

СЕКЦИЯ 7

«Химия, процессы, технологии»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВА ПОЛИКАПРОАМИДА В КАНАЛАХ ФИЛЬЕР

А.Ю. Александрина, В.Ф.Каблов, И.С. Сураев

Одной из наиболее ответственных стадий формования, определяющей качество нити, является продавливание расплавов полимера через отверстия фильер. Закономерности процесса формования определяются влиянием большого числа параметров: реологических характеристик формочной среды, режимом течения в отверстии фильеры, размерами и геометрией формирующих капилляров, конструкцией фильеры и т.п. Таким образом, при постоянно возрастающих требованиях к качеству технических нитей является актуальным исследование количественного влияния геометрических, реологических и технологических параметров процесса течения расплава поликапроамида (ПКА) в каналах фильеры на показатели качества свежесформованной нити.

Помимо тривиальных причин, определяющих пороки свежесформованной нити, – засоров отверстий фильер, механических повреждений и т.п., – факторами, влияющими на неравномерность нити по диаметру и обусловленными течением расплава в канале фильеры являются: колебания относительной вязкости полимера; выход зоны гидродинамической стабилизации за пределы капилляра; отклонения диаметров капилляра; перепад температур по фильере; подфильерное утолщение струи расплава; резонанс формования и др.

Перепад температур по фильере характерен для производства многофиламентных технических нитей линейной плотности 93,5 и 187 текс и приводит к неравномерности элементарных нитей по диаметру. Высокая

неравномерность нитей в поперечном сечении снижает прочность кордных тканей.

Влияние перепада температур на толщину струи проанализировано опосредованно через объемный расход расплава для ПКА с молекулярной массой 25000 и интервала температур 260-285°C с учетом зависимости наибольшей ньютоновской вязкости μ_0 от молекулярной массы M и температуры T

$$\mu_0 = 5,96 \cdot \exp \left[M \cdot \left(\frac{0,478}{273 + T} - 0,682 \cdot 10^{-3} \right) \right]$$

При постоянном перепаде давления на капилляре объемный расход обратно пропорционален вязкости расплава

$$Q_v = 8 \cdot \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{\mu_{расплава} \cdot L}$$

где L - длина капилляра, r -радиус капилляра

Таким образом,

$$\Delta P \cdot 8 \cdot \pi \cdot r^4 / L = Q_{v1} \cdot \mu_{расплава1} = Q_{v2} \cdot \mu_{расплава2}$$

$$\text{отн} Q = \frac{\mu_{расплава1}}{\mu_{расплава2}}$$

Результаты расчетов позволяют утверждать, что перепад температур между отверстиями фильеры в 5°C может изменить толщину элементарных нитей до 23%, что объясняется крутизной экспоненциальной кривой зависимости между вязкостью расплава и температурой.

Стабильность процесса формования и качество получаемого волокна во многом обусловлены конструкцией и качеством изготовления фильеры, в частности, точностью выполнения отверстий. Отклонения диаметров капилляров существенно увеличивают неравномерность элементарных нитей по толщине, что снижает прочность кордной ткани.

Влияние диаметров капилляров на неравномерность элементарных нитей исследовано для интервала радиусов 0,25-0,75 мм и отклонений радиусов до 0,1 мм.

При постоянном перепаде давления на капилляре объемный расход прямо пропорционален радиусу капилляра

$$Q_v = 8 \cdot \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{\mu_p \cdot L}$$

Таким образом,

$$\frac{Q_{v1}}{Q_{v2}} = \left(\frac{r}{r + \Delta r} \right)^4$$

где r – номинальный радиус капилляр, Δr – отклонение радиуса капилляра от номинального значения.

Результаты расчетов позволяют утверждать, что отклонение 0,1 мм от номинального размера фильеры может изменить толщину элементарных нитей от 12 до 28% в зависимости от номинального размера капилляра. Отклонения размеров отверстий фильер от номинальных обуславливают разброс значений линейной плотности получаемых элементарных нитей. Требования по равномерности показателей нити постоянно возрастают и, как следствие, ужесточаются допуски на размеры отверстий – расчеты показали, что отклонения радиусов капилляров для обеспечения равномерности элементарной нити по толщине не должны превышать $\pm 1,0 \cdot 10^{-4}$ мм.

РАЗРАБОТКА ОГНЕЗАЩИТНЫХ И АДГЕЗИОННЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРБОРСОДЕРЖАЩЕГО ОЛИГОМЕРА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИАМИДНЫХ НИТЕЙ

Д.Г. Гоношилов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов

В настоящее время в мировом производстве химических волокон одну из ведущих ролей занимают полиамидные.

Это связано с тем, что полиамидные нити обладают комплексом положительных свойств, и поэтому широко применяются во многих сферах потребления и промышленности: производство РТИ, изготовление одежды, в быту, в шинной промышленности, в медицине.

Но наряду с положительными свойствами, которыми они обладают, к существенному недостатку следует отнести повышенную горючесть, пониженную адгезию к резине, низкую гидрофильность, поэтому чрезвычайно актуальным является улучшение качества полиамидных нитей.

Для придания повышенной огнестойкости полиамидным нитям были разработаны новые огнезащитные пропиточные составы на основе фосфорборсодержащего олигомера (ФБО), аммиака и водорастворимых полимеров.

Испытания проводились на полиамидном корде 233 кнтс.

Процесс пропитки поликапроамидных нитей проводили при нормальных условиях, после чего обработанные нити сушили до постоянной массы. Затем осуществляли их термостатирование в течение 30 минут при 150⁰С.

При проведении физико-механических испытаний нитей установлено, что обработка полиамидных нитей указанными огнезащитными составами способствует улучшению некоторых физико-механических показателей, например, разрывная нагрузка увеличивается до 10%, относительное удлинение остается практически на том же уровне.

Таблица 1. - Влияние пропиточного состава на физико-механические свойства и огнестойкость нитей

| № пропиточного состава | Разрывная нагрузка, кгс (ГОСТ 16218.5-93) | Удлинение, мм (ГОСТ 16218.5-93) | Привес, % | Водопоглощение, % |
|------------------------|---|---------------------------------|-----------|-------------------|
| Непропитанная нить | 32,2 | 48,0 | - | 9,0 |
| 1 | 34,1 | 47,2 | 24,8 | -14,8 |
| 2 | 32,3 | 49,0 | 31,5 | -28,5 |
| 3 | 36,4 | 51,8 | 30,9 | -28,4 |

Увеличение прочности, по-видимому, связано с созданием полимерной пленки на поверхности нитей, которая способствует локализации микродефектов на поверхности мононитей.

Для уменьшения вымывания антипирена с поверхности нитей в пропиточный состав добавлялись водорастворимые полимеры, такие как карбоксиметилцеллюлоза и полиакриламид.

Исследование модифицированных нитей на горение в соответствии с ОСТ 1 90094-7979 «Полимерные материалы.

Метод определения горючести» показало, что при воздействии на них источников открытого пламени и последующего его удаления происходит их самозатухание в среднем через 3 – 5 секунд.

Огнезащитный эффект пропиточных составов обеспечивает ФБО, который известен как эффективный ингибитор горения.

Действие его основано на уменьшении горючих продуктов распада полимера и увеличении количества воды и CO₂. Образующийся кокс играет роль теплоизолятора, т.е уменьшает температуру в зоне реакции.

Применение данных составов способствует увеличению прочности связи полиамидных нитей с резиной, на основе изопренового каучука, которая возрастает на 23%.

Таблица 2. - Влияние пропиточных составов на адгезионную прочность полиамидных нитей к резине

| № пропиточного состава | Адгезия к резине на основе СКИ-3 (Н - метод), кгс |
|------------------------|---|
| Непропитанная нить | 6,8 |
| 1 | 8,8 |
| 2 | 8,0 |
| 3 | 7,8 |
| 4 | 8,2 |
| 5 | 7,9 |
| 6 | 7,6 |

Это связано с появлением новых функциональных групп на поверхности волокна, а, следовательно, появлению новых физических и химических связей.

- Разработаны рецептуры пропиточных составов на основе фосфорборсодержащего олигомера.

- Определено влияние рецептуры пропиточных составов на основные физико-механические свойства и огнестойкость нитей.

- Разработанные модифицированные пропиточные составы способствуют повышению адгезии полиамидных нитей к резине на основе изопренового каучука.

НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ БИОСОРБЕНТАМ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫЙ ПОЧВЫ И ВОДЫ

Н.Г. Кокорина^{1,2}, Е.Е. Уткина², А.А. Околелова¹, А.Б. Голованчиков¹
ВолгГТУ¹, ВПИ (филиал) ВолгГТУ².

В настоящее время наиболее актуальна проблема загрязнения нефтепродуктами природных сред (почвы и водных объектов Волгоградской области). Водные и почвенные объекты испытывают значительную нагрузку,

в основном со стороны промышленных предприятий города. Уровень загрязнения почв нефтепродуктами составляет около 10 млн.м³/год [1].

Наиболее эффективным и доступным методом быстрого сбора нефти при аварийных разливах является сорбция – использование различных сорбентов, которые образуют за счет процессов сорбции агломераты при контакте с нефтью [2]. Сбор и удаление нефти и нефтепродуктов с любой поверхности с помощью сорбентов осуществляются несколькими способами: методом простого расстилания (типа «промокашки»), нанесением формованных или дисперсных сорбентов, а также с помощью специальных валков с нанесением на рабочую поверхность сорбирующего материала. В России для производства сорбентов используется различное сырье, в основном из местного сырья и отходов [3]. Особая группа биосорбенты.

В настоящей работе изучались сорбционные свойства биополимерного сорбента – хитозана, при очистке почв на АЗС, загрязненных различными компонентами (бензином, ГСМ-ом), а так же при очистки водных объектов от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов (Cu²⁺). Для исследования были использованы образцы сорбентов в твердом виде (образец 1) и в виде 0,1 % раствора (образец 2), которые сорбировали нефтепродукты из различных видов почвы. Сорбцию нефтепродуктов в почве и воде проводили в течение 2-х и 4-х суток. Полученные данные представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1 – Результаты анализа почвенных экстрактов после 2 и 4 дневной очистки

| Наименование параметра | Глина | | | Песок | | |
|------------------------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| | Исходный | Образец 1 | Образец 2 | Исходный | Образец 1 | Образец 2 |
| 2 суток | | | | | | |
| С _{нп} , мг/г | 69,667 | 3,950 | 6,867 | 66,334 | 35,7 | 37,828 |
| Нефтеемкость, мг/г | - | 32,858 | 62,800 | - | 14,417 | 8,506 |
| 4 суток | | | | | | |
| С _{нп} , мг/г | 69,667 | 0,923 | 2,796 | 66,334 | 13,900 | 19,284 |
| Нефтеемкость, мг/г | - | 34,537 | 66,871 | - | 26,217 | 47,050 |

Исследования показали, что хитозан эффективно очищает почву, благодаря наличию в макромолекуле сорбента свободных аминогрупп. Из-за обилие водородных связей между молекулами хитозана - не растворим в воде, но набухает в органических кислотах, в набухшем состоянии способен прочно удерживать различные поллютанты. Поэтому в растворенном виде хитозан обладает большей сорбционной способностью, чем в твердый.

Таблица 2 - Сорбции ионов меди и нефтепродуктов из загрязненной воды

| Наименование параметра | Образец сорбента на основе хитозана | | | | | |
|------------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 ^а | 2 ^а | 3 ^а | 4 ^а | 2 ^б | 3 ^б |
| ионы меди | | | | | | |
| $C_{исх}$, Г/Л | 1,7056 | 1,7056 | 1,7056 | 1,7056 | 2,0544 | 2,0544 |
| $C_{равн}$, Г/Л | 0,7104 | 0,3104 | 0,016 | 0,7968 | 0,8032 | 0,1472 |
| E, % | 58,35 | 81,80 | 99,06 | 53,28 | 60,9 | 92,83 |
| нефтепродукты | | | | | | |
| $C_{исх}$, Г/Л | 6,433 | 8,55 | 8,55 | 6,733 | 6,97 | 6,97 |
| $C_{равн}$, Г/Л | 4,733 | 0,3 | 4,52 | 4,065 | 3,53 | 3,65 |
| Нефтеемкость, мг/г | 0,226 | 1,144 | 0,566 | 0,332 | 0,491 | 0,473 |
| E, % | 25,65 | 95,77 | 36,34 | 36,81 | 49,28 | 47,61 |

а – образцы, полученные из различного сырья; б – пересаживаемые образцы.

Кинетика сорбции показала, что лимитирующим фактором является диффузия ионов Cu^{2+} внутрь сорбента и высокие сорбционные свойства обусловлены преобладанием хелатного комплексообразования, вызванного высокой электронодонорной способностью атомов азота и кислорода, а также небольшой кристалличностью хитозана в процессе сшивания и наличием первичных аминогрупп. Высокая емкость по отношению к нефтепродуктам также объясняется процессом комплексообразования нефтепродуктов по амино-группам, с образованием полиядерных соедине-

ний, при этом увеличение степени деацетилирования сорбента увеличивает сорбцию нефтепродуктов из раствора.

Выполненные нами исследования позволяют предполагать, что хитозан найдет широкое применение в решении проблем очистки почв, очистки сточных вод предприятий и водных акваторий региона, загрязненных ионами меди, нефтепродуктами. При внесении в почву хитозана в качестве сорбента его не надо собирать и утилизировать, поскольку он способен подвергаться ферментной деструкции, повышая уровень природного почвенного углерода.

Список литературы

1. Аренс В.Ж., Гридин О.М. Эффективные сорбенты для ликвидации нефтяных разливов/В. Ж. Аренс, О.М. Гридин//Экология и промышленность России.- М.-Наука,1997, №3.- 8 - 11 с.
- 2.Фрейман Д.Б. Патент № 95106078. Способ получения сорбента на основе хитозана. код С08В037/08. Банников В.В., Львович Ф.И., Фрайман Д.Б.
3. Околелова А.А. Экологические принципы сохранения почвенного покрова/А.А. Околелова, О.С. Безуглова, Г.С. Егорова.- Волгоград, РПК «Политехник», 2006.-96 с.

ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХСПЭ К РЕЗИНАМ

А.В. Булгаков, В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко

Огнестойкость, погодостойкость и устойчивость к химически-агрессивным средам это те требования, которым должны отвечать современные полимеры;

Большинством вышеуказанных свойств обладает хлорсульфированный полиэтилен, который является самым озоностойким материалом, а по тепло- и морозостойкости занимает промежуточное положение между бутадиен-нитрильными и фторкаучуками.

Целью данной работы является увеличение адгезии композиций на основе ХСПЭ к резинам

В ходе работы проводились исследования влияния природы и содержания различных модифицирующих добавок на адгезионные свойства композиций на основе ХСПЭ.

В качестве объекта исследования использовались 20%-ные растворы ХСПЭ в толуоле. Для модификации композиций применялись аминосодержащие соединения на основе эпихлоргидрина и анилина, глицидилового эфира метакриловой кислоты и анилина а также на диафен ФП.

Модификация макромолекулы ХСПЭ разработанными промоторами адгезии подтверждена Фурье-спектральными исследованиями. Адгезионные показатели исследовались на стандартных вулканизатах на основе различных каучуков.

На основании полученных данных были проведены комплексные исследования влияния типа и содержания промоторов адгезии на адгезионную прочность вулканизатов на основе различных каучуков.

Предположительно, одной из причин повышения адгезионной прочности полимерных композиций является увеличение концентрации полярных групп в фазе полимера при введении в состав указанных азотсодержащих соединений. Модификация макромолекул ХСПЭ способствует увеличению подвижности и более глубокой диффузии отдельных участков во внутренние слои вулканизата, что приводит к увеличению адгезионной прочности композиций.

Предположение о диффузионной природе увеличения адгезионной прочности в случае склеивания вулканизатов подтверждено серией опытов. В данных опытах исследовалась адгезионная прочность модифицированных полимерных композиций на основе ХСПЭ по отношению к металлу.

В случае же модификаторов на основе анилина и эпихлоргидрина наибольшее увеличение адгезионной прочности наблюдается в случае

СКЭПТ, что может быть объяснено тем, что имеющиеся на поверхности вулканизатов не сшитые звенья полимера сшиваются эпихлоргидрином входящим в состав модификатора. Кроме того, СКЭПТ способен набухать в толуоле, в котором растворен ХСПЭ.

Также, в результате модификации пленка полимера приобретает неровности, способствующие механическому зацеплению за микродефекты поверхности субстрата.

Выводы представлены на следующем слайде. В результате проведенных исследований установлено, что введение аминоксодержащих промоторов адгезии в незначительных количествах, порядка 0,5 – 5,0% от массы композиции на основе ХСПЭ, позволяет достичь высоких значений адгезионной прочности для вулканизатов на основе различных каучуков.

Таким образом, можно сделать следующие выводы, что исследованные аминоксодержащие соединения, являются эффективными модификаторами адгезии композиций на основе ХСПЭ.

МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТИЧНЫХ КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ ЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИМИ ПРОМОТОРАМИ АДГЕЗИИ

Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов

В настоящее время в резиновой и автомобильной промышленности, а также в быту широко используются каучуковые клеевые составы, которые предназначены для крепления резин друг к другу и к металлам. Разработка клеевых составов на основе новых полимеров не всегда экономически оправдана и поэтому использование промоторов адгезии, вводимых в клеевые составы в незначительных количествах и обеспечивающих повышение эксплуатационных свойств клеев, выпускаемых в промышленном масштабе, является актуальной задачей.

Перспективными соединениями для разработки новых промоторов адгезии являются адгезионно-активные соединения, содержащие функциональные группы способные к химическому взаимодействию с пленкообразующим полимером.

Исходя из вышеизложенного, целью работы является исследование влияния новых элементосодержащих промоторов адгезии на адгезионные свойства клеевых композиций на основе различных каучуков. Взаимодействие макромолекулы пленкообразующих полимеров с элементсодержащими промоторами адгезии подтверждено данными ИК-Фурье, ПМР спектральными исследованиями спектральных исследований.

В результате проведенных исследований установлено, что введение в клеевые составы на основе полихлоропрена, натурального каучука и хлорсульфированного полиэтилена элементсодержащих промоторов адгезии в количествах 0,05-3,0% способствует значительному повышению прочности клеевого крепления вулканизированных резин на основе различных каучуков друг с другом и с металлом, в среднем в 0,5-3,5 раза.

Кроме того, при введении разработанных промоторов адгезии в клеевые составы на основе различных каучуков происходит химическая модификация макромолекул пленкообразующих полимеров, приводящая к увеличению их гибкости и подвижности и, как следствие, к более глубокой диффузии во внутренние слои склеиваемых материалов, что подтверждено данными локального электронно-зондового и рентгеновского микроанализа.

Проведена оценка смачивающей способности модифицированных клеевых составов, определено влияние основных технологических факторов на физико-механические характеристики адгезионных соединений. Методом сканирующей электронной микроскопии изучено изменение структуры поверхности клеевой пленки после модификации пленкообразующего полимера.

Таким образом, разработана ресурсосберегающая технология создания новых видов высокоэффективных модифицированных клеевых материалов на основе различных каучуков.

СТАБИЛИЗАЦИЯ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ ТЕРПЕНОФЕНОЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

И.А. Новаков, О.М. Новопольцева, Ю.Д. Соловьева

В ассортименте применяемых в шинной и резинотехнической промышленности химикатов-добавок до 40 % приходится на противостарители. В настоящее время в мире сложился устойчивый рынок различных по назначению и химической структуре антиоксидантов, в котором фенольные антиокислители занимают отдельную нишу, благодаря ряду преимуществ. С точки зрения технологии – это высокая эффективность антиокислительного действия при относительно высокой термической стабильности, низкой токсичности и дешевизне.

Исследуемые в качестве стабилизаторов эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения терпенофенолы, относящиеся к классу душистых веществ, сочетают в себе структуры класса терпенов и фенолов. Интенсивные исследования по синтезу терпенофенольных и аминотерпенофенольных соединений в России проводится в лабораториях института химии НЦ УрО РАН республики Коми в г.Сыктывкаре.

Стабилизирующее действие терпенофенольных соединений орто-изоборнилфенола (ИБФ), 2-метил-6-изоборнилфенола (МИБФ) и 4-метил-2,6-диизоборнилфенола (МДИБФ) исследовалось в сравнении с представителем класса замещённых фенолов 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенолом (ионолом) в составе синтетического изопренового каучука СКИ-3.

Стабилизирующую эффективность исследуемых соединений подтвердили и данные термогравиметрического анализа. Перед испытаниями образцы каучука СКИ-3 экстрагировались в ацетоне для удаления содержащегося противостарителя, затем в них вводилось по 3 масс.ч. терпенофенолов и ионола.

Испытания образцов каучука СКИ-3 в условиях ускоренного старения показали, что показатели вязкости всех образцов снизились по сравнению с аналогичными показателями до старения: в присутствии МИБФ и МДИБФ – на 22,1 и 21,3 % соответственно, ИБФ – на 24,8%, находясь на сравнимом уровне с ионолом (20,8 %).

Как следует из данных ТГА, температура начала распада образцов СКИ-3, содержащих терпенофенолы, смещается в область более высоких температур. В присутствии МИБФ температура начала распада образцов на 30 °С выше, чем в присутствии ионола. При этом, дифференциально-термический анализ показал, что с введением всех исследуемых веществ исчезает экзотермический пик, наблюдаемый у контрольного образца в области температуры начала распада (это свидетельствует об отсутствии поглощения кислорода образцами в рассматриваемом интервале температур).

Используемый при оценке стабилизирующих свойств антиоксидантов показатель, характеризующий перепад вязкости в течение заданного времени от начала вращения ротора (J), также свидетельствует об эффективности исследуемых стабилизаторов.

На основании полученных результатов и теоретического анализа литературных данных предложен механизм ингибирования процессов окисления карбоцепных полимеров.

Таким образом, исследования показали возможность использования соединений класса терпенофенолов в качестве противостарителей каучука СКИ-3, не уступающих широко применяемому в резиновой промышленности неокрашивающему противостарителю ионолу.

БЛОКИРОВАНИЕ ПОЛИИЗОЦИАНАТА В ПРИСУТСТВИИ АДИПИНОВОЙ И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ

А.Ф. Пучков, В.Ф. Каблов, О.В. Козлова, О.В. Горбань

Исследования показали, что в состав блокирующей группы могут входить и вещества, способные оказать аппретирующие действие на поверхность синтетического волокна, которое может быть, в частности, выражено в повышении смачиваемости последнего блокированным полиизоцианатом (ПИЦ).

Здесь следует понимать аппретирование как процесс покрытия волокон их полимеробразующими мономерами для последующего контакта блокированного полиизоцианата (БП) через слой аппрета. Такими аппретами, например, в случае полиамидного и полиэфирного волокон, могут явиться адипиновая и терефталевая кислоты.

Причем аппретирование может быть как свободными мономерами, диффундирующими в область контакта резина-волокно, так и мономерами, химически связанными с полиизоцианатом. В последнем случае аппретированию поверхности волокна мономерами должен предшествовать процесс диссоциации БП.

Использование кислот приводит к уменьшению жизнеспособности реакционной среды, в которой происходит блокирование ПИЦ. Содержание кислот практически ограничено 15 % мас. Оптимальное содержание кислот в системе для получения блокированного ПИЦ определялось из двух соображений – возможной потери жизнеспособности реакционной среды и, прежде всего, появления эффекта аппретирования, который, как ожидалось, 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.

Таким образом, выдвинутый тезис о возможном аппретировании синтетических волокон адипиновой и терефталевой кислотами, входящими в блокированный полиизоцианат, находит косвенное подтверждение экспериментами с резинокордными композициями. Небольшие добавки кислот в блокирующую группу способны повысить прочность таких композиций.

ОЗОННОЕ СТАРЕНИЕ РЕЗИН В ПРИСУТСТВИИ АНТИОЗОНАНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

М.П. Спиридонова, А.Ф. Пучков, В.Ф. Каблов, В.А. Казначеева, Е.В. Тру-

сова

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.

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. ϵ -капролактам при получении подобного рода расплавов обладает определенными преимуществами среди опробованных для этих целей ингредиентов резиновых смесей (ацетонанил, каптакс, тиурам и т.д.). Это не только его превентивная роль в подавлении окислительных процессов. Относительно низкая вязкость его бинарных расплавов, и в частности с IPPD при 20°C вязкость по Брукфильду составляет около 400 сПз, вязкость IPPD с ацетонанилом в

этих условиях на данном приборе определить невозможно, а визуально – это очень вязкая жидкость, значения вязкости которой, приблизительно на 2 порядка больше вязкости первого расплава. Все эти факторы, свидетельствующие о положительном влиянии ϵ -капролактама на технологические, были заложены при создании композиционного противостарителя. Нельзя исключить возможность образования эвтектических расплавов в эластомерной матрице при смешении ингредиентов с каучуком. Но в силу незначительной вероятности столкновения частиц ингредиентов, концентрация которых ограничена 1-2 мас.%, предварительное приготовление расплавов, очевидно, необходимо.

Вероятность столкновения частиц при смешении ингредиентов с концентрацией 50 мас.% (реальная концентрация всех сыпучих ингредиентов в резиновой смеси для протектора) до 2 мас.% (реальная концентрация IPPD с ацетонанилом) уменьшится в 250 раз.

Технологический прием, который получает научное обоснование и является предпосылкой к производственной апробации – это использование лактамсодержащих эвтектических расплавов антиозонантов.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ КОАГУЛЯЦИИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ

Е.Е. Уткина, Д.А. Кондруцкий, Н.У. Быкадоров, О.К. Жохова,
Н.А. Богачев, Гетманова Н.В.

Растущие требования к экологической безопасности производств определяют высокий интерес к использованию природных полимеров в качестве биосорбентов, флокулянтов и деэмульгаторов в технологиях водоподготовки и переработки сточных вод. Наиболее высокий промышленный потенциал для производства эффективных флокулянтов имеют полисахариды. Разработка новых продуктов на их основе – не только перспек-

тивный способ преодоления недостатков синтетических полимеров, но и путь более рационального использования возобновляемых биоресурсов и переработки биоотходов.

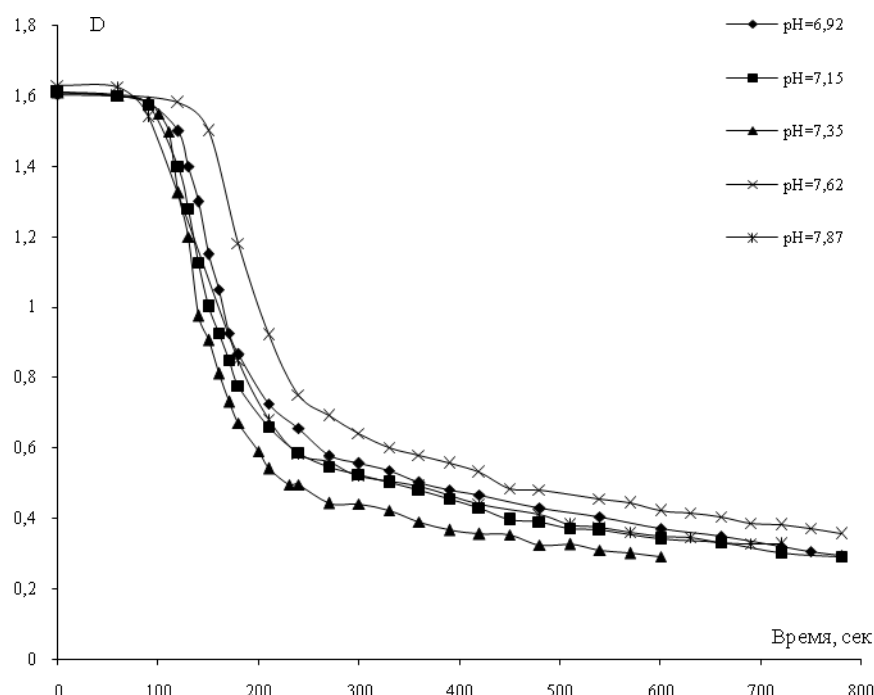
Высокая эффективность процессов разделения и концентрирования во многом обусловлена оптимальным выбором полимерных реагентов для решения конкретной технологической задачи – либо путем химической модификации биополимера, либо путем составления на его основе многокомпонентных флокуляционных композиций.

В основе метода флокуляционной очистки лежит принцип снижения агрегативной и седиментационной устойчивости коллоидных систем. Понимание механизма дестабилизации коллоидных систем необходимо при выборе наиболее подходящего флокулянта и условий его применения, с тем чтобы реализовались те преимущества (простота и экономическая доступность), которые потенциально предоставляет метод флокуляционной очистки. Экономически наиболее перспективны для использования в промышленности именно флокуляционные композиции на основе хитозана, включающие неорганические коагулянты.

Известно, что эффективность флокуляции существенно зависит от рН. Для установления корреляции между диапазоном эффективной флокуляции и зарядом образующегося полиэлектролитного комплекса плотность заряда комплексов было изучено влияние рН не только на эффективности очистки, но и на дозу реагента. В качестве реагента нами был выбран образец, содержащий 5 г ГОХА и 0,05 г полиаминосахарида (смесь №1) [1]. Процесс очистки проводили на модельной коалиновой суспензии при различных значения рН. Полученные данные представлены на рис. и табл. 1.

Механизм действия полиаминосахарида мало отличается от действия синтетических катионных полиэлектролитов, флокулирующая эффективность хитозана заметно выше. Наиболее вероятным объяснением этого являются высокая термодинамическая жесткость полисахаридных макромолекул по сравнению с гибкоцепными синтетическими флокулянтами и, как

следствие, более эффективное образование мостиков при сравнимой и даже значительно меньшей молекулярной массе.



Зависимость эффективности очистки от pH суспензии (доза реагента 3 мл/л)

Таблица 1. – Зависимость эффекта осветления от pH через 720 сек

| pH | Эффект осветления, % | | |
|------|----------------------|---------------------|---------------------|
| | ГОХА (3,5 мл/л) | Смесь №1 (1,5 мл/л) | Смесь №1 (3,0 мл/л) |
| 6,92 | 79,13 | 65,73 | 80,06 |
| 7,15 | 81,48 | 73,91 | 81,37 |
| 7,35 | 80,43 | 76,09 | 83,23 |
| 7,62 | 71,45 | 69,44 | 75,93 |
| 7,87 | 71,60 | 64,81 | 79,81 |

При этом нами установлено, что использование полиаминосахарида в комбинации с неорганическими коагулянтами, позволяет снизить дозу реагента и обеспечивает высокую эффективность очистки по сравнению с традиционно применяемыми в водоподготовке полимерных флокулянтов и их смесей с неорганическими коагулянтами.

Список литературы:

1. Очистка воды от взвешенных веществ комплексными реагентами. Е.Е. Уткина, Д.А. Кондруцкий, Н.У. Быкадоров, В.Ф. Каблов, Н.А. Богачев // Технологии, кооперация, инвестиции: [Сб] по матер. VI межрегион. науч.-практ. конф. «Взаимодействие ...» / ВПИ (филиал) ВолгГТУ.-Волжский, 2010.-С. 153-155.

МОДИФИКАЦИЯ БЕЛОЙ САЖИ НА СТАДИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДЛЯ ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИН

Шабанова В.П., Питушкин Д.А, Синельников А.В.

Современные шины должны обладать хорошим сцеплением с мокрой и сухой дорогой, низким сопротивлением качения, высокой стойкостью к истиранию. Эти свойства для шин можно достичь, если заменить в рецепте резиновой смеси технический углерод на белую сажу. Однако, полная замена технического углерода на белую сажу невозможна из-за своеобразной структуры поверхности белой сажи. Широкое использование экологически чистой белой сажи сдерживается из-за недостаточного взаимодействия ее с полимером и как, следствие этого, плохими технологическими свойствами резиновых смесей, а именно, наблюдается значительное повышение вязкости, сильный разогрев при изготовлении, что в дальнейшем ведет к плохому диспергированию в резиновой смеси. Кроме того, замена технического углерода на белую сажу приводит к снижению скорости вулканизации резиновых смесей.

Одним из эффективных способов регулирования свойств резиновых смесей и резин является введение в них модифицированных наполнителей (технического углерода, белой сажи).

Несмотря на огромное количество работ в данном направлении, поиски эффективной модификации белой сажи ведутся до настоящего времени, что говорит о том, что оптимальный вариант еще не найден.

Модификацию белой сажи во всем мире осуществляют в основном силанами под названием «Si-69». Перспективность силанов для модификации белой сажи очевидна, поэтому ведутся поиски отечественного недорогого силана и их аналогов с дальнейшей разработкой производства.

Другим перспективным направлением модификации белой сажи является проведение поликонденсации на ее поверхности.

В данной работе проводили модификацию белой сажи БС-100 на стадии поликонденсации из мочевины (М) и диэтиленгликоля (ДЭГ) после предварительной активации поверхности белой сажи мочевиной. В качестве растворителя использовали дихлорбензол (ХБ).

Разработаны условия проведения активации и модификации белой сажи (температура, соотношение реагентов, порядок введения).

Проведен термодинамический анализ реакции модификации на стадии поликонденсации, на основе которой, была доказано возможность химической модификации белой сажи БС-100.

Расчет термодинамических величин позволил определить минимальную температуру проведения реакции (40°C), а так же наглядно показать, как изменяется константа равновесия в зависимости от температуры, что позволило определить оптимальные условия для проведения модификации поверхности белой сажи марки БС-100: температура 90°C , время 4 часа, молярное соотношение реагентов М : ДЭГ - 1:1.

Эффективность влияния модифицированной белой сажи определяли на протекторных резиновых смесях и резинах.

Показана эффективность действия модифицированной белой сажи на свойства протекторных резиновых смесей и резин уже начиная с дозировки 5 масс.ч. на 100 масс.ч. полимера.

Показана, что введение модифицированной белой сажи в количестве 5 масс.ч. на 100 масс.ч. полимеров приводит к повышению когезионной прочности на 10 %, скорости вулканизации на 10 % для протекторных резин.

Таким образом, показана эффективность проведения модификации белой сажи на стадии поликонденсации из мочевины и этиленгликоля с предварительной активацией ее поверхности мочевиной для проекторных резин.

Литература

1. **Красильникова, М. К.** Свойства минеральных наполнителей - белых саж и перспективы их применения в шинной промышленности. Произ-водство шин. Тем. Обзор / М. К. Красильникова, Н. Н. Лежнев. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. - 43 с.

2. **Лисичкин, Г.В.** Химия привитых поверхностных соединений /Г.В.Лисичкин, А.Ю.Фадеев, А.А.Сердан, П.Н.Нестеренко, П.Г.Мингалев, Д.Б. Фурман /Под редакцией Г.В. Лисичкина.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.- 592 с.

3. **Брык, М.Т.** Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ/ М.Т. Брык; ин-т коллоидной химии и воды АН усср.- К.:Наукова думка, 1981. – 288 с.

КОРМ ИЗ МОЛЛЮСКА ДРЕЙССЕНА – РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ РЕСУРСОВ И УЛУЧШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ НА ГИДРОТЕХНИЧЕСКИХ СООРУЖЕНИЯХ

**В.В. Гамага*, В.Ф. Каблов, В.Е. Костин, Н.А. Соколова, Л.Е. Чен
ВГСХА***

Для пресных водоемов южной части России одним из наиболее агрессивных организмов-обрастателей являются моллюски рода Дрейссе-

на. Дрейссена обитает на глубине до 10 – 20 м (возможно и более), плотность моллюсков в скоплениях достигает подчас 10000 экземпляров на 1м² при биомассе 7 кг на ту же площадь. Обрастание дрейссеной может вызывать затруднения с подачей воды по трубопроводам, оно разрушающе действует на конструкционные материалы, усиливая их коррозию, создаёт дополнительные нагрузки на элементы гидротехнических сооружений.

Одним из наиболее распространенных и эффективных методов борьбы с обрастанием поверхности моллюском является осушение с последующей механической очисткой. В результате механической очистки, счищенные моллюски образуют значительные по объему отвалы, что создает неблагоприятную экологическую обстановку в районе гидротехнических сооружений. Решением экологической проблемы является вывоз моллюска с территории гидросооружений с последующей их утилизацией. Счищенные моллюски являются скоропортящимся сырьем, поэтому необходимо использовать доступные, низкочастотные, экологичные способы утилизации. Одним из таких способов является получение гранулированных комбикормов на основе моллюска Дрейссена. Преимуществом данного способа является то, что он является практически безотходным, результатом является готовый ценный продукт, способный длительно храниться в обычных условиях, не требующий для производства дорогостоящих ингредиентов.

Технологический процесс производства комбикорма отработан в ходе совместных работ в лабораторных условиях ВПИ и ВГСХА. Соотношение всех компонентов корма, начальная влажность, степень измельчения, а также технологические параметры гранулирования и сушки были установлены экспериментально.

Размеры гранул комбикорма диаметром 4 мм и длиной 6-8 мм являются наиболее универсальными для кормления подопытных животных (карась серебристый, золотые рыбки, рак узкопалый). Плотность гранул $\rho=1,35 \text{ г/см}^3$, такая плотность обеспечивает плавное погружение гранул в воде, что вместе с низкой размокаемостью позволяет использовать комби-

корм для кормления различных видов рыб и раков. Полученный комбикорм в виде гранул отлично сохраняется в течение продолжительного времени при комнатной температуре и нормальной влажности без потери питательных и технологических качеств, что подтверждено лабораторными исследованиями для опытной партии комбикорма, хранившейся в указанных условиях в течение 1 года.

Анализ химического состава корма проводился в лаборатории «Анализ кормов и продукции животноводства» ФГОУ ВПО ВГСХА. Лабораторные исследования проводились с целью изучения пищевой ценности различных кормов. Пищевая ценность исследуемых кормов изучалась по следующим показателям: аминокислотный состав, содержание сырого протеина также определялись такие показатели как сырая клетчатка, зола и жир.

При эксперименте с золотыми рыбками полученный комбикорм сравнивался с готовым промышленным полнорационнoм специализированным комбикормом, выпускаемым компанией Tetra для кормления золотых рыбок (Tetra Goldfish). В результате проведенных исследований было выяснено, что содержание протеина в полученном корме примерно в 2 раза меньше, чем в предлагаемых промышленных кормах для кормления золотых рыбок (для раков протеина достаточно). В промышленном корме общий протеин составляет 41-44 %, а в разработанном комбикорме – всего 20,3 % от массы сухого вещества. Содержание протеина является одним из основных факторов прироста биомассы гидробионтов. Эксперимент продолжался два месяца, в каждой партии, опытной и контрольной, было по 4 представителя. В ходе эксперимента установлено, что прирост массы тела золотых рыбок, потребляющих экспериментальный корм, оказался примерно в 2 раза ниже, чем у золотых рыбок, потреблявших готовый промышленный корм. Прочие условия (объем аквариумов, состав воды, содержание растворенного кислорода, график кормления, освещение и др.) одинаковые. Гибели и отклонения в поведении и здоровье у подопытных

гидробионтов в ходе эксперимента не отмечалось. В настоящее время проводятся исследования, целью которых является увеличение доли протеина в экспериментальном корме до значения 40% при минимальном увеличении его себестоимости.

Таблица. Прирост массы гидробионтов

| 1 аквариум (эксперимент) | | | | 2 аквариум (контроль) | | | |
|--------------------------|--------|--------|--------|-----------------------|--------|--------|--------|
| № п/п | начало | 1 мес. | 2 мес. | № п/п | начало | 1 мес. | 2 мес. |
| 1 | 8,9 | 9,7 | 10,8 | 1 | 8,2 | 10,7 | 11,8 |
| 2 | 7,9 | 8,4 | 9,8 | 2 | 9,5 | 12,7 | 16,0 |
| 3 | 6,0 | 7,6 | 8,8 | 3 | 6,0 | 9 | 12,8 |
| 4 | 8,1 | 9,6 | 10,7 | 4 | 7,2 | 10,3 | 12,7 |
| сред- нее | 7,7 | 8,8 | 10 | сред- нее | 7,7 | 10,7 | 13,3 |

РЕАКЦИИ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С МОНО-, ДИ- И ПОЛИХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Г.М. Бутов¹, С.В. Дьяконов¹, В.М. Мохов², А.В. Пиданов¹

¹ВПИ (филиал) ВолгГТУ, ² 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.

Установлено, что реакция 1,3-ДГА с бензилхлоридом приводит к получению смеси продуктов присоединения по связям С-Н и С-Сl в соотношении 8 : 1 с суммарным выходом 75%. Кроме того, в продуктах реакции обнаружен 1,1'-диадамантил (~ 2%), 1-хлорадамантан (~ 5%), а так-

же (3-хлорадамант-1-ил)фенилхлорметан (~ 8%) и бензиладамантан (~ 4%).

Взаимодействие 1,3-ДГА с фенилхлороформом протекает только по связи C-Cl с образованием (3-хлор-адамант-1-ил)дихлорфенилметана (~91%).

В реакциях 1,3-ДГА с 1,2-дихлорэтаном и 1,1,2-трихлорэтаном наблюдалось образование смеси продуктов как по связи C-H так и по связи C-Cl.

Реакция 1,3-ДГА с полностью галогензамещенным углеводородом - гексахлорэтаном протекала неоднозначно. Обнаружено, что взаимодействие 1,3-ДГА с гексахлорэтаном приводит к трудноразделимой многокомпонентной смеси. Состав и строение продуктов реакции исследованы методом хромато-масс-спектрометрии. В реакционной массе обнаружены: 1-хлор-3-(трихлорвинил)адамантан (выход 27%), 1,3-ди(трихлорметил)адамантан (выход 8%), а также ряд моно-, ди- и трихлорадамантанов. Наличие этих продуктов, а также 1-хлор-3-(трихлорвинил)адамантана, объясняется, по-видимому, тем, что гексахлорэтан является источником хлора. Заслуживает особое внимание образование 1,3-ди(трихлорметил)адамантана - как пример реакции внедрения 1,3 ДГА по связи C-C в гексахлорэтано

Реакция 1,3-дегидроадамантана с хлористым аллилом проходит с получением смеси продуктов присоединения по связям C-H и C-Cl. Соотношение продуктов составляло ~ 1:1.

Выяснено, что взаимодействие 1,3-ДГА с хлорангидами алифатических карбоновых кислот протекает с преимущественным образованием продуктов взаимодействия по связи C-Cl с выходами 61-82%. Также были выделены продукты побочного взаимодействия 1,3-ДГА с хлорангидами по связи C-H α -углеродного атома – соответствующие хлорангидриды адамантилкарбоновых кислот.

В случае хлорангидридов бензойных и 2-фуранкарбоновой кислот (были получены соответствующие продукты с высокой селективностью по связи C-Hal.

При взаимодействии 1,3-ДГА с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты, методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что реакция протекала как по связи C-H, так и по связи C-Cl с образованием этилового эфира 2-(3-хлорадамант-1-ил)уксусной кислоты, с преобладанием этилового эфира 2-(адамант-1-ил)-2-хлоруксусной кислоты. Аналогичная зависимость соблюдалась и при реакции 1,3-ДГА с этиловыми эфирами α -хлоркарбоновых кислот, содержащих различные алкильные группы.

Состав и строение полученных продуктов подтверждены методами тонкослойной хроматографии, ЯМР¹ H-, ИК- и хромато-масс-спектрометрии.

ИЗУЧЕНИЕ ОСТРОЙ ТОКСИЧНОСТИ

1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА

Г.М.Бутов¹, Л.С. Мазанова², Е.А. Камнева¹, В.Ф. Швец³

¹ВПИ (филиал) ВолгГТУ, ²ВГМУ, ³РХТУ им. Д.И. Менделеева

Производные адамантана, обладая широким спектром фармакологического действия, находят применение как при лечении ряда заболеваний различного генеза, так и в комплексной терапии многих соматических заболеваний. Важнейшим фактором, обуславливающим повторное и систематическое употребление подобных веществ, является их безопасность.

В последнее время среди производных адамантана широкое распространение получил 1,3-дегидроадамантан как удобный адамантилирующий агент в реакциях с органическими соединениями, кроме того, он является объектом изучения полимерной химии, поэтому изучение его острой токсичности является актуальным.

Острую токсичность нового структурного производного адамантана вещества 1,3-дегидроадамантана (1,3-ДГА) изучали на 30 белых беспород-

ных мышах массой 18-24 г. Животные находились в условиях вивария при совмещенном освещении, получали стандартную диету, представленную в виде гранулированного корма и набора натуральных продуктов. Изучаемое вещество по физическим свойствам является липофильным. В качестве растворителя использовали очищенное растительное масло в соотношении 1,5 г 1,3-ДГА в 7,0 г растительного масла, что соответствовало 165 мг вещества в 1 мл растворителя. Тестируемое вещество исследовали в виде масляной суспензии без изменения ее концентрации. Дозы вещества рассчитывали по объему вводимой суспензии, учитывая максимально допустимое количество жидкости при введении в желудок. Вещество вводили внутрижелудочно с помощью зонда при постепенном снижении доз: 3,44; 2,71; 2,27 и 1,72 г/кг массы белых мышей. После однократного введения вещества мышей помещали в индивидуальные прозрачные боксы с многочисленными круглыми отверстиями. В первый день после введения вещества животные находились под непрерывным наблюдением.

В последующие дни наблюдения за животными проводили утром и вечером в течение 14 суток, согласно методическим указаниям по изучению общетоксического действия фармакологических веществ, требованиям к испытаниям на безопасность новых медицинских продуктов, действующих в пределах Европейского экономического сообщества по условиям содержания, длительности наблюдения, количества животных в группе на каждую дозу и системы оценки общетоксического действия фармакологических средств.

Оценка общего состояния и поведения животных проводилась по следующим показателям: характеру двигательной активности, координации движений, наличию судорог и их характеру, наличию тремора, рефлекторных реакций на внешние раздражители (звуковые и тактильные), состоянию шерстного покрова и рефлексам положения согласно принятой шкале при визуальном наблюдении. При расчете LD₅₀ использовали классический метод Литчфилда и Вилкоксона с использованием регрессионной

статистики (Microsoft Excel), позволяющей рассчитывать этот показатель на основе результатов фармакологических испытаний соединений по тестам с альтернативной формой реакции.

Таким образом, анализируя результаты проведенных исследований по изучению острой токсичности нового химического соединения 1,3-ДГА, являющегося производными адамантана установлено, что LD_{50} составила 2,608568358 ($2,354534 \div 2,890011$) г/кг.

При длительном наблюдении за животными отдаленную гибель мышей отмечали на четвертые сутки после однократного введения изучаемого вещества, при этом показатели острой токсичности (LD_{50}) и стандартная ошибка остались в тех же пределах и составили 2,5291732 ($2,136113152 \div 2,994559201$) г/кг. Показатели LD_{16} и LD_{84} через 24 часа после введения вещества и при отдаленной гибели также имеют незначительные различия. Исходя из величин острой токсичности (LD_{50}) при внутрижелудочном введении (>1000 мг/кг) согласно укрупненной классификации химических соединений по степени токсичности, вещество 1,3-ДГА относится к классу малотоксичных веществ, что позволяет использовать его как в органической, так и полимерной химии.

СИНТЕЗ 1-АДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛОВ И БЕНЗИМИДАЗОЛОВ С УЧАСТИЕМ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА

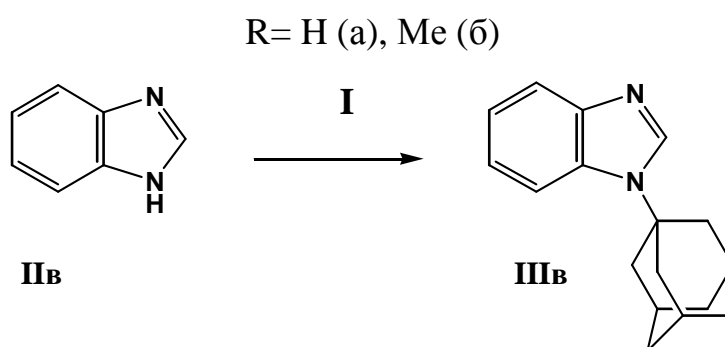
О.А. Панюшкина, Г.М. Бутов, Г.Ю. Паршин, Т.А. Шамис

Адамантилсодержащие азолы представляют интерес, прежде всего, как соединения обладающие перспективными видами терапевтической активности.

Основным способом получения ряда адамантилсодержащих азолов, в том числе имидазолов, является кислотно-катализируемое адамантирование различными функциональными производными адамантана соответствующих гетероциклов [1].

Ранее нами установлено, что удобным методом синтеза N-адамантилсодержащих азолов является прямое адамантирование 1,3-дегидроадамантаном азолов. Взаимодействие данного пропеллана с пиразолами в относительно мягких условиях приводит к соответствующим N-адамантилсодержащим производным [2].

Целью данной работы является изучение взаимодействия 1,3-дегидроадамантана (**1**) с имидазолом, 2-метилимидазолом (IIa,б), а также бензимидазолом



Адамантирование имидазолов (IIa-в) 1,3-дегидроадамантаном при 80-110 °С, в мольных соотношениях соединение (I): имидазол (1: 1,1) и продолжительности реакции 4-5 ч приводит к соответствующим N-адамантилимидазолам (IIIa-в) с выходом 78-89% [3].

Анализ хромато-масс-спектров реакционных масс в синтезах показал, что, основным направлением реакции является N-адамантирование по подвижному протону связи NH имидазольного или бензимидазольного кольца, при этом в качестве побочных продуктов образуется незначительное количество ($\leq 10\%$) продуктов C-адамантирования имидазольного или бензимидазольного кольца.

С целью получения 1-(1-адамантил)-имидазола с максимальным выходом, изучено влияние условий синтеза на протекание взаимодействия 1,3-ДГА с имидазолом.

Как показали проведенные исследования, селективность реакции весьма чувствительна к температуре. При проведении реакции при темпе-

ратуре 70 °С выход продуктов (IIa) и (IIб) составили соответственно 35% и 28%. Причем при данной температуре не достигается необходимая степень превращения имидазола. Обнаружено, что при увеличении температуры реакции до 100 °С выход продукта IIa возрастает с 35 до 88 %. Дальнейшее повышение температуры (до 120 °С) ведет к снижению выхода соединения (IIa) до 45 %, но увеличивает выход продукта (IIб). Изменение температуры в заданном диапазоне позволяет получать продукты (IIa) или (IIб) с необходимым выходом. Наличие продуктов C-адамантилирования подтверждено методом масс-спектрометрией.

Реакция оказалась незначительно чувствительна к полярности растворителя. Удалось осуществить присоединения в среде гексана (68 °С), кипящего диэтилового эфира и в отсутствие растворителя (в массе имидазола). Данные анализов показали практически равные выходы целевого продукта. Однако проведение синтеза в расплаве позволяет увеличить селективность основной реакции.

Для изучения влияния природы растворителя на реакцию 1,3-ДГА (I) и бензимидазола (IIв) проводили синтез в присутствии диоксана, тетрагидрофуране и в массе, в течение 4 часов. В случае тетрагидрофурана не было получено ни продуктов N-адамантилирования, ни C-адамантилирования. В среде диоксана получили продукты лишь C-адамантилирования, причем 3 различных продукта. При проведении реакции в массе получены продукты N-адамантилирования и C-адамантилирования с соответствующим выходом 79% и 21%.

Литература

1. Швехгеймер Г.А., Литвинов В.П. Химия гетериладамантанов// ЖОрХ. 1999, 35, 183-220.
2. Бутов. Г.М., Паршин Г.Ю., Мохов В.М., Панюшкина О. А. Способ получения адамант-1-илсодержащих азолов. Патент РФ № 2280032. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 20 июля 2006г.

3. Бутов. Г.М. Адамантилирование азолов 1,3-дегидроадамантаном: N-адамантилирование имидазолов 1,3-дегидроадамантаном / Г.М. Бутов, В.М. Мохов, Г. Ю. Паршин, О. А. Панюшкина// Журнал органической химии.-2009. Т 45, вып. 11.-С.

ПРИМЕНЕНИЕ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ АДАМАНТИЛЬНОЙ ГРУППЫ В НЕКОТОРЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ

Г.Ю. Паршин, Е.А. Камнева, М.Ю.Романова, Г.М. Бутов, Н.П. Пас-
тухова, О.А. Панюшкина, В.С. Федосеев, Г.А. Жукова

Производные адамантана относятся к одной из наиболее важных групп фармакологически активных веществ, которые уже в ближайшем будущем будут широко применяться как лекарственные препараты при лечении широкого спектра заболеваний [1]. Малоизученным направлением в области создания эффективных лекарственных препаратов является модификация уже известных физиологически активных соединений, производными адамантана.

Нашей задачей было не только ввести в молекулу лекарственного препарата адамантильный радикал, но и, по возможности, сохранить фармакофорные функциональные группы этих препаратов.

В качестве адамантилирующего агента нами использовался 1,3-дегидроадамантан (**1**).

Нами впервые осуществлено адамантилирование 1,3-дегидроадамантаном дибазола (**2а**), фурацилина (**2б**), салициловой (**2в**), ацетилсалициловой кислоты (**2г**).

Адамантилирование дибазола (**2а**) в отсутствие катализатора, при мольном соотношении 1,3-дегидроадамантан: дибазол равном 1:(2-3), при температуре 100-120 °С и продолжительности реакции 5-6 часов приводила

к 2-(1-адамантил)-бензилбензимидазолу (**3а**). Выход целевого продукта не превышал 50%, что очевидно объясняется низкой протоноподвижностью мостиковой метиленовой группы.

Адамантилирование фурацилина (**2б**) проводили в среде диэтилового эфира, в отсутствие катализатора при мольном соотношении 1,3-дегидроадамантан: фурацилин равном 1:2, при температуре 30-35 °С и продолжительности реакции 4-6 часов. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что в результате данного взаимодействия образуется 5-нитро-2-фурфурол-N-(1-адамантил)-семикарбазон (**3б**) с выходом до 60%.

Взаимодействие салициловой и ацетилсалициловой кислот (**2в-г**) с 1,3-дегидроадамантаном проводили в аналогичных условиях при мольных соотношениях реагентов, равном 1: (2-4), в течении 10-20 мин. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что в результате данного взаимодействия образуются сложные 1-адамантиловые эфиры соответствующих кислот практически с количественным выходом (**3в-г**).

Структура соединений (**3а-г**) подтверждена методом масс-спектрометрии.

Таким образом, впервые проведено адамантилирование 1,3-дегидроадамантаном известных лекарственных препаратов: дибазола, фурацилина, салициловой, ацетилсалициловой кислоты. Получен ряд модифицированных адамантилсодержащих производных, представляющих интерес в качестве потенциальных терапевтически активных соединений.

Литература

1. Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Фармакология адамтанов. – В.: Волгоградская мед.академия. 2001, - 320 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,3-ДГА
С ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА,
БЕНЗОЛА И 4-МЕТИЛКУМАРИНА**

Г.М. Бутов¹, Е.А. Камнева¹, Н.П. Пастухова¹, А.С. Нечаева¹,
Ю.Н. Климочкин²
¹ВПИ (филиал) ВолгГТУ, ²СГТУ, г. Самара

Гидроксилсодержащие соединения и их производные находят широкое применение в различных областях химии (полимерная, органическая, синтетическая, фармакологическая химия и др.). Во многих случаях именно наличие гидроксильной функции придает органическим соединениям желаемые свойства (например, антимикробное или противопаразитарное действие спиртов и фенолов) или делает возможным получение целевого продукта (например, синтез биополимеров и некоторых синтетических полимеров реакцией поликонденсации).

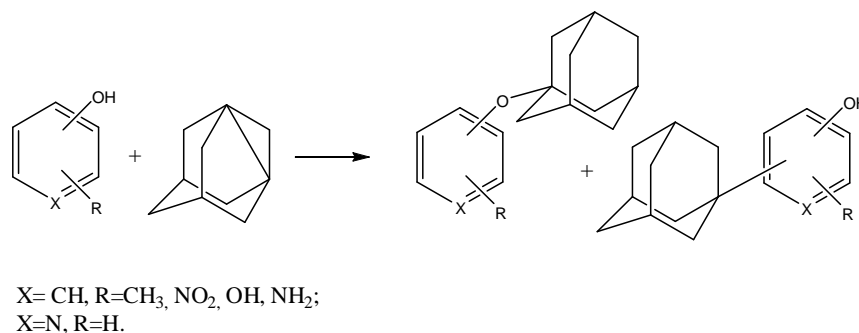
Однако в некоторых случаях наличие гидроксильной группы является нежелательным (например, придает значительные местнораздражающие свойства терапевтическим препаратам). Поэтому поиск новых методов модификации гидроксилсодержащих соединений является актуальным.

Одним из распространенных методов трансформации гидроксильной функции является ее алкилирование с помощью различных реагентов (алкилгалогениды, непредельные соединения, спирты, эфиры серной и сульфокислот), что приводит к получению простых или сложных эфиров.

На наш взгляд, перспективным направлением такой модификации является алкилирование с помощью различных производных би- и трициклических систем, которые кроме нивелирования указанных нежелательных свойств придадут терапевтическим препаратам

дополнительную липофильность, что во многих случаях является полезным.

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

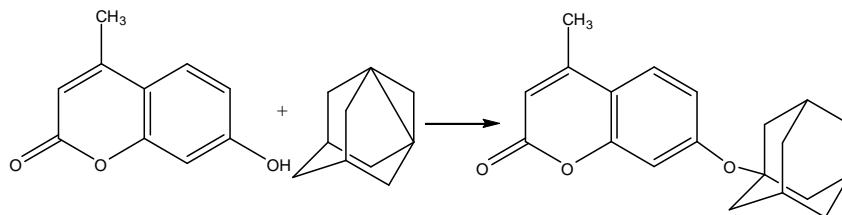


Реакции 1,3-ДГА с указанными соединениями осуществлялась при мольном соотношении реагентов 1:1 в осушенном инертном растворителе – диэтиловом эфире при температуре 30-35 °С в атмосфере сухого аргона, в течение 0,5 ч:

Анализ продуктов реакции методом хромато-масс-спектрологии показал, что основным направлением реакции является О-алкилирование производных фенола или гидроксипиридина 1,3-ДГА с образованием адамант-1-иловых эфиров с выходами до 95%. Однако при этом образуются продукты С-адамантирования с выходом 5-19 %

Отметим, что использование 1,3-ДГА позволяет избежать реакции кватернизации, что характерно при использовании в качестве адамантилирующего агента галогенадамантана.

По аналогичной методике была проведена реакция адамантирования 7-гидрокси-4-метилкумарина, в котором наряду с фенольным фрагментом содержится остаток α -пирона:



Состав и строение полученных продуктов были подтверждены методами ЯМР ^1H -спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАН В СИНТЕЗЕ АДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Лысых Б. А., Бутов Г. М., Паршин Г.Ю., Карташова А.С.

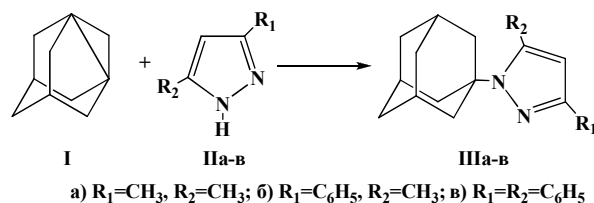
Из широкого спектра производных адамантана большой интерес представляют адамантилсодержащие гетероциклические соединения, в том числе пиразолы и изоксазолы, которые могут быть востребованы в качестве терапевтически-активных веществ - потенциальных лекарственных препаратов. Так, пиразолы и изоксазолы, содержащие в своём составе адамантильный радикал, проявляют противовирусную активность [1].

Известные методы синтеза адамантилсодержащих пиразолов основаны на адамантировании исходных пиразолов производными адамантана в сильноокислых средах, или на конденсации адамантилсодержащих β -дикетонов с гидразинами. Оба метода имеют ряд недостатков и не позволяют получать широкий ряд адамантилсодержащих азолов [2].

Перспективным путем синтеза N-адамантилсодержащих пиразолов является использование в качестве исходного реагента мостикового напряженного [3.3.1]пропеллана - 1,3-дегидроадамантана (1,3-ДГА) **I**,

имеющего большое сродство к протону. Пиразол ($pK_a = 14$ [3]) и его производные, проявляют свойства слабых кислот.

Нами впервые осуществлено адамантилирование 1,3-ДГА ряда 3,5-дизамещенных производных пиразола: 3,5-диметилпиразола **IIa**, 3(5)-метил-5(3)-фенилпиразола **IIб** и 3,5-дифенилпиразола **IIв**:



Реакция пиразолов (**IIa-в**) с **I** осуществлялась в массе исходных реагентов при 85-101 °С, при эквимолярных соотношениях реагентов и продолжительности реакции 4-6 ч.

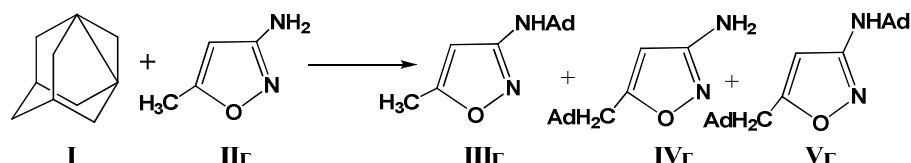
Анализ хромато-масс-спектров полученных реакционных масс показал, что основным направлением реакции является N-адамантилирование по связи N-H пиразольного кольца. Выход продуктов **III a-в** составлял 70-90%. При этом в качестве побочных образуется (≤ 25 %) продукты C-адамантилирования пиразольного кольца (C-4).

Установлено, что доля продуктов 4-(адамант-1-ил)-3,5-R-пиразолов зависит от природы радикала R. При замене одной метильной группы в исходном пиразоле на фенильную, выход побочного продукта 4-(адамант-1-ил)-3-метил-5-фенилпиразола составляет 25 %. При замене обеих метильных групп на фенильные побочный продукт - 4-(адамант-1-ил)-3,5-дифенилпиразола вообще не образуется. По-видимому, это обусловлено стерическими препятствиями, создаваемыми фенильными группами у C-4 углеродного атома пиразола.

При использовании несимметричного 3-фенил-5-метилпиразола **IIб**, обнаружена необычная реакция 1,3-ДГА по метильной группе, приводящая к образованию 3-(адамант-1-илметил)-5-фенилпиразола с выходом до 4 %. Соотношение полученных продуктов 17,5:6,6:1.

Особый интерес представляют адамантилизоксазолы - полупродукты для получения адамантилпиразолов.

Адамантирование 3-амино-5-метилизоксазола (**IIr**) при температуре 90-110 °С и продолжительности 4-5 часов приводит к смеси продуктов:



Анализ хромато-масс-спектра реакционной массы показал присутствие четырех основных продукта реакции: продукт N-адамантирования **IIIr** (19%), два изомера с идентичными масс-спектрами – продукты C-адамантирования по метильной группе общей формулы **IVr** (суммарная доля в смеси 63%), а также продукт C- и N-адамантирования **Vr** (18%).

Таким образом, исследовано взаимодействие 1,3-ДГА с 3,5-дизамещенными пиразолами и изоксазолом. Установлено преимущественное образование продуктов N-адамантирования пиразолов и C-адамантирования по метильной группе изоксазола. Разработан удобный некаталитический одностадийный метод получения 1-(адамант-1-ил)-3,5-R-пиразолов с высокими выходами, в мягких условиях.

Литература:

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

2. Швехгеймер М.-Г., Литвинов В.П. Химия гетериладамантанов. Ч.2. Пятичленные гетериладамантаны. // *Журнал органической химии*. - 1999. - Т.35, №.2. - С. 183-220.

3. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений: Уч. издание / Т. Джилкрист - М: Мир, 1996. - 464 с.

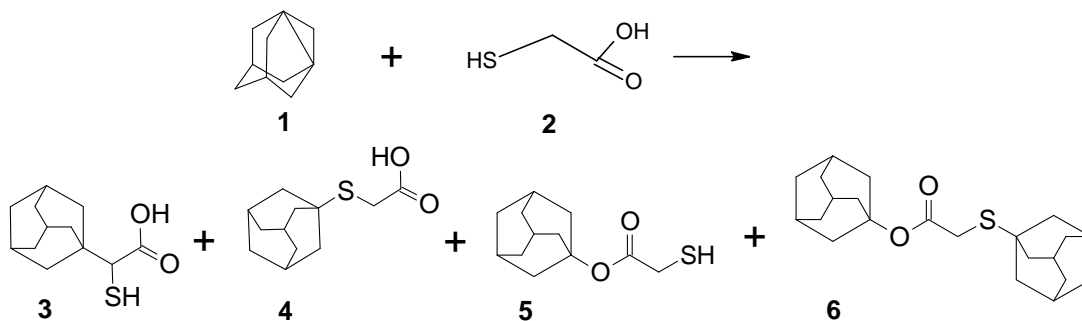
РЕАКЦИИ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ И АЛКИЛТИУРАМАМИ

Г.М. Бутов¹, Иванкина О.М.¹, Букова Т.А.¹, Н.В. Зык²

¹ВПИ (филиал) ВолгГТУ, ² Химический факультет МГУ

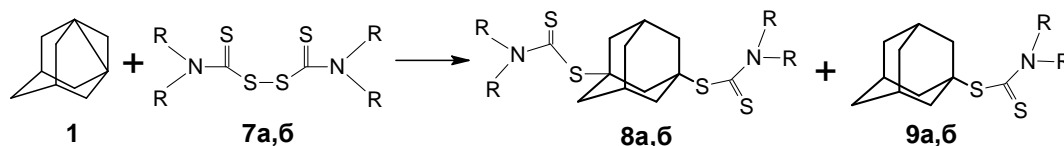
Перспективным путем синтеза серосодержащих производных адамантана является использование в качестве исходного реагента тетрацикло [3,3,1,1,^{3,7},0,^{1,3}] декана (1,3-дегидроадамантана, 1,3-ДГА), который является представителем класса напряженных пропелланов. Наличие неустойчивой пропеллановой связи, соединяющей инвертированные четвертичные углеродные атомы, делает это соединение чрезвычайно реакционноспособными в реакциях присоединения с раскрытием пропелланового цикла. В качестве серосодержащих субстратов в работе были использованы тиогликолевая кислота и алкилтиурамы. Серосодержащие соединения, содержащие адамантический фрагмент, могут представлять интерес в качестве полупродуктов в синтезе биологически-активных веществ, а также выступать в качестве объектов супрамолекулярной химии.

В литературе описаны реакции тиогликолевой кислоты с 3-(адамант-1-ил)-3-хлорпропеналем. В результате взаимодействия образуется 5-(адамант-1-ил)тиофен-2-карбоновая кислота и продукт декарбоксилирования : 2-(адамант-1-ил)тиофен [1]. Нами была осуществлена реакция 1,3-ДГА с тиогликолевой кислотой. Продукты реакции были идентифицированы методом хроматомасс-спектрометрии. Установлено, что при взаимодействии 1,3-ДГА (1) с тиогликолевой кислотой (2) образуются 1-адамантил(меркапто)уксусная кислота (3), (1-адамантилтио)уксусная кислота (4), 1-адамантилмеркаптоацетат (5) и адамантиловый эфир (1-адамантилтио) уксусной кислоты (6):



Таким образом, была выявлена способность 1,3-ДГА присоединяться к тиогликолевой кислоте не только по тиольной (4) и карбоксильной группам (5), но и по алкильной группе (3). Продукты (3), (4), (5) образуются примерно в равных соотношениях. Продукт (6) образовался при присоединении еще одной молекулы 1,3-ДГА к соединению (4).

Исследований взаимодействия 1,3-ДГА с тетраалкилтиурамдисульфидами нет. Проведенные синтезы 1,3-ДГА с тетраалкилтиурамдисульфидами показали, что в ходе реакции образуется смесь моно- и дизамещенных производных адамантана [2,3]. Определение состава и строения продуктов реакции проводилось с помощью хромато-масс-спектрометрии, ЯМР¹Н-спектрометрии. Взаимодействие протекает по следующей схеме:



где 7а- тетраметилтиурамдисульфид (R= CH₃-); 7б- тетраэтилтиурамдисульфид (R= C₂H₅-); 8а -1,3-бис(диметилтиокарбамат)адамантан; 8б -1,3-бис(диэтилтиокарбамат)адамантан; 9а -1,3-диметилтиокарбаматадамантан; 9б -1,3-диэтилтиокарбаматадамантан. Установлено, что при взаимодействии 1,3-ДГА с (7а) дизамещенный продукт (8а) образуется с выходом 91%, а выход монозамещенного продукта (9а) составляет 7%. Реакция 1,3-ДГА с (7б) идет в основном с образованием дизамещенного продукта (9б). Его выход составляет 96%. Монозамещенного продукта (9б) образуется менее 1%.

Литература:

1. В.П. Литвинов Реакция 3-(адамантил)-3-хлорпропеналя с тиогликолевой кислотой/ В.П. Литвинов, В.И. Шведов, В.С. Дермугин, В.С. Богданов // Изв. АН СССР. Сер.хим., 1984. №10. с.1581.
2. Иванкина О.М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с тетраалкилтиурамдисульфидами / Д.А. Питушкин, О.М. Иванкина, Г.М. Бутов // Научный потенциал студенчества в XXI веке : матер. IV междунар. науч. конф. студ., аспирантов, молодых учёных. Т. 1. - Ставрополь, 2010. - С. 81-83.
3. Цапкова, Ю.П. Новые реакции внедрения 1,3-дегидроадамантиана по связи S-S в сераорганические соединения / Ю.П. Цапкова, Г.М. Бутов // XIV региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области - Волгоград, 2010. - С. 10-11.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЗЭ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

В последние годы процессы каталитического восстановления ароматических нитросоединений водородом практически вытеснили все остальные методы получения ароматических аминов в крупнотоннажных производствах. Учитывая чрезвычайно большие объёмы промышленных нитросоединений, проблема совершенствования технологии их получения, в настоящее время, является актуальной.

В большинстве случаев условия получения аминов являются достаточно жесткими ($T \sim 200^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 150\text{-}200$ атм) и энергозатратными, поэтому поиск катализаторов, которые позволили бы вести процесс в мягких условиях явля-

ется по-прежнему актуальным. Каталитическое гидрирование молекулярным водородом является важнейшим методом восстановления органических соединений. При правильном подборе катализатора и растворителя этот метод является практически экологически чистым и может быть отнесен к процессам «зеленой» химии.

В литературе все чаще наблюдается использование в катализе редкоземельных элементов и их оксидов. При этом они входят в катализаторы как в качестве носителей, а так же в виде промоторов активной фазы.

Новизна данной работы заключается в использовании практически полного ряда ОРЗЭ в составе катализаторов в реакции гидрирования функциональных ароматических соединений, проведение реакции в мягких условиях, что позволяет осуществлять гидрирование термически нестабильных соединений.

В данной работе представлены результаты гидрирования соединений, имеющих двойную, тройную и карбонильную связь, а также нитрогруппу ароматических соединений на платиновых и палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов (ОРЗЭ). В качестве модельных соединений были взяты нитробензол, *o*-нитроанизол, *n*-нитротолуол, бензальдегид, аллиловый спирт и *n*-октин-4. Реакции изучались на лабораторной установке потенциометрическим методом, позволяющей определять скорость реакции по объему поглощенного водорода, а за состоянием катализатора следить по изменению потенциала гидрирования [1].

ОРЗЭ использовались в составе катализатора в качестве индивидуальных и смешанных с оксидом алюминия носителей, кроме того, РЗЭ в виде ионов использовались в качестве промотирующей добавки. Было найдено, что природа оксидов РЗЭ оказывает существенное влияние на формирование активных центров палладиевых и платиновых катализаторов. Оксиды редкоземельных элементов, начинающие и завершающие ряд лантаноидов имеют меньшую активность по сравнению с лантаноидами

центральной части. Невысокой активностью в ряду катализаторов, нанесенных на ОРЗЭ, проявляет Lu_2O_3 и Pr_2O_3 . Однако их активность в 1,2-1,6 раза выше, чем у катализатора на основе Al_2O_3 . Максимальной активностью обладают катализаторы, нанесенные на ОРЗЭ, расположенные в центральной части лантаноидного ряда. Замена известного носителя Al_2O_3 на ОРЗЭ позволяет увеличить скорость гидрирования, например, нитробензола в 4,5 раза (Tb_2O_3).

В целом, сравнивая скорости гидрирования вышеуказанных соединений, друг с другом, можно сделать вывод, что по скорости гидрирования исследуемые вещества можно выстроить в следующей последовательности:

на 1%Pd/ОРЗЭ: нитробензол > о-нитроанизол > аллиловый спирт;

на 1% Pt/ОРЗЭ: нитробензол > п-нитротолуол > бензальдегид > п-октин-4.

Катализаторы, нанесенные на бинарные носители, проявили повышенную активность, по сравнению с промышленным катализатором (1%Pd(Pt)/ Al_2O_3) и катализаторами, нанесенными на индивидуальные носители. Использование смешанного носителя, позволяет увеличить активность катализатора в 6 раз по сравнению с Al_2O_3 в реакции гидрирования нитробензола. Оксиды редкоземельных элементов могут быть рекомендованы, как составная часть катализаторов гидрирования функциональных ароматических соединений.

Введение редкоземельного элемента в качестве промотирующей добавки позволяет увеличить активность катализатора в 1,8 - 1,4 раза по сравнению с 1 % Pd катализатором, нанесенным на индивидуальные носители.

Были рассчитаны константы скорости реакций гидрирования всех вышеперечисленных веществ. Найдено, что все вещества, за исключением

аллилового спирта протекают по реакции первого порядка по гидрируемому веществу, а аллиловый спирт протекает по реакции нулевого порядка.

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.

ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОАМИДА

Е. А. Перевалова, А.Д. Воронина

Волокнистые сорбционные материалы достаточно широко используются для решения экологических проблем, в частности, для очистки различных сред. Использование полимерных сорбентов волокнистой структуры позволяет проводить процессы очистки с высокой эффективностью. Для качественной очистки материалы должны обладать достаточно высоким значением статической обменной емкости и хорошими физико-механическими показателями для устойчивости при длительной эксплуатации.

Одним из направлений получения таких материалов является химическая модификация известных волокон, в частности поликапроамидного, путем синтеза привитых сополимеров (ПСП). Это направление перспективно для изменения физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и позволяет направленно изменять как химический состав, так и структуру полимера, придавая известным ранее соединениям новые свойства.

Ранее полученный нами волокнистый хемосорбент на основе поликапроамидного (ПКА) волокна, модифицированного прививкой полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМА) содержит третичный атом азота, способный к хемосорбции газов кислого характера [1,2].

Целью данной работы является изучение возможности получения на основе ПКА волокна модифицированного прививкой ПДМАЭМА получить материал, обладающий хемосорбционной активностью как по отношению к анионам, так и к катионам, с целью расширения области применения полученного хемосорбента. В качестве прививаемого мономера нами был использован глицидилметакрилат (ГМА), характерной особенностью которого является его полифункциональность - за счет двойной углеродной связи и эпоксидной групп. Последняя способна к различным химическим превращениям, как в мономере, так и в полимерах.

Реакция состоит из двух основных стадий: инициирования и непосредственно привитой полимеризации. Инициирование модифицированного волокна проводили с помощью окислительно-восстановительной системы (ОВР), состоящей из Cu^{2+} и H_2O_2 . Активирование и рост привитой цепи осуществляется по углеродному атому, находящемуся в α – положении к группе NH амидной связи в ПКА.

На основании полученных опытных данных были изучены закономерности процесса привитой полимеризации и влияние некоторых параметров на выход ПСП. Выбранные условия позволили получить волокно с содержанием привитого ГМА 18-20 % от массы исходного волокна и исключить протекание нежелательной побочной реакции гомополимеризации мономера. Статическая обменная емкость (СОЕ) ПСП по отношению к катионам составляет 1,8-2,05 мг-экв·г⁻¹. Полученное волокно обладает хорошими сорбционными свойствами и физико-механическими показателями для последующей переработки в нетканые или иные материалы.

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

Литература

1. Пат. RU 2217443 С2. Способ получения привитого сополимера поликапроамида/ Перевалова Е.А., Желтобрюхов В.Ф., Москвичев С.М., Леде-нев С.М. -27.11.2003.
2. Перевалова, Е.А. Интенсификация процесса получения модифицированного поликапроамидного волокна/ Е.А. Перевалова, В.Ф. Желтобрюхов, С.М. Москвичев// Журнал прикладной химии, Санкт-Петербург./ т.77, Вып.1, 2004.- С.148-151.

ЛОКАЛЬНЫЙ НАГРЕВ ПРИ ПЕРЕМЕШИВАНИИ ВОЛОКНОНА- ПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

В.М. Шаповалов

Известно, что эффективная вязкость наполненных систем всегда выше вязкости дисперсионной среды. Это обусловлено появлением дополнительных касательных напряжений на поверхности частиц наполнителя и связанных с этим затрат энергии. Поскольку вязкость дисперсионной среды обычно высока (для резины $\mu \approx 10^5$ Па·с), поэтому можно предполагать интенсивное тепловыделение у поверхности волокон в условиях перемешивания. Это может вызвать деструкцию термочувствительных компонентов системы и, следовательно, повлиять на качественные показатели готового изделия. Кроме того, инструментальными методами измерить температуру диссипативного разогрева практически невозможно.

Целью работы является инженерная оценка диссипативного тепловыделения у поверхности волокна.

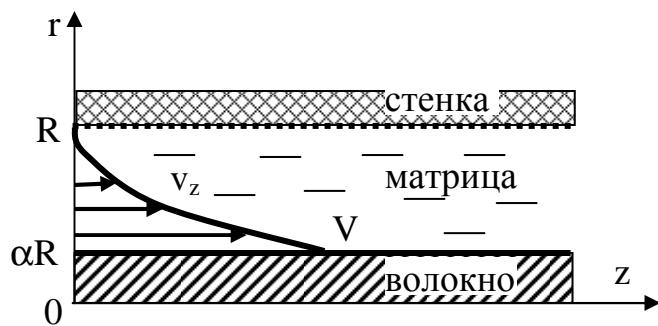


Рис.1. Схема течения.

Постановка и решение задачи. Схема течения и система координат представлены на рис.1. Предварительно рассматривается задача о медленном ($Re \ll 1$) сдвиговом течении аномально-вязкой несжимаемой

жидкости. Для жидкости Оствальда – де Вилля $[\tau = \mu (dv_z/dr)^n]$ течение описывается системой уравнений

$$\frac{d}{dr} \left[r \left(\frac{dv_z}{dr} \right)^n \right] = 0, \quad (1)$$

$$r = \alpha R, \quad v_z = V,$$

$$r = R, \quad v_z = \frac{\sqrt{k}}{A} \frac{dv_z}{dr},$$

Решение задачи (1) при $k=0$

$$v_z = \frac{V \left[\left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]}{\alpha^{\frac{n-1}{n}} - 1}, \quad \frac{dv_z}{dr} = \frac{V(n-1)}{Rn \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\alpha^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right)}, \quad \text{для } n \neq 1, \quad (2)$$

$$v_z = \frac{V \ln \left(\frac{r}{R} \right)}{\ln \alpha}, \quad \frac{dv_z}{dr} = \frac{V}{r \ln \alpha}, \quad \text{для } n=1.$$

Задача нестационарной теплопроводности описывается системой уравнений

$$\frac{\partial \theta}{\partial Fo} = \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) + \Phi(\xi), \quad (3)$$

$$Fo=0, \quad \theta=0,$$

$$\xi=1, \quad \partial \theta / \partial \xi = 0,$$

$$\xi=0, \quad \partial \theta / \partial \xi = 0, \quad \theta < \infty,$$

где $\xi = r/R$ - безразмерный радиус, $Fo = at/R^2$ - число Фурье, a - коэффициент температуропроводности, t - время, λ - коэффициент теплопроводности, $\theta(\xi, Fo)$ - безразмерная температура форма выражения зависит от индекса течения, $\Phi(\xi)$ - безразмерная диссипативная функция форма выражения зависит от индекса течения,

$$\theta = \frac{T\lambda}{\mu} \left[\frac{\text{Rn} \left(\alpha^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right)}{V(n-1)} \right]^{n+1}, \quad \Phi = \begin{cases} \frac{1}{\xi^{\frac{n+1}{n}}}, & \alpha < \xi < 1 \\ 0, & 0 < \xi \leq \alpha \end{cases}, \quad \text{для } n \neq 1, \quad (4)$$

$$\theta = \frac{T\lambda \ln^2 \alpha}{\mu V^2}, \quad \Phi = \begin{cases} \frac{1}{\xi^2}, & \alpha < \xi < 1 \\ 0, & 0 < \xi \leq \alpha \end{cases}, \quad \text{для } n=1.$$

Решение задачи (4) в области изображений по Ханкелю имеет вид

$$\Theta = f_0 Fo \quad \text{для } \mu_k = 0,$$

$$\Theta = \frac{f_k}{\mu_k^2} [1 - \exp(-\mu_k^2 Fo)] \quad \text{для } \mu_k > 0,$$

μ_k - корни уравнения $J_1(\mu_k) = 0$.

Трансформация по Ханкелю диссипативной функции имеет вид

$$f_0 = \begin{cases} -\ln \alpha, & n = 1 \\ \frac{n \left(1 - \alpha^{1-\frac{1}{n}} \right)}{n-1}, & n \neq 1 \end{cases}, \quad f_k = \begin{cases} \int_{\alpha}^1 \frac{1}{\xi} J_0(\mu_k \xi) d\xi, & n = 1 \\ \int_{\alpha}^1 \frac{1}{\xi^{\frac{1}{n}}} J_0(\mu_k \xi) d\xi, & n \neq 1 \end{cases}. \quad (5)$$

Оригинал температуры

$$\theta = 2f_0 Fo + 2 \sum_{k=1}^{\infty} f_k \frac{J_0(\mu_k \xi)}{\mu_k^2 J_1^2(\mu_k)} [1 - \exp(-\mu_k^2 Fo)]. \quad (6)$$

Численный анализ модели. На рис.2 представлены расчётные эпюры температур, выполненные для $\alpha=0,2$ и $n=1$. Координата $\xi=\alpha=0,2$ характеризует положение поверхности волокна (показано вертикальной штриховой линией). Соответственно, зона $0,2 < \xi < 1$ - отвечает жидкости. Видно,

что наиболее резко температура растёт в начальный момент времени. При этом радиальное распределение температур подобно распределению осевой скорости. Однако экстремум температуры находится не на поверхности волокна (как это имеет место для градиента скорости), а смещён в сторону жидкости. Вероятно, это связано с отводом тепла поверхностью волокна. Следовательно, наиболее интенсивную термическую деструкцию термочувствительных компонентов матрицы следует ожидать не на поверхности волокна, а на некотором удалении, т.е. внутри матрицы. С течением времени наблюдается равномерный рост температуры, а радиальный градиент температуры уменьшается. Анализ показал, что для anomalно – вязкой жидкости, не смотря на количественное отличие, характер изменения температур подобен представленному на рис.2.

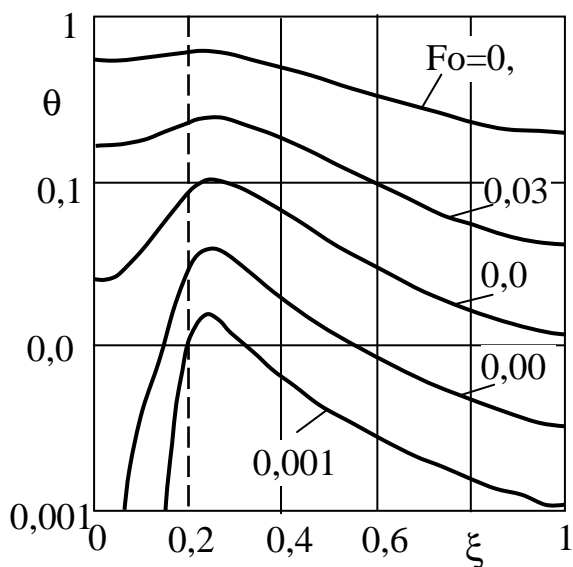


Рис.2. Эволюция температурного поля при $\alpha=0,2$.

Анимацией представлена эволюция температурного поля во времени. Первая анимация отвечает диссипативному разогреву ньютоновской жидкости. Вторая анимация показывает эволюцию безразмерной температуры при переработке неньютоновской жидкости. Видно, что в начальный момент существенно проявляется эффект Гиббса.

Выполнена оценка диссипативного саморазогрева при перемешивании капроновых волокон с резиновой матрицей на смесителе «Вернер-Пфляйдерер». Повышение размерной температуры составляет $T=38,4$ К. Отметим, что оценка выполнена достаточно грубо, но и из неё уже видно, что повышение температуры может быть весьма значительным.