[(трихлорометил)фенил]метил)адамантана с высоким выходом в относительно мягких условиях.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ *п*-НИТРОФЕНОЛА НА 1% ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, НАНЕСЕННОМ НА ОКСИДЫ Sm И Gd

А.О. Мазаева, Н.В. Костенко
Научные руководители - Г.И. Зорина, Г.М. Курунина, Г.М. Бутов
Волжский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ

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 [1].

Впервые проведен термодинамический анализ реакции гидрирования *п*-нитрофенола, определена его растворимость в различных спиртах, впервые рассчитаны константы скорости реакции и определен порядок реакции по *п*-нитрофенолу.

В зависимости от природы растворителя может изменяться константа скорости реакции и степень превращения.

Осуществлен термодинамический расчет константы равновесия реакции гидрирования *п*-нитрофенола, найдено, что в выбранном интервале температур реакция

термодинамически возможна, о чем свидетельствует величина энергии Гиббса и константа равновесия.

Данная работа является продолжением работ по гидрированию, выполненных на кафедре ВХТ. Изучение скорости гидрирования *п*-нит-рофенола осуществляли на установке, схема которой приведена в работе [2]. Потенциометрический метод изучения скорости гидрирования предполагает наличие растворителя в системе. Так как *п*-нитрофенол практически не растворяется в воде, то провести процесс его гидрирования в водной среде не представилось возможным. Поэтому вначале необходимо было подобрать такой растворитель, в котором бы *п*-нитрофенол растворялся. В качестве растворителей использовали: изопропиловый изоамиловый и этиловый спирты. Наилучшая растворимость *п*-нитрофенола обнаружена в этиловом спирте. Была определена растворимость в растворах этилового спирта различной концентрации. Начиная с 20% раствора *п*-нитрофенол хорошо растворяется в нем, поэтому для гидрирования был взят спиртовый раствор, содержащий 20% этилового спирта.

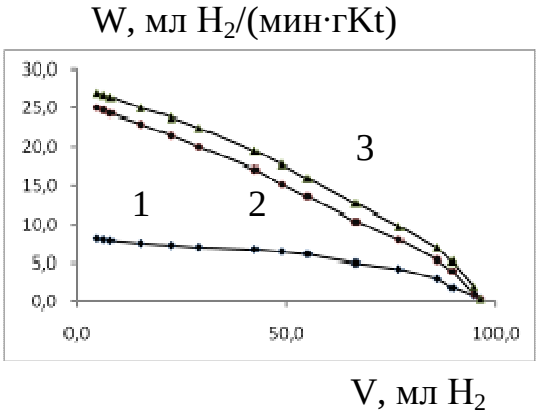


Рисунок – Зависимость скорости гидрирования *п*-нитрофенола от объема поглощенного водорода на 1% Pt/Gd_2O_3(1), 1% Pt/Sm_2O_3 (2) и 1% Pt/Al_2O_3 (3) катализаторах

На рисунке представлены кривые гидрирования *п*-нитрофенола на 1%Pt/Gd_2O_3, 1%Pt/Sm_2O_3 и 1%Pt/Al_2O_3 катализаторах. По оси ординат отложена скорость гидрирования *п*-нитрофенола, выраженная в мл H_2/(мин·г кат), а по оси абсцисс указан объем поглощенного водорода. Объем поглощенного водорода соответствует теоретическому, что свидетельствует о высокой селективности катализатора. Из рисунка видно, что гидрирование протекает с понижающейся скоростью. Скорость гидрирования *п*-нитрофенола на катализаторе 1%Pt/Sm_2O_3 в 3,0, а на 1%Pt/Gd_2O_3 в 3,4 раза выше, чем на 1%Pt/Al_2O_3.

На основании проделанной работы были сделаны следующие выводы.

1. Проведен термодинамический анализ реакции гидрирования *п*-нит-рофенола, реакция является экзотермической и может протекать самопроизвольно.
2. Изучена растворимость *п*-нитрофенола в этиловом, изопропиловом и изоамиловом спиртах. В качестве среды гидрирования выбран 20% этиловый спирт.
3. Процесс гидрирования *п*-нитрофенола протекает селективно.
4. Гидрирование протекает по уравнению 1 порядка по *п*-нитрофенолу.

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, Т-1.

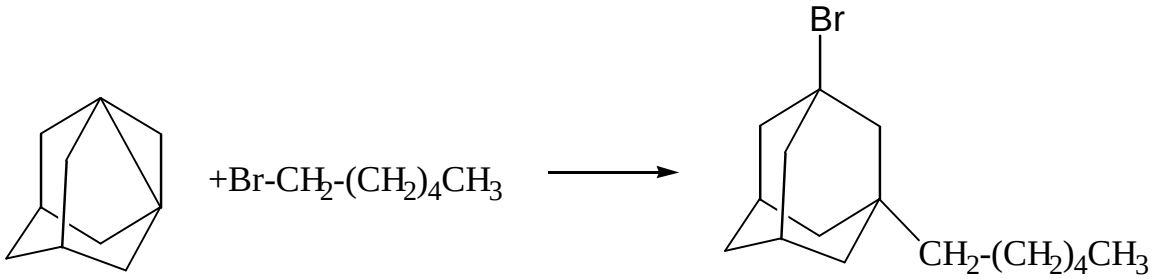
2. Бутов Г. М., Зорина Г. И., Каблов В. Ф., Попов Н. И., Курунина Г. М. Гидрирование нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов // Ж. Нефтепереработка и нефтехимия, 2003. – № 5, С. 29-32.

РЕАКЦИИ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С ГАЛОГЕНАЛКИЛАМИ

Е.А. Орлянская, Г.М. Бутов, С.В. Дьяконов
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Галогензамещенные производные адамантана представляют особый интерес, являясь одним из ценных полупродуктов для получения различных биологически активных производных адамантана, мономеров для синтеза полимерных материалов. Использование 1,3-дегидроадамантана в качестве адамантилирующего агента позволяет исключить многие недостатки существующих методов синтеза, а также осуществить реакции, нетипичные для некоторых классов соединений.

В данной работе рассматривается реакция 1,3-дегидроадамантана (1,3-ДГА) с бромистым гексилом. Данную реакцию проводили в среде ТГФ, в атмосфере сухого, очищенного от кислорода азота, в отсутствии катализатора, при температуре 70 ^{0}С, в течение 3 часов, при 3-х кратном мольном избытке бромистого гексила.



Установлено, что реакция протекает по связи С-Br с образованием 3-бром-1-гексиладамантана. Присутствие атома брома в структуре соединения открывает широкие возможности для синтеза ряда новых биологически активных производных адамантана путем замещения атома брома на различные группы атомов.

Структура полученного продукта была подтверждена методом хромато-масс-спектрометрии.

1-(АДАМАНТ-1-ИЛ)-3,4,5-R_1,R_2,R_3-ЗАМЕЩЕННЫЕ 1Н-ПИРАЗОЛЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Студент А. Ю. Сакадеев[1], профессор Г. М. Бутов[1], аспирант Б. А. Лысых[1], профессор Ю.Н. Климочкин[2], старший научный сотрудник И.Л. Далингер[3], профессор С.А. Шевелев[3].
[1]Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета, г. Волжский;
[2]Самарский Государственный технический университет, г. Самара;
[3]Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва.

Адамантилсодержащие производные пиразола активно исследуются как потенциальные лекарственные препараты, обладающие широким спектром активностей. Известен ряд адамантилсодержащих пиразолов с различными видами активностей, например, 3-(адамант-1-ил)-5-гидразидокарбонил-1Н-пиразол – исследуется как иммуностимулятор [1]. Некоторые адамантилсодержащие пиразолы, уже применяются на практике, такие как SR 48692 (Meclinertant) и SR 192948A – антагонисты рецепторов нейротензина [2], перспективные противоопухолевые препараты, нейролептики [3]. Существует второе поколение препаратов – аналог SR 142948A, которое обладает различными фармакологическими свойствами: селективный антагонист NTR1 [4]; 5-

(адамант-1-ил)пиразол – противовирусный препарат проявляет активность против вирусов гриппа (FVP, strain A/rostock/34 (H7N1)) и герпеса (type I (HSV-I, strain 1C)) [5].

Основными способами получения 1-(адамант-1-ил)-3,4,5-R_1,R_2,R_3-замещенных 1Н-пиразолов являются: прямое адамантилирование пиразолов производными адамантана, взаимодействие на основе гидразинов с дикарбонильными соединениями, взаимодействие адамантилдикетонов с гидразином. Перечисленные методы получения продукта обладают существенными недостатками: реакции являются длительными, многостадийными, обладают невысоким выходом, часто используют сильнокислые среды.

Перспективным путем получения 1-(адамант-1-ил)-3,4,5-R_1,R_2,R_3-замещенных 1-Нпиразолов является использование в качестве исходного реагента напряженного [3.3.1]пропеллана-1,3-дегидроадамантана (1,3-ДГА), имеющего большое сродство к протону.

Нами проведены реакции 1,3-дегидроадамантана с 3,4,5-R_1,R_2,R_3-замещенными 1Н-пиразолами.

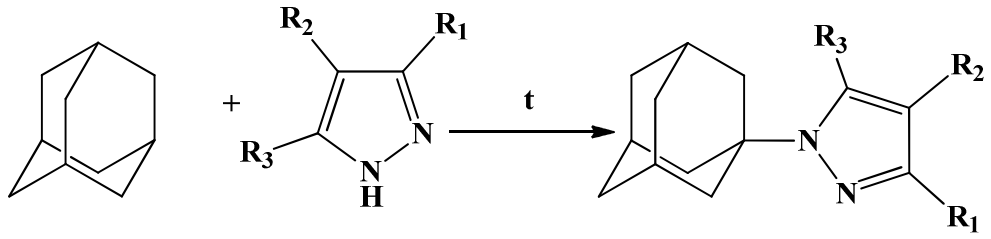


Таблица №1 – Условия и результаты синтеза

Реагент			Условия			Выход, %	pKa
Группа-заместитель			Растворитель	Время, ч.	t, ^{0}C		
R_1	R_2	R_3					
CH_3	CH_3	CH_3	ТГФ	2,5	66	40	16,07
CH_3	Br	CH_3	Гексан	5	68	65	13,83
Br	Br	Br	Гексан	3	68	95	6,47
NO_2	NO_2	NO_2	ДЭЭ	4	0	48	0,5

В результате, разработанный нами, одностадийный способ синтеза 1-(адамант-1-ил)-3,4,5-R_1,R_2,R_3-замещенных 1Н-пиразолов обладает хорошим выходом, не использует агрессивные среды и длится не более 5 часов. Анализ хромато-масс-спектров реакционных масс показал, что реакция протекает по единственному пути: присоединение 1,3-ДГА к первому атому азота 3,4,5-R_1,R_2,R_3-замещенного 1Н-пиразола.

Внеэкспериментальный скрининг адамант-1-илсодержащих пиразолов показал ряд активностей наиболее вероятно проявляемых данной группой синтезированных веществ: антинефтотоксическая, антинейротоксическая, стимулятор функций почек, антивирусная активность (вирус гриппа, пикорновирусы, аденовирусы, арбовирусы), иммуномодулятор (ВИЧ), антипротозойная, антипаркенсоническая, противоалкогольная, лечение опиодной зависимости, лечение фобических расстройств, перистальтический стимулятор, вазопротекторная активность.

Литература

1. 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. Rötzschke. Small Organic Compounds Enhance Antigen Loading of Class II Major Histocompatibility Complex

Proteins by Targeting the Polymorphic P1 Pocket. // The Journal of Biological Chemistry, 2006, vol. 281, №50, pp. 38535-38542.

2. D. Gully, M. Canton, R. Boigegrain, F. Jeanjean, J. C. Molimard, M. Poncelet, C. Gueudet, M. Heaulme, R. Leyris, A. Brouard. Biochemical and pharmacological profile of a potent and selective nonpeptide antagonist of the neurotensin receptor. // Proc Natl Acid Sci USA., 1993, 90(1), pp. 65-69.

3. R. M. Myers, J. W. Shearman, M. O. Kitching, A. Ramos-Montoya, D. E. Neal, S. V. Ley.Cancer, Chemistry and the Cell: Molecules that Interact with the Neurotensin Receptors. // ACS Chemical Biology, 2009, vol.4 №7, pp. 503-525.

4. B. Labeew, D. Gully, F. Jeanjean, J.-C/ Molymard, Biogegrain R. 1-phenylpyrazole-3-carboxamides acting on neurotensin receptors // Patent WO 96/32382, (1996).

5. N. V. Makarova, E. I. Boreco, I. K. Moiseev, N. I. Pavlova, S. N. Nikolaeva, M. N. Zemtsova, G. V. Vladyko. Search for new drugs. Antiviral activity of adamantane-containing heterocucles. // Pharmaceutical Chemistry Journal, 2002, vol. 36, №1, pp.3-6.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОАМИДА

М.А. Мальщуков (ВХТ-401), Е.А. Перевалова
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Интерес, проявляемый к проблеме получения модифицированных поликапроамидных (ПКА) волокон и применения их в качестве различного рода сорбентов, обусловлен целым рядом технических и экологических преимуществ волокнистых хемосорбентов: обладают значительно более развитой поверхностью, что обеспечивает доступ реагентов к их активным центрам; в отличие от пространственных полимеров, которыми являются синтетические гранулированные иониты, волокна, будучи построены из линейных или разветвленных макромолекул, проявляют лучшую способность к набуханию.

Метод привитой полимеризации является одним из наиболее перспективных направлением получения модифицированного ПКА. С применением данного метода ранее нами были получены волокнистые хемосорбенты на основе ПКА волокна, модифицированного прививкой различных мономеров [1,2].

Целью данной работы являлось изучение влияние типа прививаемого мономера и инициирующей системы на хемосорбционные свойства, а также физико-механические показатели и устойчивость привитых сополимеров (ПСП) для практического применения. В качестве объектов исследования были выбраны три ОВС: Cu^{2+} - H_2O_2, Ni^{2+} - H_2O_2 и Fe^{2+} - H_2O_2 и ПСП различного состава: ПКА - глицидилметакрилат (ГМА), ПКА – метакриловая кислота (МАК), ПКА – МАК – этилендиаммин (ЭДА).

Исследования показали, что при прочих равных условиях применение ОВС на основе ионов меди (II) позволяет увеличить выход ПСП. Для осуществления периодических процессов производства модифицированных волокна целесообразней использовать в качестве ОВС систему Cu^{2+} - H_2O_2. А при осуществлении процесса прививки однократно - системы Ni^{2+} - H_2O_2 и Fe^{2+} - H_2O_2.

Изучение сорбционных свойств модифицированных волокон показали, что ПСП, состава ПКА-МАК-ЭДА является более эффективным многофункциональным волокнистым хемосорбентом, а для его получения наиболее целесообразно использовать инициирующую систему на основе ионов меди.

Исследование физико-механических свойств ПСП показало, что свойства полученного волокна не значительно изменяются по сравнению с исходным ПКА, что не

исключает возможность дальнейшей переработки модифицированного волокна в нетканые или иные материалы, пригодные для эксплуатации.

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 инициирующих систем / Е.А. Перевалова, Г.М. Бутов, А.Д. Воронина // Современные наукоёмкие технологии. - 2010. - № 5. - С. 90-92.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С 6-АМИНО-1-МЕТИЛУРАЦИЛОМ

Володина Е.С. ВХТ-401
Научный руководитель – Романова М.Ю.
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

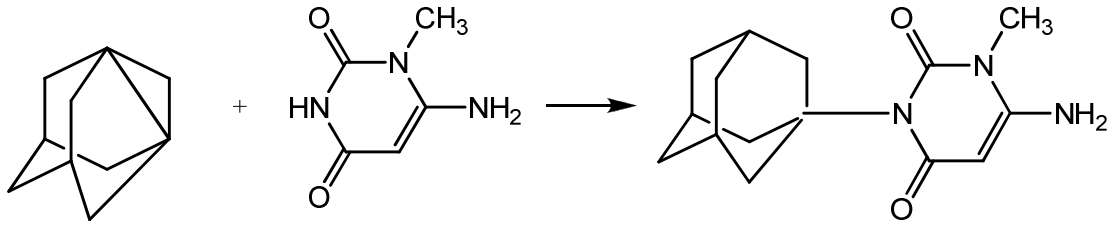
Данная работа посвящена исследованию взаимодействия 1,3-дегидроадамантана (1,3-ДГА) с 6-амино-1-метилурацилом.

Различные производные урацила обнаруживают антиоксидантную, антимикробную, противовирусную, противоопухолевую активность. Известно, что введение адамантанового фрагмента в субстраты различной природы увеличивает их биологическую активность.

В связи с этим представляет интерес получение адамантилсодержащего производного 6-амино-1-метилурацила.

6-амино-1-метилурацил относится к производным пиримидина. Протон NH-группы пиримидинового кольца 6-амино-1-метилурацила обладают значительной подвижностью, следовательно, данное соединение должно реагировать с 1,3-ДГА.

Реакцию проводили в среде 1,4-диоксана при мольном соотношении 1,3-ДГА : 6-амино-1-метилурацил 1 : 1, при температуре 101 ^{o}C в течение 6 часов. Реакция приводит к образованию продукта N-адамантилирования по NH-группе гетероцикла:



Состав и строение полученного соединения подтверждены методом хромато-масс-спектроскопии.

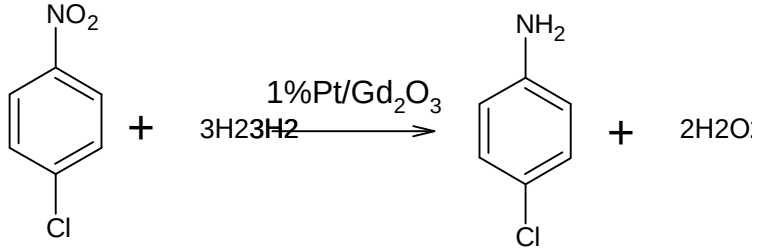
Таким образом, разработан эффективный одностадийный метод получения 3-(адамант-1-ил)-6-амино-1-метилурацила, что позволяет получить конечный продукт с хорошим выходом в относительно мягких условиях.

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ *n*-ХЛОРНИТРОБЕНЗОЛА НА 1% Pt/Gd_2O_3 КАТАЛИЗАТОРЕ В ЭТАНОЛЕ

А.Ю. Ушакова, К.А. Калинова
Научные руководители - Г.М. Курунина, Г.И. Зорина, Г.М. Бутов
Волжский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ

Целью работы является термодинамический анализ реакции гидрирования *n*-хлорнитробензола (ХНБ), выбор оптимального растворителя и изучение кинетических характеристик реакции. Между скоростью реакции гидрирования и природой индивидуального или бинарного растворителя существует определенная зависимость.

Реакция гидрирования протекает по схеме:



Был проведен термодинамический анализ изучаемой реакции. Были рассчитаны $\Delta H^0_{r,T}$, $\Delta S^0_{r,T}$, $\Delta G^0_{r,T}$ и константа равновесия в интервале температур от 293 до 323К с использованием эмпирических методов. Найдено, что в выбранном интервале температур реакция термодинамически возможна, является экзотермической, с ростом температуры константа равновесия уменьшается.

Реакция проводится в мягких условиях, при комнатной температуре и атмосферном давлении, что способствует снижению затрат на энергоносители. Гидрирование проводилось потенциометрическим методом на лабораторной установке, описание которой представлено в работе [1].

Было найдено, что *n*-хлорнитробензол практически нерастворим ни в воде, ни в изученных этиловом, изопропиловом и изоамиловом спиртах. Гидрирование можно осуществлять только в этиловом спирте, с предварительным растворением *n*-хлорнитробензола в горячем этаноле. Катализаторы готовили методом нанесения активной фазы (платины) на носитель – оксид гадолиния, в качестве катализатора сравнения использовали платину, нанесенную на оксид алюминия. О полноте процесса гидрирования судили по объему поглощенного водорода. Реакцию считали законченной, если происходило прекращение поглощения водорода.

Гидрирования *n*-хлорнитробензола происходит с понижающейся скоростью. На рис. 1 показано измение концентрации *n*-хлорнитробензола во времени. С течением времени концентрация *n*-хлорнитробензола уменьшается, в большей степени для катализатора, нанесенного на оксид гадолиния, и в меньшей степени для катализатора, нанесенного на оксид алюминия. Время гидрирования *n*-хлорнитробензола на различных катализаторах различно, так на 1% Pt/Gd_2O_3 катализаторе составляет 38 минут, а на 1% Pt/Al_2O_3 – 65 минут.

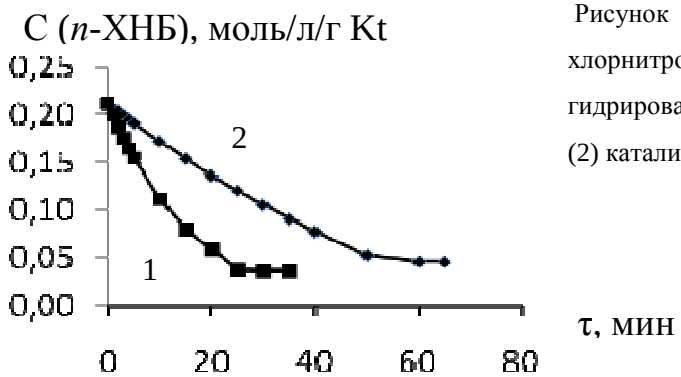


Рисунок 1 – Изменение концентрации *n*-хлорнитробензола во времени реакции гидрирования на 1% Pt/Gd_2O_3 (1) и 1% Pt/Al_2O_3 (2) катализаторах

На рис.2 представлена кинетическая зависимость в координатах «степень превращения – время», для процессов гидрирования ХНБ на 1% Pt/Gd_2O_3 (1) и 1% Pt/Al_2O_3 (2) катализаторах.

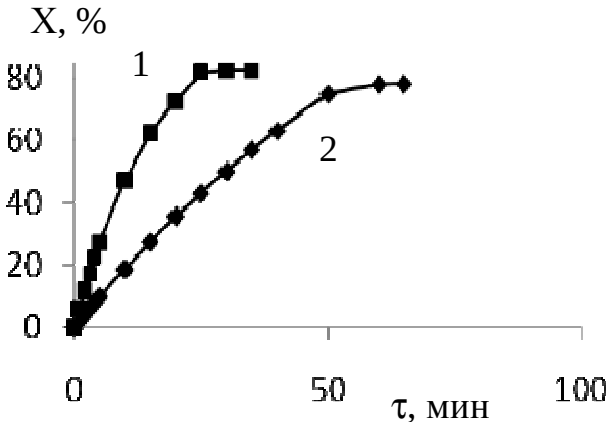


Рисунок 2 – Зависимость степени превращения *п*-хлорнитробензола от времени гидрирования на 1% Pt/Gd_2O_3 (1) и 1% Pt/Al_2O_3 (2) катализаторах

Из рисунка видно, что зависимость носит прямолинейный характер до ~ 60-70% превращения *п*-хлорнитробензола в *п*-хлораминобензол, кроме того, можно отметить, что 100% конверсии не наблюдается. На 1% Pt/Gd_2O_3 конверсия составляет – 82%, а на 1% Pt/Al_2O_3 – 78%.

Для расчета кинетических параметров реакции был использован интегральный метод, в частности, метод подстановки. Было найдено, что реакция протекает по уравнению 1 порядка по *п*-хлорнитробензолу, было подтверждено графическим методом.

На основании проведенной работы были сделаны следующие выводы:

1. Изучена растворимость *п*-хлорнитробензола в этиловом, изопропиловом и изоамиловом спиртах.
2. В качестве среды гидрирования выбран этиловый спирт.
3. Процесс гидрирования *п*-хлорнитробензола протекает неселективно.
4. Гидрирование протекает по уравнению 1 порядка по *п*-хлорнитробензолу.

Литература

1. 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. С.3-6.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ 1,3-ДГА С ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМИ ИМИДАЗОЛАМИ

ВХТ- 401 Чеботарева Н. В.
Научные руководители — Панюшкина О. А., Бутов Г.М.

Адамантилсодержащие азолы представляют интерес в качестве терапевтически-активных соединений-новых перспективных лекарственных препаратов.

Известен способ получения N-адамантилсодержащих азолов взаимодействием 1-бромадамантана с гетероциклами в присутствии кислот Льюиса. Выход адамантилсодержащих азолов составляет 45-75% [1]. В другом способе получения адамантилсодержащих азолов в качестве адамантилирующего агента используется адамантанол в среде 85%-ой серной кислоты. Выходы адамант-1-илсодержащих азолов не

превышали 33% [2]. В этих условиях в реакцию адамантилирования не вступают имидазолы. Адамантилсодержащие имидазолы с выходом 50% получают используя в качестве кислотной системы смесь фосфорной и уксусной кислот [3].

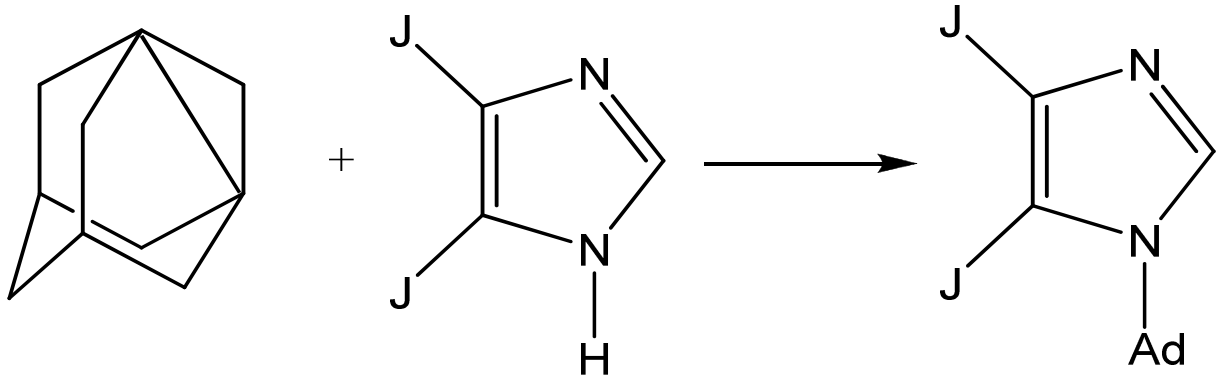
Все перечисленные способы не универсальны, характеризуются невысокими выходами целевых продуктов, и применением сильнокислых сред.

Ранее был разработан универсальный метод синтеза адамантилсодержащих азолов различного строения, позволяющий получать целевые продукты с высоким выходом, без катализаторов, в относительно мягких условиях.

В качестве адамантилирующего агента нами предложен 1,3-дегидроадамантан **(1)**, принадлежащий к классу напряженных пропелланов. Наличие неустойчивой пропеллановой связи, соединяющей инвертированные четвертичные углеродные атомы, делает это соединение чрезвычайно реакционноспособным в реакциях присоединения с протоноподвижными реагентами.

Адамантилирование азолов 1,3-дегидроадамантаном преимущественно идет NH-связи исходных гетероциклов.

Целью данной работы является изучение взаимодействия 1,3 – дегидроадамантаном с 4,5-дийодимидазолом без катализатора.



Реакция осуществляется при мольном соотношении реагентов (1) и (2), как 1:1,1,в среде гексана, при температуре кипения растворителя, в течении 5 часов.

Литература

1.Г.А.Швехгеймер, В.П.Литвинов. Химия гетериладамантанов. Ч.2.Пятичленные гетериладамантаны.// ЖОрХ.-1990.-Т.35.-№ 2.- с .183-220.
2. А.С.Гаврилов, Е.Л.Голод, В.В.Качала, Б.И.Уграк. Адамантилазолы. Кислотно-катализируемое адамантилирование пиразолов.// ЖОрХ. 2001. Т. 37. № 12. С. 1822-1836.
3.А.С.Гаврилов, Е.Л.Голод. Адамантилазолы. Кислотно-катализируемое адамантилирование нитроимидазолов.//ЖОрХ. 1999. Т. 35. №8. С.1260-1261.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С 2-МЕРКАПТОАНИЛИНОМ

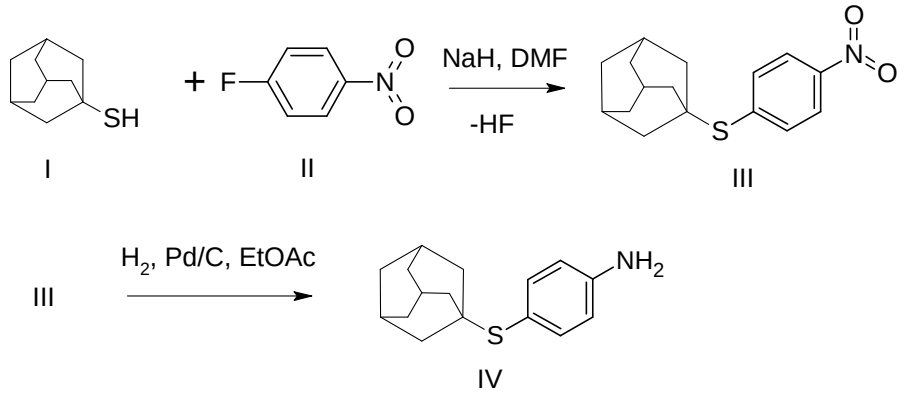
Чеснокова Н., студент гр. ВХТ-402
Руководители Бутов Г.М., Иванкина О.М.

Серосодержащие соединения, содержащие адамантильный, фрагмент могут найти применение в различных областях: в качестве полупродуктов в синтезе биологическиактивных веществ, в качестве объектов супрамолекулярной химии и др.

Перспективным путем синтеза серосодержащих производных адамантана является использование в качестве исходного реагента тетрацикло [3,3,1,1,^{3,7},0,^{1,3}] декана (1,3-дегидроадамантана, 1,3-ДГА), который является представителем класса напряженных пропелланов. Наличие неустойчивой пропеллановой связи, соединяющей

инвертированные четвертичные углеродные атомы, делает это соединение чрезвычайно реакционноспособными в реакциях присоединения с раскрытием пропелланового цикла. В качестве серосодержащих субстрата в работе был использован 2-меркаптоанилин.

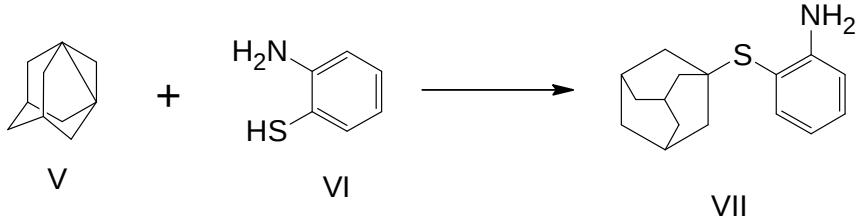
В литературе описан способ получения *n*-(1-адамантилтио)анилина (IV). Сообщается, что данные соединения обладают способность снижать уровень холестерина [1]. Кроме того, это соединение может быть использовано для синтеза других соединений, также обладающих физиологической активностью. Авторы предлагают следующий маршрут реакции [2]:



Выход продукта составил 80 %.

Нами была осуществлена реакция 1,3-ДГА с 2-меркаптоанилином.

Взаимодействие осуществляли в среде бензола при температуре кипения растворителя в течение 3 часов:



Методом хромато-массспектрометрии установлено, что в результате реакции образуется только *о*-(1-адамантилтио)анилин (VII). Выход продукта составляет примерно 80%.

Поскольку исходный 2-меркаптоанилин существует в виде цвиттер-иона, то можно предположить ионный механизм реакции.

На рисунке 1 представлена хроматограмма продуктов реакции, на рисунке 2 – масс-спектр соединения (VII).

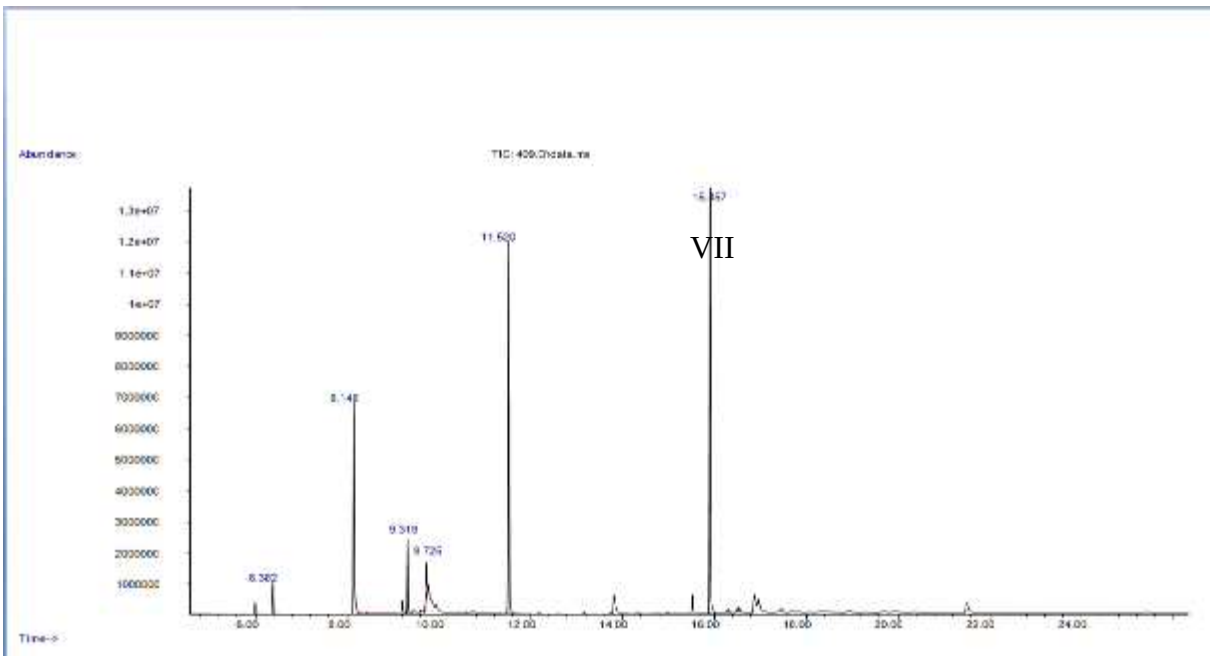


Рис. 1 Хроматограмма реакционной массы

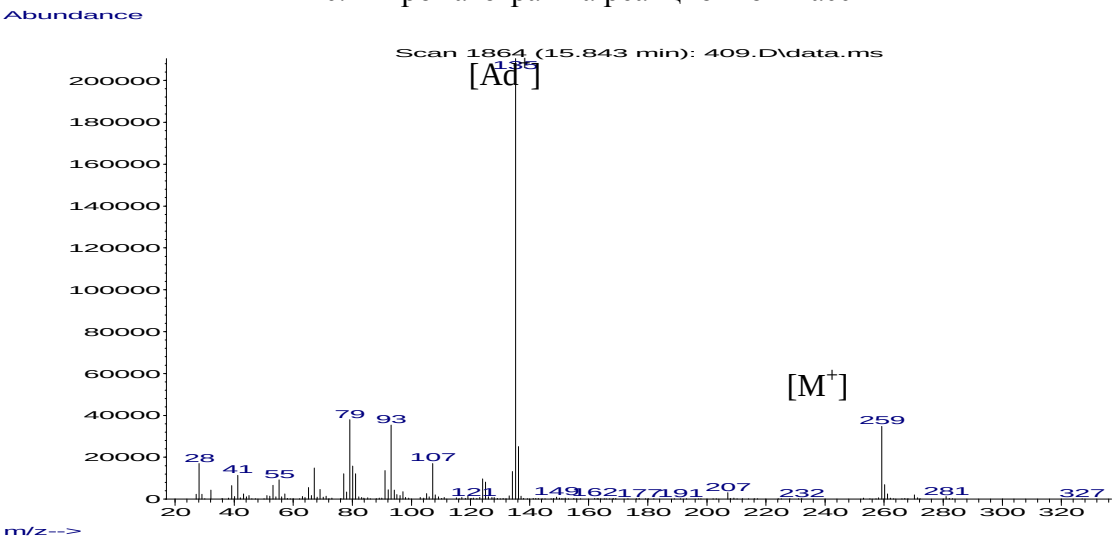


Рис.2 Масс-спектр *о*-(1-адамантилтио)анилина

Таким образом, использование 1,3-ДГА для введения в молекулу 2-меркаптоанилина адамантильного фрагмента позволяет получать *о*-(1-адамантилтио)анилин (VII) в одну стадию с высокой селективностью в мягких условиях.

Литература:

1. Journal of Medicinal Chemistry; **vol.** 22; (1979); p. 69 – 77.
2. US 4036977 (1977).

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С ТИОФЕНОМ

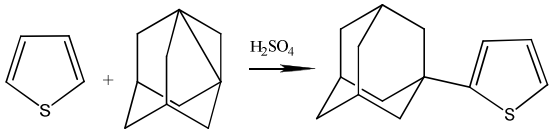
[1]Шевченко А. К., [1]Бутов Г. М., [1]Камнева Е. А., [2]Мохов В. М.
[1] Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ
[2] Волгоградский государственный технический университет

Существующие методы введения адамант-1-ильного радикала в молекулы ароматических соединений основаны на реакциях электрофильного замещения с использованием функциональных производных адамантана в условиях, обеспечивающих генерирование адамантил-катиона. Одним из перспективных направлений синтеза различных соединений адамантана является использование в качестве

адамантилирующего агента 1,3 – дегидроадамантана (1,3-ДГА), из которого в присутствии кислотных катализаторов легко генерируется адамант-1-ил-катион. В литературе имеются сведения, указывающие на возможность взаимодействия 1,3-ДГА с бензолом и его гомологами, а взаимодействие указанного пропеллана с тиофеном не изучено. Отметим, что среди пятичленных гетероциклов тиофен имеет наиболее выраженные ароматические свойства.

Целью нашего исследования стало взаимодействие 1,3-ДГА с тиофеном.

Реакция проводилась в диэтиловом эфире за 2 часа при температуре 35℃ в присутствии каталитических количеств серной кислоты, при мольном соотношении реагентов 1,3-дегидроадамантан : тиофен 1:1. Выход целевого продукта составил 62-64% .



Продукт выделяли перекристаллизацией из спирта.

Состав и строение продукта реакции подтверждались масс-спектрометрией и ЯМР ^{1}Н-спектроскопией.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ

А.А. Живаев[1], С.В. Васильченко[1], В.Ф. Каблов[2]

[1]Филиал компании «Эм-Ай Дриллинг Флуидз Ю.К. Лимитед», г. Волжский

[2]ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Водорастворимые полимеры находят широкое применение для регулирования физико-химических свойств разнообразных дисперсных систем. При этом взаимодействие таких полимеров с твердыми частицами носит адсорбционный характер. В частности высокомолекулярные сополимеры акриламида и акрилата натрия (PHPA) используются для инкапсуляции частиц глины в составах буровых растворов на водной основе. При этом за счет адсорбции макромолекул на поверхности глинистых частиц ограничивается гидратация частиц глины и предотвращается диспергирование выбуренной породы в буровом растворе до коллоидного состояния и неконтролируемое изменение реологических параметров бурового раствора [1, 2]. Знание закономерностей адсорбции акриловых полимеров на глинах со сложным минералогическим составом важно для успешного регулирования коллоидно-химических свойств полимер-глинистых дисперсных систем, в частности для выбора наиболее эффективного компонентного состава буровых растворов.

Проведенные исследования касаются изучения адсорбции PHPA с близкой средней молекулярной массой из водных растворов с заданным pH и распределенными пористыми грубодисперсными гранулами хвалынской глины размером 1–2 мм при различном массовом соотношении глина/раствор. Такие системы моделируют недиспергирующий буровой раствор, а гранулы глины имитируют поступление в последний выбуренной породы. Минералогический состав хвалынской глины (Волгоградская область) близок к среднестатистическому составу глинистых пород, разбуриваемых на месторождениях нефти и газа Волго-Уральского региона и Западной Сибири.

Исследована равновесная изотермическая адсорбция сополимеров в динамических условиях, моделирующих взаимодействие выбуренной породы с циркулирующим в скважине буровым раствором с использованием типового оборудования марки OFITE (США). Растворы сополимеров приготавливали в дистиллированной воде с концентрацией 2 г/л и начальным pH 6,0, 7,5 и 9,0. Затем в растворы вводили гранулы

глины и перемешивали их в ячейках старения при температуре 65^0С в течение 16 ч согласно методике, описанной в стандарте Американского нефтяного института. Для выявления влияния степени ионизации макромолекул на адсорбцию выбраны три отличающиеся степенью ионогенности (мол. %) сополимера: PHPA-1 (34%), PHPA-2 (23%) и PHPA-3 (7%). Ввод гранул глины варьировали в интервале 0–130 г на 1 литр раствора PHPA. По окончании каждого адсорбционного эксперимента гранулы глины отделяли от растворов, а затем определяли в растворах остаточную концентрацию PHPA с использованием метода отгонки аммиака (метод OFITE № 145-91). По зависимостям остаточной концентрации сополимеров от количества адсорбента были рассчитаны изотермы адсорбции – зависимости равновесной адсорбции PHPA (Q_e) от безразмерного параметра S/L, равного отношению исходной массы адсорбента к начальной массе жидкой фазы (рис. 1).

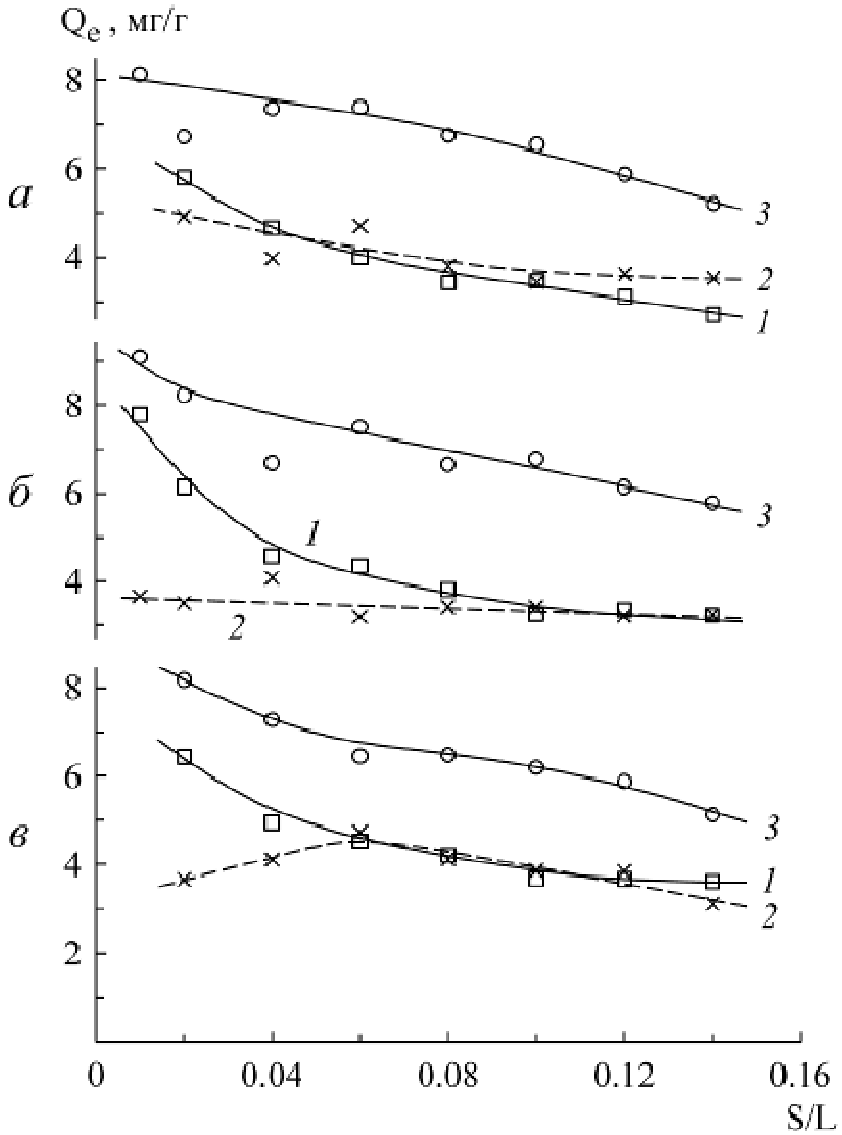


Рис. 1. Изотермы адсорбции PHPA-1 (*1*), PHPA-2 (*2*) и PHPA-3 (*3*) при начальном pH 6.0 (*а*), 7.5 (*б*) и 9.0 (*в*).

Как видно из полученных изотерм, ионогенность сополимеров и величина S/L заметно влияют на адсорбцию PHPA. При увеличении содержания адсорбента равновесная адсорбция сополимеров снижается, причем с ростом S/L темп ее снижения замедляется. Сополимер PHPA-3 с низкой ионогенностью адсорбируется существенно интенсивнее PHPA-1 и PHPA-2, для которых величины адсорбции различаются мало. При этом изменение показателя pH относительно слабо влияет на вид изотерм.

На следующем этапе исследований была изучена двухкомпонентная конкурентная адсорбция тех же сополимеров PHPA в аналогичных условиях (pH 7,5) совместно с низкомолекулярным понизителем водоотдачи бурового раствора – сополимером акриламида и акрилата натрия, содержащим 70 мол. % звеньев акрилата. При этом обнаружено, что тенденция интенсификации процесса адсорбции на гранулах глины при переходе к сополимеру PHPA-3 с наименьшей степенью ионизированности сохраняется, одновременно возрастает отклонение адсорбционной активности сополимеров PHPA в растворе в присутствии и в отсутствии понизителя водоотдачи.

Снижение величин адсорбции гидрофильных полимеров на мелкодисперсных минеральных адсорбентах при увеличении содержания адсорбента в водных дисперсиях объясняется тем, что при увеличении количества твердых частиц становится более вероятной «мостичная» флокуляция, сопровождающаяся сокращением свободной поверхности, доступной для адсорбции макромолекул [3]. Однако процесс «мостичной» флокуляции не может реализоваться в случае макроскопических пористых гранул хвалынской глины. Мы предполагаем, что обнаруженное влияние величины S/L на процесс адсорбции PHPA можно объяснить с помощью «агрегативного» механизма адсорбции полимеров [4].

Согласно последнему в концентрированном растворе полимера (как в нашем случае) всегда присутствует некоторое ограниченное количество агрегатов макромолекул, обладающих более высоким сродством к поверхности адсорбента по сравнению с одиночными макромолекулами. Наряду с последними агрегаты переходят на поверхность адсорбента как самостоятельные кинетические или структурные единицы. Причем адсорбируются прежде всего агрегаты, образуя более протяженные от поверхности в раствор адсорбционные слои, чем индивидуальные макромолекулы. С увеличением содержания адсорбента число агрегатов, адсорбирующихся прежде всего, снижается, при этом скорость адсорбции индивидуальных макромолекул за счет кинетических факторов может превысить скорость установления нового равновесия для процесса образования агрегатов. Доля адсорбированных индивидуальных макромолекул возрастает, адсорбционные слои становятся тоньше и величина адсорбции уменьшается.

Адсорбционные данные обработаны с использованием уравнения Фрейндлиха и определены его параметры при различных условиях. Известно, что показатель степенной функции уравнения Фрейндлиха связан с топологией адсорбционных слоев. Нами установлено, что в случае сополимера PHPA-3 количество контактов макромолекул с поверхностью гранул хвалынской глины и число адсорбционных «петель» увеличивается, а протяженность «петель» сокращается, следовательно, плотность адсорбционных слоев должна быть наибольшей. Заметный рост величин адсорбции при переходе к PHPA-3 может быть объяснен уменьшением сил электростатического отталкивания макромолекул PHPA-3 от отрицательно заряженных базальных поверхностей глинистых частиц в составе гранул.

Снижение содержания звеньев акрилата натрия в сополимерах типа PHPA ниже 10 мол. % должно способствовать увеличению диффузионного сопротивления адсорбционных слоев полимера при гидратации гранул глинистых минералов из-за возрастания плотности упаковки макромолекул в адсорбционных слоях. Данный эффект должен обусловливать возрастание способности сополимеров PHPA с пониженной степенью ионогенности инкапсулировать в процессе бурения частицы выбуренной породы. Обнаруженный эффект интенсификации процесса адсорбции PHPA на гранулах глины при снижении содержания анионоактивных звеньев использован авторами для оптимизации инкапсулирующих свойств недиспергирующих буровых растворов.

Список литературы

1. Sheu J.J., Perricone A.C. Design and Synthesis of Shale Stabilizing Polymers for Water-Based Drilling Fluids // SPE 18033. Presented at the 63rd Annual Technical Conference and

Exhibition of the Society of Petroleum Engineers. – Houston, Texas, USA, Oct. 2-5, 1988. – P. 163-178.
2. Liao W.A., Siems D.R. Adsorption Characteristics of PHPA on Formation Solids // SPE 19945. Presented at the 1990 IADC/SPE Drilling Conference. – Houston, Texas, USA, Feb. 27 – March 2, 1990. – P. 297-308.
3. Pradip, Attia Y.A., Fuerstenau D.W. The adsorption of polyacrylamide flocculants on apatites // Colloid Polym. Sci. – 1980. – V. 258, № 12. – P. 1343-1353.
4. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – Киев: Наукова думка, 1980. – 260 с.