

**СЕКЦИЯ 7. «ХИМИЯ, ПРОЦЕССЫ,
ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ»**

**АРМИРОВАНИЕ КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИХЛОРОПРЕНА ВОЛОКНИСТЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ КАК МЕТОД
УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ**

К.Ю. Руденко, Н.А. Кейбал, В.Ф. Каблов, С.В. Бондаренко

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

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

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

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

Для исследования применялись клеевые составы марок 88-НТ и 88-СА, которые сейчас выпускаются в большом объеме. Клеи из полихлоропренового каучука хорошо проникают в поры склеиваемых материалов, обладают высокой клеящей способностью.

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

Адгезионные показатели и их изменение исследуемых композиций проверялось на вулканизированных резинах на основе: полиизопренового (СКИ-3), этиленпропиленового (СКЭПТ-40), бутадиеннитрильного (СКН-18) и хлоропренового (ХК) каучуков.

Известно, что на свойства полимерных материалов армированных волокнистыми наполнителями влияют различные факторы, среди которых:

- типа и содержание наполнителя;
- размеры волокна;
- адгезия между наполнителем и полимерным связующим;
- ориентация волокон.

При определении влияния типа и содержания волокнистых наполнителей на адгезионные свойства клеев 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%.

По такому типу модификации, увеличение прочности клеевого крепления объясняется двумя механизмами:

- усиление когезионной прочности клеевой пленки, за счет горизонтального, хаотичного расположения волокон;
- увеличение адгезионной прочности клея, за счет вертикального расположения, при котором происходит внедрение волокон в поры и неровности резиновой подложки, что способствует лучшему проникновению клея в резину.

Для усиления механизма адгезионного взаимодействия использовалась модификация наполнителей, пропитка волокон фосфороборазотсодержащим раствором и обработка плазмой.

При сравнении полученных результатов было замечено, что обработка волокон пропиточным составом дает лучшие адгезионные показатели с клеем 88-НТ, в среднем на

36%, а обработка плазмой, с клеем 88-СА, в среднем на 38%.

Модификация волокон приводила к образованию функциональных групп на их поверхности способных вступать во взаимодействие с макромолекулой плёнообразующего полимера, при этом возможно усиление диффузионных процессов клея в массив вулканизата за счёт внедрения модифицированных волокон в резину.

В результате данных исследований были определены факторы и закономерности влияния типа и содержание волокнистых наполнителей, а так же тип обработки наполнителя на адгезионные свойства клеевых составов на основе полихлоропрена при склеивании резин.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАЗМОЙ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Е.С. Володина, К.Ю. Руденко, Н.А. Кейбал, В.Ф. Каблов, С.В. Бондаренко

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Количество потребляемых клеев, по мнению ряда специалистов, отражает уровень развития промышленности: чем выше уровень производства, тем больше потребность в клеях. Это подтверждается данными по применению клеящих материалов в передовых странах. Интерес к применению клеев в нашей стране во всех отраслях также высок.

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

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

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

Известно, что среди непрерывных армирующих наполнителей наибольшее распространение получили волокнистые материалы. Для повышения их реакционной способности, а, следовательно, и увеличения адгезии, волокна обрабатывают неравновесной низкотемпературной плазмой. Поэтому, для исследований были выбраны волокна различной природы, обработанные плазмой: полиамидные, углеродные, базальтовые.

Изменение адгезионных показателей исследуемых композиций оценивалось на вулканизированных резинах на основе различных каучуков.

Установлено, что модификация эластомерных клеевых составов волокнистыми наполнителями, обработанными плазмой позволяет улучшить эксплуатационные свойства указанных композиций. Наибольшее увеличение прочности при сдвиге для клея 88 НТ дают полиамидные и углеродные волокна (в среднем на 30 %), для клея 88 СА – углеродные волокна.

В результате модификации плазмой волокон, вероятно, происходит активация их поверхности за счет бомбардировки ионами плазмообразующего газа, которые проникают в поверхностный нанослой материала. И в результате разрыва отдельных химических связей создают в нем свободные радикалы. В результате взаимодействия свободных радикалов с молекулами кислорода или парами воды, при выносе образцов из вакуумной реакционной камеры образуются активные кислородосодержащие группы. Это приводит к гидрофилизации поверхности и улучшению адгезионных свойств [1].

Кроме того, Горизонтальное расположение волокон усиливает когезионную прочность клеевой плёнки.

Также на поверхности плёнок наблюдалось частичное вертикальное расположение волокон, что приводит к дополнительному повышению адгезионной прочности клеевого крепления за счет механического заклинивания их в порах и неровностях резиновой подложки, тем самым увеличивая адгезионную прочность клея.

Таким образом, в результате проведенных исследований были выявлено влияние типа и содержание волокнистых наполнителей, обработанных плазмой на адгезионные свойства клеевых составов серии 88 при склеивании резин.

Литература

1. **Абдуллина В.Х.** Плазменные методы активации поверхности полиолефиновых волокон / В.Х. Абдуллина, Р.С. Давлетбаев // Известия Самарского научного центра РАН. – 2010. - № 4. – с. 656-659.

ВОДОНАБУХАЮЩИЕ ПОЛИЭФРНЫЕ НИТИ

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

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Потребительский спрос на химические и натуральные волокна и нити со стороны предприятий текстильной промышленности постоянно увеличивался. Основным направлением расширения и улучшения ассортимента химических волокнистых материалов является не столько разработка новых видов, сколько 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 °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 придаст полиэфирным нитям химическую устойчивость, уменьшит электризуемость, увеличит гигроскопичность, приводит 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, а именно, повышенной огнестойкостью, физико-механическими показателями, водопоглощением, гигроскопичностью, что расширит спектр их применения.

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ РАСЧЕТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИНГРЕДИЕНТОВ В ЗАДАЧАХ ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В. Ф. Каблов, А. В. Голубь

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Одним из основных направлений совершенствования методологии проектирования полимерных композиций являются автоматизация и информатизация научно-исследовательских работ. Приложение вычислительной техники, математического аппарата находят широкое применение в научной практике и показывают значительную эффективность. Однако высокие темпы научно-технического прогресса, возрастание сложности и объема проектных задач требуют непрерывного качественного обновления этого инструментария.

В настоящее время полимерные композиции — это основа современных материалов, и дальнейшее развитие технологии их производства во многом связано с содержанием проектных этапов. В связи с этим задача оптимизации состава рецептур на основе полимерных материалов имеет важнейшее практическое значение.

Построению моделей композиций, на основе которых решаются задачи оптимума, предшествует трудоемкий этап математической формализации данных экспериментальной работы. Одной из целей внедрения САПР в рецептуростроение является автоматизация этих процессов.

Задача оптимизации состава композиции неразрывно связана с описанием параметров входящих в нее ингредиентов. В настоящее время существует множество теоретически обоснованных методов расчета различных физико-химических характеристик отдельных веществ, которые ложатся в основу моделирования [2].

В исследовательской практике рецептуростроения важное значение имеет предварительная оценка ключевых технологических и эксплуатационных параметров полимерных композиций: плотности, электростойкости, температур фазовых превращений, реологических параметров и др. Автоматизация подобных расчетов способствует интенсификации научных изысканий, и потому представляет большую практическую ценность.

Для решения этой задачи разработан программный комплекс автоматизированных расчетов параметров высокомолекулярных соединений. В основу алгоритмов положены традиционные подходы к определению свойств ингредиентов на основе данных об их химическом строении (каркасно-элементные модели), опирающиеся, в том числе, на возможности аппарата молекулярной динамики, что позволяет не только описывать свойства соединений, но и, что не менее важно, при некоторых условиях достоверно определять компонентную совместимость.

Следует отметить, что большинство известных методов оценки параметров соединений оказываются специфичными и описывают корреляцию отдельных физико-химических свойств с весьма ограниченным набором структур [3, 4]. Одна из важнейших функций, реализуемых САПР при построении математических моделей, — автоматическая генерация комбинированных схем расчета, при которой оказывается возможным определение искомых параметров ингредиентов полимерных композиций, «покрываемых» отдельными расчетными методами лишь фрагментарно.

Для определения оптимальной вычислительной схемы используется рекурсивный алгоритм, минимизирующий погрешность расчета параметра, сопоставляя получаемые величины с эталонной выборкой значений «структура-свойство». В качестве эталонов используются экспериментальные данные, степень доверия к которым (точность определения параметра) выше достоверности оценки применяемых методов. Так, например, при определении плотности полимера, опираясь на химическое строение

мономерного звена, используются расчетные (выражаемые через коэффициент молекулярной упаковки по данным Ван-дер-Ваальсовых объемов атомов [1]) и экспериментально определенные мольные объемы атомных групп. В качестве объектов сравнения выступают структуры, наиболее близкие по строению к исследуемой, для которых достоверно известны значения плотности и степень кристалличности. Для данной выборки проводится серия предварительных расчетов, и среди различных комбинаций вычислений вариация, показывающая лучшую сходимость, закладывается в модель.

Кроме того, потенциал расчетных методов САПР расширяется в рамках подхода «интуитивного дополнения». К примеру, для фактографической базы

- 1) А–А–А–С–В
- 2) А–А–С–В
- 3) А–А–С,

приняв ряд логических допущений, можно с определенной степенью доверия судить о свойствах структуры А–А–А–С, параметры которой могут быть представлены разностной формулой «3+1–2». Этот прием оказывается эффективным для многих эмпирических методов расчета [2], опирающихся при определении параметров на ограниченный набор структур.

В разрабатываемой САПР интуитивное дополнение используется при моделировании фазовых переходов, параметров релаксации и диэлектрических свойств, показывая отклонения, сопоставимые с точностью исходного метода. Для этого фактографическая база метода динамически расширяется по схеме $p_{n+1,j} \rightarrow p_{n,i} \pm p_{n,i+1}$, формируя контексты вычислений. Генерация схемы расчета сводится к задаче поиска оптимума — отысканию способа описания исследуемой структуры, при котором:

- 1) используется меньшее число вычислительных операций
- 2) минимальна накапливаемая погрешность
- 3) вычислительные контексты связывают наиболее близкие структуры

Таким образом, адаптируя методологию расчетов параметров ингредиентов композиций, в конечном итоге мы получаем возможность объединять расчетные схемы в макромоделли, которые оптимизируются в дальнейшем.

Литература

1. **Аскадский А.А.**, Кондрашенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. т. 1 Атомно-молекулярный уровень – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
2. Методы компьютерного моделирования / отв. ред. В. А. Иванов, А. Л. Рабинович, М.: Книжный дом «Либроком». 2009. – 568 с.
3. **Луцейкин, Г. А.**, Моделирование свойств полимеров по их химическому составу. Моделирование электрических свойств / Г. А. Луцейкин // Пластические массы. – 2008. – № 4. – с. 45– 51.
4. **Луцейкин, Г. А.**, Моделирование упругих и прочностных свойств конструкционных пластмасс на основе композиций полимеров с волокнистыми и другими наполнителями / Г. А. Луцейкин // Измерительная техника. – 2005. – № 6. – с. 63– 69.

РАЗРАБОТКА ОЗОНОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ РЕЗИН

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

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

При хранении каучуков, а также при хранении и эксплуатации резиновых изделий происходит неизбежный процесс старения, приводящий к ухудшению их свойств. Поэтому повышение стойкости резины к старению имеет большое значение для увеличения надежности и работоспособности резиновых изделий.

Для решения проблемы старения резин существуют разные подходы, среди которых – использование специальных добавок в рецептуре резин и применение защитных покрытий.

Поскольку известно, что ХСПЭ является озоностойким эластичным полимером, а его модификация аминосодержащими соединениями позволяет обеспечивать высокую прочность крепления к вулканизатам на

основе СКИ-3, была исследована возможность защиты от озонного старения вулканизатов путем нанесения покрытия на поверхность изделий.

Для увеличения устойчивости резин к озонному старению были разработаны покрытия на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) модифицированные диафеном ФП, который широко известен как эффективный антиозонант.

Оценка защитной эффективности разработанных покрытий проводилась на образцах вулканизатов на основе СКИ-3.

Установлено, что в результате старения на непокрытом образце появляется сетка трещин, тогда как поверхность покрытого образца остается неповрежденной.

Защитное действие покрытий на основе ХСПЭ, модифицированного диафеном ФП, можно объяснить наличием озоностойкой пленки на поверхности образца.

Диафен ФП, содержащий аминогруппы, способные к взаимодействию с сульфонамидной группой хлорсульфированного полиэтилена исследовался также в качестве модифицирующей добавки для увеличения адгезионной прочности при склеивании резин на основе различных каучуков.

Установлено, что при содержании модификатора 1-5% от массы композиции достигается наилучший эффект увеличения адгезионной прочности, который возрастает по сравнению с исходной композицией в 1,5-3 раза.

Таким образом, установлено, что разработанные адгезионные композиции на основе ХСПЭ могут применяться в качестве адгезионно-активных покрытий для защиты резин от озонного старения.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕВОДА ЖИДКОГО ГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ В ТВЁРДОЕ СОСТОЯНИЕ

О.К. Жохова, А.А. Блинов, Е.Е. Уткина

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Масштабы использования гидроксохлоридов алюминия (ГОХА) в качестве коагулянтов для очистки природных и сточных вод обуславливают возрастающий интерес к вопросу об их эффективности и доступности. Они могут служить также источниками для получения новых коагулянтов с улучшенными свойствами.

В технологии водоочистки и водоподготовки потребительские требования к коагулянтам часто относятся не только к эффективности реагентов, но и к их агрегатному состоянию, условиям хранения при низких температурах, проблемам транспортировки и др. Жидкая форма реагентов не всегда удовлетворяет этим требованиям.

Существует несколько способов перевода жидкого ГОХА в твёрдое состояние. Известно, например, что одним из факторов, влияющих на структурообразование в дисперсных системах, является присутствие в них электролитов. На данном этапе нами найдены условия структурирования ГОХА природным бишофитом, содержащим электролит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, получена новая композиция коагулянта в твёрдой форме, превосходящая по эффективности исходный ГОХА.

Твёрдый коагулянт получали добавлением к раствору ГОХА бишофита при различных рН и температуре с последующим перемешиванием шпателем. Время гелеобразования определяли от момента ввода бишофита до момента начала роста вязкости.

Одним из основных факторов, определяющих состояние дисперсной системы, является концентрация ионов водорода. То есть на переход золя в гель и обратно влияет рН среды. В табл. 1 представлены результаты перевода ГОХА из жидкого состояния в твёрдое путём изменения рН раствора (значение рН изменялось с помощью кислоты или щёлочи).

Таблица 1

Зависимость времени перехода ГОХА из жидкого состояния в твёрдое от рН

рН ГОХА	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0
Время перехода в твёрдое состояние, мин	300	120	23	7	0,3

Из табл. 1 видно, что с увеличением рН раствора время образования твёрдого ГОХА резко уменьшается. Это связано с увеличением доли $Al(OH)_3$, дающей псеводисперсные системы, способные структурироваться под действием электролитов. При этом, чем больше концентрация гидроксида алюминия, тем меньше время перехода ГОХА из жидкого состояния в твёрдое.

Время гелеобразования зависит также от температуры, при которой вводится электролит в дисперсию ГОХА. При повышении температуры от 20 до 80 °С время перехода ГОХА в твёрдое состояние под действием бишофита также резко снижается, что позволяет уменьшить расход бишофита для достижения того же эффекта (см. табл. 2).

Таким образом, изменением температуры и рН можно регулировать важный технологический параметр – время перевода ГОХА из жидкого состояния в твёрдое под действием природного бишофита.

Таблица 2

Влияние температуры смешения ГОХА с бишофитом на время перевода композиции в твёрдое состояние

Температура смешения, °С	20	40	60	80	90
Время перехода в твёрдое состояние, мин	22,4	17,6	13,0	2,28	0,6

Проведённые исследования позволили найти условия получения ГОХА, водные растворы которого при определённом содержании дисперсной фазы и основности способны образовывать гели при добавлении электролитов.

Литература

1. **Радченко С.С.** О структурообразовании в концентрированных растворах высокоосновного гидроксохлорида алюминия и новых композициях коагулянтов на его

основе / С.С. Радченко, Н.У. Быкадоров, И.А. Новаков, О.К. Жохова // ЖПХ. 2002. Т. 75. Вып. 4. С.529-534.

2. Патент РФ 2122973. МКИ С 01 F 7/00, 7/56. Способ получения твёрдого хлоралюминийсодержащего коагулянта (варианты) / И.А. Новаков, Н.У. Быкадоров, С.С. Радченко, О.К. Жохова, Е.Е. Уткина. Опубл. 10.12.98. Бюл. № 34.

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ПЕРЛИТ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СТАРЕНИЕ РЕЗИН

В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков
Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Температурные пределы практического использования резин во многом определяются их стойкостью к различным видам старения, в том числе и к действию высоких температур. Поэтому важной задачей является расширение температурных режимов эксплуатации резиновых технических изделий за счет повышения термостойкости эластомерных материалов.

Одним из перспективных направлений решения этой задачи является использование в составе эластомерных композиций высокодисперсных наполнителей [1]. В настоящее время перлит широко исследуется в различных областях науки и в том числе в качестве наполнителя он имеет большой потенциал при разработке новых материалов с разнообразными сочетаниями физических и эксплуатационных характеристик.

Перлит, получаемый в результате термической обработки алюмосиликатной перлитовой породы вулканического происхождения, является одним из лучших пористых теплоизоляционных материалов. Гранулы перлита различной плотности и размеров применяются в качестве изоляции в интервале температур от -200 до $+900^{\circ}\text{C}$. Благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам перлит нашел широкое применение в строительстве в качестве тепло- и звукоизолирующего материала, бесклинерного вяжущего для легких бетонов и даже в качестве минеральной кормовой добавки для цыплят.

Проведенные ранее исследования показали, что перлит может быть использован для создания жидких теплозащитных покрытий на полимерной основе, не уступающих по своим характеристикам, широко используемым теплозащитным покрытиям «Корунд» [3].

В работе рассматривается влияние перлитового наполнителя на термическую стойкость резин на основе этиленпропилендиенового каучука.

Этиленпропилендиеновый каучук обладает повышенной теплостойкостью по сравнению с другими каучуками, он широко используется для производства изделий, эксплуатирующихся в жестких условиях.

Объектом исследования являются вулканизаты на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40, содержащие серную вулканизирующую систему. Время вулканизации образцов при температуре 165°C составляло 30 минут.

Рецепты стандартной и исследуемой композиций представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Рецепт резиновой смеси, содержащей перлит

Состав	Дозировка, масс.ч. на 100 масс. ч. каучука		
	Контрольный	Перлит-10	Перлит-15
СКЭПТ	100	100	100
Тиурам	1,5	1,5	1,5
Каптакс	1,5	1,5	1,5
Сера	2	2	2
Оксид цинка	5	5	5
Стеарин	1	1	1

БС-100	30	30	30
ТУ П-324	2	2	2
Канифоль	3	3	3
Перлит	-	10	15

Кинетические характеристики вулканизации резиновых смесей определялись на реометре Монсанто 100 (рисунок 1).

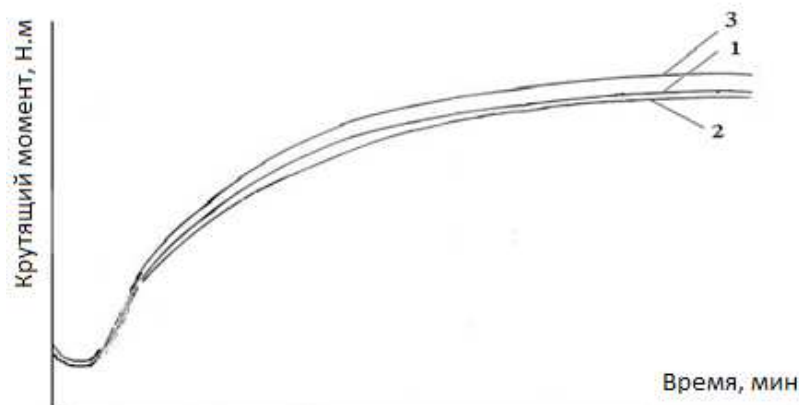


Рисунок 1 – Влияние перлита на кинетику вулканизации: 1 – Стандартная смесь; 2 – Композиция, содержащая 10 масс.ч. перлита; 3 – Композиция, содержащая 15 масс. ч. перлита.

Из рисунка 1 видно, что введение перлита практически не влияет на кинетику вулканизации.

Кинетические характеристики вулканизации и физико-механические свойства исследуемых эластомерных композиций представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические свойства резин

Показатель		Контрольный	Перлит-10	Перлит-15
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	M_{100}	2.8	2,7	3,0
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	M_{300}	7.0	4,4	6,1
Условная прочность при растяжении, МПа	f_p	8.8	7	7,4
Относительное удлинение при разрыве, %	$\epsilon_{отн}$	480	510	360
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	$\epsilon_{ост}$	23	16	13
Плотность, г/см ³	ρ	1,06	1,08	1,06
Твердость, Шор А		59	60	61

Для исследуемых композиций определили время линейного горения в соответствии с ГОСТ 28157-89 [4]:

$$V_{\text{Стандарт}} = 24,45 \text{ мм/мин};$$

$$V_{\text{Перлит-10}} = 22,86 \text{ мм/мин};$$

$$V_{\text{Перлит-15}} = 18,38 \text{ мм/мин}.$$

Видно, что с введением в состав эластомерной композиции перлита происходит уменьшение скорости линейного горения с 24,45 мм/мин у контрольного образца до 22,86 мм/мин и 18,38 мм/мин у образцов, содержащих 10 и 15 масс. ч. перлита соответственно.

Стойкость к прямому действию высокой температуры оценивалась по изменению температуры на обратной поверхности образца, нагреваемого пламенем горелки

Была определена зависимость температуры на обратной поверхности нагреваемой пластины от времени нагрева (рисунок 2).

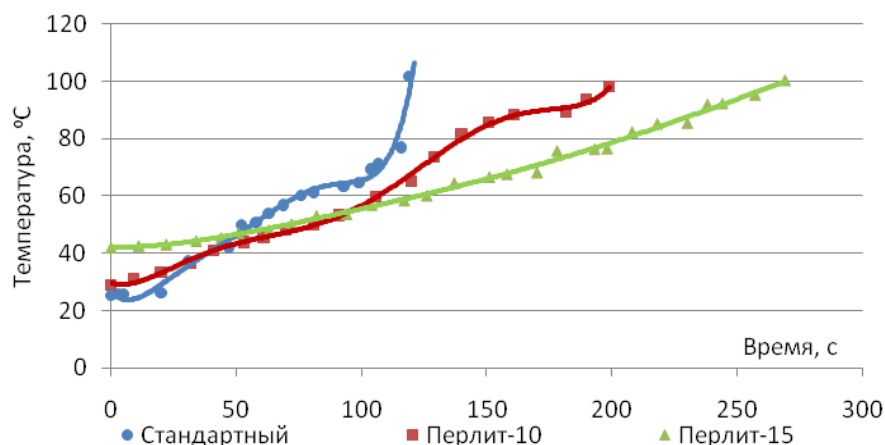


Рисунок 2 – Зависимость температуры на обратной поверхности нагреваемой пластины от времени нагрева

Таким образом, показана возможность использования перлита в составе резиновой смеси в качестве тепло- огнезащитной добавки, так как практически не изменяются ее физико-механические свойства, но при этом повышается ее огнестойкость.

Экспериментальные данные показали, что наиболее оптимально введение 15 массовых частей перлита, т.к. при этом повышается время прогрева и уменьшается скорость линейного горения образца.

Литература:

1. Влияние наполнителей, модифицированных металлами переменной валентности, на высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука / И.А. Новаков, В.Ф. Каблов, И.П. Петрюк, А.Е. Михайлюк, О.В. Половинкина // Известия ВолгГТУ. – 2011. – №2. – с. 102-105.
2. Балыкова, Л.И. Теплоизоляционные материалы на основе камчатских перлитов / Л.И. Балыкова, И.П. Сарайкин // Вестник Камчатского государственного технического университета. – 2009. – №9. – с. 15-20.
3. Теплозащитные покрытия, содержащие перлит / Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Егоров В.А., Кочетков В.Г., Майборода О.Ю. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований №1 – 2012.– с. 174-175.
4. ГОСТ 28157-89. Методы определения стойкости к горению. – М., 1989. – с. 15

МОДИФИКАЦИЯ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ФОСФОРБОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Ю.В. Красильникова, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалёва,
С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов

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 – 3,0 % от массы клея. Отверждение смолы ЭД-20 проводили в присутствии полиэтиленполиамиона (ПЭПА).

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.

В результате проведенных исследований также установлено, что модификация эпоксидных композиций фосфорборсодержащими соединениями приводит к общему росту прочности композиционных материалов на основе стеклоткани на 15%.

Таким образом, модификация эпоксидной смолы (ЭД-20) фосфорборсодержащими соединениями приводит к улучшению адгезионных свойств указанных клеевых композиций.

ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ И КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ *n*-ХЛОРНИТРОБЕНЗОЛА

Г.М. Курунина, Г.И. Зорина, Г.М. Бутов,
Н.В. Костенко, Б. П. Гладких

Волжский политехнический институт (филиал)

*ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»,
г. Волжский, Россия*

Без каталитической химии сегодня трудно представить химическую промышленность, в которой более 90% всех процессов – каталитические процессы. Вследствие этого разработки новейших поколений катализаторов и каталитических процессов является первоочередной задачей химического сообщества России.

Данная работа является продолжением ряда работ проводимых на кафедре «Химия и общая химическая технология» Волжского политехнического института (филиала) ВолгГТУ [1] по гидрированию органических соединений.

Изучение скорости гидрирования *n*-хлорнитробензола на платиновых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов, проводилось на лабораторной установке позволяющей определять скорость реакции по объему поглощенного водорода. Метод предполагает наличие жидкой среды. Так как *n*-хлорнитробензол 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 он растворялся. В качестве растворителей использовали: воду, этиловый, изопропиловый и изоамиловый спирты.

Было обнаружено, что при комнатной температуре ни один из названных спиртов не растворяет *n*-хлорнитробензол. Из литературных данных известно, что он растворяется в горячем этаноле, что и было опробовано. Для приготовления раствора использовали

нагревание. При нагревании системы «*n*-хлорнитробензол - этанол» до ~ 70 °С, происходит растворение кристаллов, а при охлаждении этой смеси до 25 °С, осадок так и не выпадал. К полученному раствору добавляли воду. При добавлении первой же капли воды, образовалась эмульсия, представляющая студнеобразный жироподобный осадок белого цвета. Отсюда следовало, что 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.

Методика приготовления катализатора, методика проведения эксперимента и схема установки представлены в работе [2].

О полноте процесса гидрирования судили по объему поглощенного водорода. Реакцию считали законченной, если происходило прекращение поглощения водорода.

На рисунке представлены кривые гидрирования *n*-хлорнитробензола на 1%Pt/Gd₂O₃ и 1%Pt/Al₂O₃ катализаторах, кинетические кривые представлены в координатах «скорость гидрирования - объем поглощенного водорода». Из графика видно, что *n*-хлорнитробензол гидрируется с понижающейся скоростью.

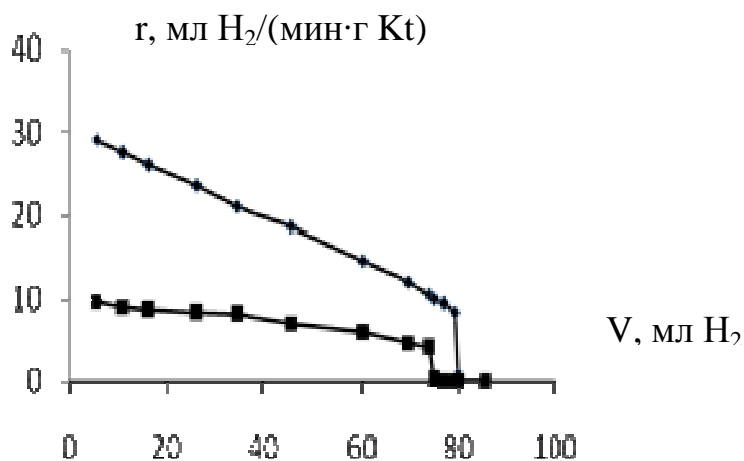


Рисунок – Зависимость скорости гидрирования *n*-хлорнитробензола от объема поглощенного водорода на 1%Pt/Al₂O₃ (1) и 1%Pt/Gd₂O₃ (2) катализаторах

При гидрировании на обоих катализаторах наблюдалось недопоглощение водорода.

Так теоретический объем водорода составляет 85,3 мл, при использовании 1%Pt/Gd₂O₃ катализатора поглотилось 80 мл водорода, что составило 92%, а на 1%Pt/Al₂O₃ катализаторе поглотилось 71 мл, что соответствует 83 %. Полученные данные согласуются с результатами гидрирования хлорзамещенных нитробензолов других авторов [3].

Для расчета кинетических параметров реакции был использован интегральный метод, в частности, метод подстановки. Порядок реакции первый по гидрируемому соединению.

Литература

1. Бутов Г. М. Жидкофазное гидрирование бензальдегида на 1% платиновых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов/ Бутов Г. М., Зорина Г. И., Курунина Г. М. // Ж. Хим. пром.сегодня .- № 2, 2009. с.3-6.
2. Бутов Г. М. Гидрирование нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов / Бутов Г. М., Зорина Г. И., Каблов В. Ф., Попов Н. И., Курунина Г. М. //Ж. Нефтепереработка и нефтехимия, 2003. – № 5, С. 29-32.
3. Абдулаев М.Г. Гидрирование орто-замещенных нитробензолов на палладийсодержащем анионите АВ-17-8 / Абдулаев М.Г., Насибулин А.А., Ключев М.В. // Ж. органической химии. – Т.33. – Вып.11, 1997. С.1759 -1760.

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

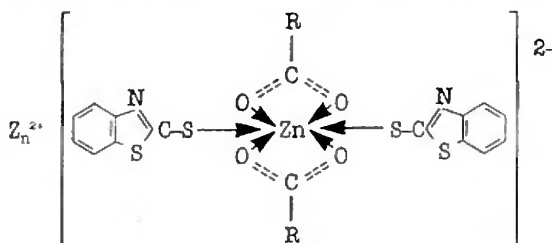
ди-ε-КАПРОЛАКТАМСТЕАРАТАЦИНКА

В. Ф. Каблов, А. Ф. Пучков, П. А. Лагутин.

Волжский политехнический институт (филиал)

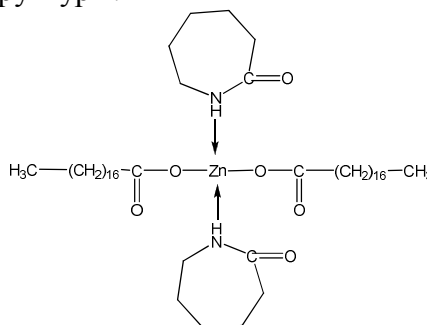
Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Известно, что в процессе вулканизации каучуков происходит образование сульфидирующего комплекса:



Комплекс представляет собой продукт взаимодействия стеариновой кислоты, каптакса и оксида цинка [1]. Процесс протекает в матрице каучука. Комплекс способствует образованию регулярной пространственной сетки серных связей.

Представляло интерес получение подобных комплексов с целью ускорения процесса вулканизации, повышения физико-механических показателей вулканизатов и уменьшения вязкости резиновых смесей. Для этого были синтезированы комплексные соединения цинка следующей структуры:



Комплекс представляет собой продукт взаимодействия ε-капролактама, стеариновой кислоты и оксида цинка. Комплексное соединение, синтезированное при температуре 125 °С (диспрактол Zn 125), представляет собой порошок белого цвета с температурой плавления 130 °С. Растворимость продукта в ацетоне 30 %, в толуоле - 31 %. Комплексное соединение, синтезированное при температуре 150 °С (диспрактол Zn 150) - порошок розового цвета с температурой плавления 100 °С и растворимостью в ацетоне 26 %, в толуоле - 28 %. Изменение цвета продукта свидетельствует о его термохромности.

Подтверждением структуры комплексов являются анализ данных ДТА и ЯМР спектроскопии [2].

Исследовалось влияние полученных комплексов на процесс вулканизации бутадиен-стирольного каучука (СКС-30-АРКМ-15), свойства его резиновых смесей и их вулканизатов. Для этого были приготовлены следующие резиновые смеси: маточная смесь, содержащая на 100 масс. ч. каучука, мас. ч.: каучука СКС-30-АРКМ-15 – 100,00; технического углерода ТУ N 300 – 65,00; оксида цинка – 4,00, масла ПН-6 – 15,00; серы – 2,00; сульфенамида Ц – 1,80; IPPD – 2,00; сантогарда PVI (50 %) – 0,20. В приготовленную маточную смесь дополнительно вводились 2,00 мас. ч. стеариновой кислоты – контрольная смесь; 2,00 и 3,00 мас. ч. диспрактола Zn 125 - опытные смеси.

Использование диспрактола Zn 125 в опытных смесях способствует некоторому уменьшению времени достижения оптимума вулканизации, что может явиться положительным фактором, способствующим уменьшения энергозатрат при вулканизации

изделия. Следует отметить, так же, тенденцию к повышению физико-механических показателей вулканизатов при увеличении содержания диспрактола *Zn 125* в смеси. Прежде всего, наблюдается некоторое увеличение их условных напряжений при заданных удлинениях и условной прочности при растяжении.

Для сравнения активирующего действия полученных комплексных соединений с ингредиентами, составляющими комплекс и введенными в каучук обычным способом, были приготовлены следующие резиновые смеси: маточная -, содержащая на 100 мас. ч. каучука, мас. ч.: каучука СКС-30-АРКМ-15 – 100,00; технического углерода ТУ N 300 – 65,00; оксида цинка – 4,00; масла ПН-6 – 15,00; серы – 2,00; сульфенамида Ц – 1,80; *IPPD* – 2,00; сантогарда *PVI* (50 %) – 0,20; стеариновой кислоты – 2,00. Контрольная - не отличалась по составу от маточной. В первую опытную смесь дополнительно вводились 2,00 мас. ч. диспрактола *Zn 125*; во вторую – 2,00 мас. ч. диспрактола *Zn 150*. Третья - была представлена механической смесью ингредиентов, составляющих комплекс, мас ч.: ϵ -капролактама - 0,45; стеариновой кислоты - 1,32; оксида цинка - 0,15, (т. е. в сумме - это около 2,00 мас. ч., заменяющих 2,00 мас. ч. диспрактол *Zn 125*).

Введение ингредиентов, составляющих комплекс, не оказывает столь существенного влияния, как это свойственно, непосредственно, комплексам. Особенно отчётливо это проявляется в достижении более высокого уровня прочностных показателей, а также в повышении скорости вулканизации.

Таким образом, получение комплексных соединений способствует, по-видимому, не только активации элементарного цинка, но и компонентов, представляющих внутреннюю и внешнюю сферу комплекса. Это приводит к снижению энергии активации структурирования каучуков, что, в свою очередь, оказывает положительное влияние на формирование пространственной сетки и уровень физико-механических показателей вулканизатов.

Литература:

1. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов / Электронный учебник для открытого образования. – Москва, 2001. – 474 с.
2. Талби, Е. В. Получение цинксодержащих композиций в расплаве ϵ -капролактама-стеариновая кислота и исследование их влияния на свойства резин: автореф. дис. канд. техн. наук: 02.00.06. / Талби Екатерина Владимировна. – Волгоград, 2009. – 22 с.

ВСПУЧИВАЮЩИЕСЯ ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРВИНИЛОВОЙ СМОЛЫ И ОЦЕНКА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ

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

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

В последние годы во всем мире наблюдается тенденция расширения производства конструкций из полимерных материалов, однако обеспечению требуемого уровня их пожарной безопасности должного внимания не уделяется. Полимерные материалы во многих случаях являются удачной альтернативой металлам и железобетону.

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

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

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 [1].

Целью выполнения данной работы является разработка новых вспучивающихся огнетеплозащитных покрытий на основе перхлорвинилового смолы для стеклопластика, в состав которых входит вспучивающаяся добавка - фосфорборазотсодержащий (ФЭДА) олигомер.

С целью определения эффективности разработанных огнезащитных составов проведен ряд испытаний покрытий, содержащих разработанную добавку ФЭДА [2]. В качестве полимерного связующего использовалась перхлорвиниловая смола марки CPVC [3,4]. Образцы подложки – стеклопластик. Испытания покрытий на огнестойкость проводились по разработанной методике путем воздействия на обработанный образец стеклопластика источника открытого огня. Температура измерялась прибором – пирометр С-300.3.

Проведенный анализ по проделанной работе показал, что вспучивающееся покрытие, содержащее указанную добавку, соответствует совокупности предъявляемых требований. Следует отметить, что покрытия должны иметь высокую адгезию к объекту огнезащиты, что не характерно для подавляющего большинства созданных до настоящего времени огнезащитных покрытий [5]. Использование разработанного покрытия позволяет повысить адгезию к стеклопластику до 4 раз. При этом наличие покрытия привело к снижению параметров горючести материала. Так время достижения предельного состояния (нарушение целостности образца) увеличивается в 2 раза. Достигнутая кратность вспучивания покрытия порядка 6 значительно снизила потерю массы образца (с 24,7 % до 6 %), зафиксирована температура начала вспучивания образца порядка 80 °С (с необогреваемой стороны образца), что существенно ниже, чем у наиболее распространенных аналогов. Температура начала вспучивания покрытия играет немаловажную роль, так как, учитывая относительно низкую термостойкость полимерных материалов (порядка 90-110 °С), огнезащитные покрытия должны иметь как можно более низкую температуру начала вспучивания [5].

Несомненным преимуществом использования ФЭДА является и тот факт, что он не вымывается из покрытия под действием на него воды. Покрытие проявляет огнезащитный эффект по двум механизмам. Первый из них заключается в том, что при воздействии открытого пламени на полимерный материал, а также его деструкции и окисления, входящие в состав рецептуры фосфорборсодержащие соединения образуют полифосфорные и борсодержащие кислоты, которые в виде тонкой пленки распределяются по поверхности материала и препятствуют поступлению кислорода, в отсутствие которого процесс горения прекращается. В соответствии со вторым механизмом, фосфорборсодержащие соединения в процессе горения способствуют протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции и образованию в результате этих процессов слоя кокса, который имеет пористую структуру и низкую теплопроводность. Это препятствует проникновению теплового потока к внутренним слоям, и тем самым замедляет выделение в зону горения продуктов деструкции с одновременным резким снижением их концентрации в газовой фазе.

При этом добавление ФЭДА позволяет добиться высоких физико-механических свойств покрытия. Пленка покрытия имеет высокую водостойкость, атмосферостойкость и эластичность. Она не горит, хорошо противостоит действию щелочей, кислот и жиров.

Осмотр внешнего вида образцов стеклопластика после проведенных опытов подтвердил, что при наличии огнезащитного покрытия практически отсутствовала карбонизация поверхности, в отличие от имеющейся карбонизации на поверхности исходных образцов.

Таким образом, установлено, что полученный продукт ФЭДА является эффективной вспучивающейся добавкой, введение которой в состав покрытия повышает его огнетеплозащитные свойства и не влияет на физико-механические показатели покрытия.

Предлагаемые огнезащитные покрытия на основе перхлорвинилового смолы могут применяться для защиты от огня конструкций из стеклопластика.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы: соглашение на предоставление гранта №14.В37.21.0837 "Разработка адгезионно-активных композиций на основе элементоорганических полимеров и виниловых мономеров".

Литература

1. Стеклопластик [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://www.composite-trade.ru/stekloplastik>, свободный. - Загл. с экрана.

2. **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.

3. Патент РФ № 2435820 РФ, МПК С 09 J 115/02, С 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.

4. **Лобанова М.С.** Клеевые составы на основе перхлорвинилового 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

5. **Гаращенко А.Н.** Обеспечение пожаробезопасности конструкций из полимерных композитов с помощью огнезащиты / А.Н. Гаращенко, А.В. Суханов, Н.А. Гаращенко и др. // Пожаровзрывобезопасность. - 2009. - Т. 18, № 5. - С. 15-24.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ЛАКТАМО-N-ФЕНИЛ-N-ИЗОПРОПИЛ-N-ФЕНИЛЕНДИАМИНО-КАНИФОЛИ ЦИНКА (ИКК-3) ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КЛЕЙКОСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В.Ф. Каблов, А. Ф. Пучков, И. И. Боброва, А. О. Мазаева
Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Клейкость резиновых смесей предопределяет возможность совмещения (дублирования) отдельных невулканизированных деталей в процессе их профилирования (шприцевания протектор) [1].

Представляло интерес в целях повышения клейкости заготовок резиновых смесей, исследовать возможность применения комплексного соединения следующего состава:

Zn [ε-K, IPPD, KC₂],

где во внутренней сфере соединения ϵ -К - ϵ -капролактама, IPPD - N-фенил-N-изопропил-п-фенилендиамин, КС – канифоль. Синтез приведенной выше комплексной соли осуществлялся в расплаве ϵ - капролактама, IPPD и канифоли вязкость тройного расплава на протяжении всего синтеза была достаточно мала (около 300 сПз), что позволило осуществить синтез и произвести разгрузку реактора, как это делается с обычными жидкими веществами [2]. Приведенная структура комплекса предположительна.

Исследовалось влияние полученного комплекса на клейкость резиновой смеси, и физико-механические и технологические свойства. Для этого были приготовлены следующие резиновые смеси: протекторная смесь, содержащая на 100 масс. ч. каучука, мас. ч.: каучука СКИ-3– 50,00, каучук СКД-50,00; технического углерода ТУ N 550 – 65,00; серы – 1,50; сульфенамида Ц – 1,00; белили цинковые БЦОМ-5,00. В приготовленную протекторную смесь дополнительно вводились 3 мас. ч. диспрактола ИКК-3–опытные смеси; 3 мас. ч. смолы Пикар Н-134-3,00 – контрольные смеси [3].

Технологические свойства резиновых смесей и физико-механические свойства вулканизатов показали, что использование диспрактола ИКК-3 вместо Пикара способствует некоторому уменьшению вязкости смесей, что может способствовать лучшему формованию покрышек в форматоре-вулканизаторе.

Для опытной смеси наблюдается некоторое уменьшение времени начала вулканизации (130 °С) и тенденция к уменьшению индукционного периода при повышенных температурах (155 °С). Физико-механические показатели контрольной и опытной смесей остаются практически на одном уровне.

Наиболее существенное влияние диспрактол ИКК-3 оказывает на клейкость резиновых смесей. Увеличение клейкости опытной смеси по сравнению с контрольной может достигнуть 10-12% при дублировании резиновых смесей и на 20-22% при склеивании резины с металлом. Повышение клейкости можно объяснить более значительным содержанием полярных групп в составе ИКК-3 по сравнению со смолой Пикар. Так, если в смоле Пикар основную функцию повысителя клейкости выполняет продукт синтеза побочного изопрена из изобутилена и формальдегида с малеиновым ангидридом, то есть, по сути, смола представлена в основном углеводородной составляющей, то в ИКК-3 полярные группы в достаточном количестве присутствуют как во внутренней, так и внешней сфере комплекса.

Таким образом, из проведенных исследований следует, что использование диспрактола ИКК-3 вместо смолы Пикар обеспечивает резиновым заготовкам большую клейкость при сохранении основного уровня технологических и физико-механических свойств резиновым смесям и вулканизатам.

Литература:

1. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов: учебник/ А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев – 3-е изд. - М.: НППА «Истек», 2009. - 504 с.
2. Пучков А.Ф., Олефир А. И., Голубь А.В., Каблов В.Ф. Получение и свойства диспрактола КС – заменителя канифоли// Каучук и резина – 2012. – № 2 – с. 36-39.
3. Пичугин А. М., Материаловедческие аспекты создания шинных резин/ А. М. Пичугин – М.: ОАО «ВПК НПО «Машиностроение», 2008. – 383с.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА И ВИНИЛАЦЕТАТА

Е.А. Перевалова, О.В. Стеценко

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Привитая полимеризация – один из методов модификации известных высокомолекулярных соединений, который дает возможность сочетать в одной макромолекуле полимерные последовательности разнообразных по свойствам макромолекул. Получаемые сополимеры (ПСП) не только сочетают в себе свойства составляющих их полимеров, но и проявляют новые свойства, не характерные для исходных компонентов.

Получение привитых сополимеров является одним из способов утилизации отходов при производстве синтетических волокон (например, поликапроамидного волокна). При использовании метода привитой полимеризации поликапроамида не происходит нарушение регулярности строения основной полимерной цепи, а распределение привитого сополимера происходит по поверхности модифицируемого волокна, что повышает сцепляемость между волокнами и, как следствие, улучшает последующую переработку.

Получаемые сополимеры [1] позволяют решить некоторые экологические проблемы, связанные с загрязнением воздушного и водного бассейнов газовыми выбросами и продуктами, содержащимися в сточных водах предприятий. Поэтому, изучение привитой полимеризации для модифицирования материалов актуально, как с теоретической, так и с практической точки зрения.

В данной работе в качестве прививаемого мономера использовали винилацетат. Функциональные группы винилацетата при введении их в боковую цепь поликапроамида, могут придать волокну хемосорбционные свойства в отношении катионов металла. Сорбционная способность модифицированного волокна зависит от количества привитого сополимера (ПСП), а эффективность самого метода привитой полимеризации для введения сорбционно-активных групп в макромолекулу поликапроамида во многом зависит от применяемой иницирующей системы.

В данной работе для синтеза ПСП применялась иницирующая окислительно-восстановительная система $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$, особенностью которой является невысокая энергия активации, что позволяет проводить сополимеризацию при более низких температурах [2].

Условия проведения привитой полимеризации подбираются таким образом, что получение целевого продукта не сопровождается образованием гомополимера.

Проведенный эксперимент позволил получить ПСП с содержанием в привитых цепях до 10-15 % винилацетата. Это начальный этап исследования. В дальнейшем задачей является увеличение ПСП до 25-30%. Так же будут изучены сорбционная активность полученных сополимеров по отношению к катионам меди и физико-механические показатели модифицированного волокна.

Литература

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

МОДИФИКАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАУЧУКОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ИХ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ

Д.А. Провоторова, В.Ф. Каблов, А.Н. Озерин, А.Б. Гильман, М.Ю. Яблоков, В.И.Аксёнов, Н.А. Кейбал

В настоящее время модифицирование является более приоритетным и целесообразным направлением по сравнению с синтезом новых полимеров, и позволяет не только улучшить эксплуатационные характеристики каучуков, но и сохранить базовый комплекс их свойств.

Обработка полимеров плазмой известна как один из перспективных методов физической модификации, применяемых в промышленности. Низкотемпературная плазма используется для модификации поверхностей мембран, волокон, полимеров медицинского назначения, а также для получения тонкослойных покрытий различной химической природы.

Важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов, определяющей особый интерес к этому методу, является то, что изменениям подвергается только обрабатываемая поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой, толщина которого, по разным оценкам, составляет от 100 Å до нескольких микрон. Основная же масса полимера не изменяется, сохраняя механические, физико-химические и электрофизические свойства модифицируемого материала.

Воздействие плазмы на поверхность полимера позволяет изменять, в основном, его контактные свойства (смачиваемость, адгезия, проницаемость, биосовместимость и т.п.). Как правило, улучшение адгезионных свойств полимеров под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей. Состав, структура и свойства таких полярных групп зависят как от природы полимера, так и от свойств плазмы и природы плазмообразующего газа.

Современные плазмохимические методы модификации значительно выигрывают в части экологической чистоты, по сравнению с химической, при которой используют, как правило, агрессивные реагенты (кислоты, гидроксиды, щелочноземельные металлы, их соединения).

В данной работе исследована возможность модификации поверхности непредельных каучуков под воздействием разряда постоянного тока.

Образцами для исследований служили пленки хлорированного натурального каучука (ХНК) марки CR-20 толщиной ~ 100 мкм. Часть образцов была модифицирована путём озонирования по методике, подробно описанной в [4]. Модифицирование в тлеющем разряде постоянного тока проводили на вакуумной плазмохимической установке согласно методике, изложенной в [5]. Образцы каучуков помещали на аноде, в качестве рабочего газа использовали фильтрованный воздух, давление которого в процессе модификации составляло 13 МПа, ток разряда 50 мА и время воздействия плазмы 60 с.

Свойства поверхности характеризовали величинами краевых углов смачивания (θ), измеренных с помощью прибора Easy Drop DSA100 (KRUSS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 по двум рабочим жидкостям – деионизованной воде и глицерину (погрешность $\pm 1^\circ$). Расчеты работы адгезии (W_a), полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов проводили по методике [6], используя величины θ , полученные экспериментально. Результаты, полученные в ходе исследования, показывают, что поверхность пленок исходного каучука является гидрофобной, а озонирование позволяет получить значения $\theta_{\text{вода}}$, характерные для границы гидрофильности [7]. Воздействие плазмы как на CR-20, так и на каучук после озонирования, приводит к существенному уменьшению θ по воде и глицерину, значительному возрастанию работы адгезии, полной поверхностной энергии и преимущественному увеличению ее полярного компонента. Поверхность образцов

каучука становится гидрофильной [7]. Для модифицированного в плазме CR-20 наблюдается снижение краевого угла смачивания по воде с 87 до 14°, рост полной поверхностной энергии ~ в 3 раза и увеличение полярного компонента в 7.8 раза по сравнению с исходным каучуком. Полученные результаты свидетельствуют о гидрофильном характере поверхности образцов, модифицированных в плазме и существенном улучшении их контактных свойств.

Вероятно, гидрофилизация поверхности каучука связана с изменением его химической структуры. Изучение структуры поверхности было проведено методом Фурье-ИК-спектроскопии. Спектры отражения пленок каучуков измеряли с помощью Фурье-ИК-спектрометра "Bruker Equinox 50S" с приставкой MIRacle™ Single Reflection Horizontal ATR с кристаллом ZnSe в области 400–4000 см⁻¹ (500-кратное накопление при шаге сканирования 2 см⁻¹). Отнесение полос поглощения проводили согласно [8].

Кроме того, известно, что изменение контактных свойств полимеров, модифицированных в плазме, может быть связано с образованием на поверхности и в приповерхностном слое избыточного поверхностного заряда [9]. Возможно, что изучение модифицированных в плазме каучуков методом динамического конденсатора помогут объяснить заметное улучшение их контактных свойств.

Таким образом, показано, что обработка в плазме каучука CR-20 (а также предварительно озонированного) приводит к заметному улучшению контактных свойств поверхности образцов и увеличению их поверхностной энергии, в том числе ее полярного компонента.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы: соглашение на предоставление гранта №14.В37.21.0837 "Разработка адгезионно-активных композиций на основе элементоорганических полимеров и виниловых мономеров".

Литература

1. Гильман, А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов // Химия высоких энергий. - 2003. - Т. 37. - № 1. - С. 22-28.
2. Ясуда, Х. Полимеризация в плазме / Х. Ясуда.- М.: Мир, 1988. - 374с.
3. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV. / Под ред. Фортова В.Е. – М.: МАИК «НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА».- 2000. С. 386- 404.
4. Каблов, В.Ф. Озонирование хлорированного натурального каучука и разработка клеев на его основе / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, Д.А. Провоторова // Клеи. Герметики. Технологии. - 2012. - № 1. - С. 24-26.
5. Гильман, А.Б. Воздействие разряда постоянного тока на свойства и структуру полиимидных пленок / Драчев А.И., Кузнецов А.А., Лопухова Г.В., Потапов В.К. // Химия высоких энергий. - 1997. - Т. 31. - № 2. - С. 141-145.
6. Wu, S. Polymer Interfaces and Adhesion / S. Wu. - N.Y.: Marcel Dekker, 1982. - P. 152.
7. Wade, W.L. Surface properties of commercial polymer films following various gas plasma treatments / Mannuone R.J., Binder M. // J. Appl. Polym. Sci. -1991. - V. 43. - № 9. - P. 1589-1591.
8. Купцов, А.Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров: Справочник / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. - М.: Физматлит, - 2001. - 581 с.
9. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Тематический том XI-5. / Под ред. Лебедева Ю.А., Платэ Н.А., Фортова В.Е. – М.: Янус-К – 2006.- С. 173-186.

РАЗРАБОТКА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С УЛУЧШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ И ОГНЕЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ КАУЧУКОВ

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

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

В связи с широким применением резиновых изделий возникла необходимость создания резин, не поддерживающих горения или полностью негорючих.

Огнестойкие резины применяются для изоляции электрокабелей, для покрытия полов, изготовления рукавов и для других целей.

Для придания полимерным материалам огнестойкости вводят специальные вещества, среди которых наиболее эффективными считаются фосфорсодержащие антипирены. При их использовании возможно протекание окислительных реакций с последующей дегидратацией и образованием воды, негорючих газов, углерода; на поверхности полимера образуется защитный слой из угля и нелетучих фосфорсодержащих продуктов; уменьшается скорость разогрева полимерного материала.

Однако, недостатком большинства антипиреирующих добавок является их негативное влияние на некоторые физико-механические свойства резин.

Устранить данный недостаток возможно путем применения огнезащитных покрытий для резин с улучшенными адгезионными свойствами.

В качестве композиций использовали 9-15 %-ные растворы хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) в толуоле. В качестве модификаторов применялись различные фосфорборсодержащие добавки.

Оценка адгезионной прочности покрытия проводилась на образцах вулканизированных резин на основе различных каучуков методом сдвига по ГОСТ 16971-71.

Выявлено, что наибольший вклад в повышении адгезионных свойств покрытий вносит фосфорсодержащая добавка - ФЭДА_ж.

Установлено, что наиболее эффективное содержание модификаторов, способствующее максимальному увеличению адгезии покрытий на основе ХСПЭ к резинам, составляют 0,5-1,0% от массы композиции, что приводит к росту адгезионной прочности в среднем на 10-20%.

Показана эффективность использования модификатора ФЭДА_ж в огнестойких покрытиях для резин и установлено повышение огнестойкости модифицированных покрытий.

Исследования проводились по разработанной методике путем воздействия на покрытый образец вулканизата источника огня. В ходе испытаний фиксировалось изменение температуры на обогреваемой поверхности образца с течением времени. Температура измерялась прибором – пирометром С-300.3. Толщина покрытия – 0,5-1 мм.

Таким образом, проведение исследований позволяет сделать вывод о том, что исследование фосфорсодержащей добавки типа ФЭДА_ж способствует повышению огне- и теплостойкости покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ

В.Ф. Каблов, М.В. Судницина

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

На сегодняшний день очистка сточных вод и разделение смеси ионов с применением методов ионного обмена – одно из эффективных направлений охраны окружающей среды от ионов металлов.

Непрерывное расширение областей применения ионного обмена требует получения ионитов, обладающих селективными свойствами.

Цель работы – исследование способов получения гранулированных сорбентов сферической формы для селективной сорбции.

Известно, что сферическая форма является наиболее оптимальной, поскольку в этом случае обеспечивается наименьшее сопротивление потоку жидкости в колоннах и значительно сокращаются потери ионита [1].

В последние годы развивается перспективное направление использования в хроматографии ионитов, получаемых нанесением на твердые инертные, сферические частицы слоя функциональных групп. На таких сорбентах очень быстро устанавливается сорбционное равновесие, поскольку диффузия в тонкий поверхностный слой занимает мало времени [2].

Синтез ионообменных полимеров для сорбции редкоземельных элементов может быть осуществлен с использованием различных систем мономеров. В данной работе реакционная смесь включала водный раствор гипофосфита натрия, полиэтиленполиамины, концентрированную соляную кислоту и формалин. Для исследования условий проведения синтеза на форму полимерного материала, реакцию поликонденсации проводили при различных скоростях вращения мешалки и с использованием различных сред (для создания эмульсий типа «вода в масле»).

Эксперименты показали, что увеличивая скорость перемешивания, можно добиться получения сферической формы гранул.



Рисунок 1 – Образец полученного материала, увеличение x100

Литература

1. Зубакова, Л.Б. Синтетические ионообменные материалы / Л.Б. Зубакова, А.С. Тевлина, А.Б. Даванков. – М.: Химия, 1978. – 184 с.
2. «Современные подходы к конструированию структуры полимерных сорбентов для препаративной хроматографии биологически активных веществ (обзор)» / Писарев О.А., Ежова Н.М./ Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. т.8. Вып.4, с. 535-552.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

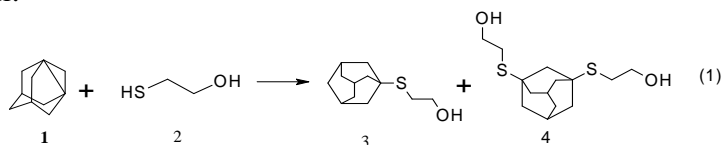
Г.М. Бутов, О.М. Иванкина

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Исследование реакций 1,3-дегидроадамантана (ДГА) с бифункциональными соединениями представляет особый интерес, поскольку полученные продукты могут быть использованы для синтеза широкого спектра практически значимых соединений, в связи с наличием в их составе реакционноспособных групп.

Нами было изучена реакция ДГА (1) с 2-меркаптоэтанолом (2), который содержит в своем составе два реакционных центра: SH- и OH-группы. Ожидалось, что взаимодействие (2) с (1) приведет к образованию монозамещенных продуктов преимущественно S-присоединения, так как известно, что (1) обладает высоким сродством к протону, а кислотность SH-группы больше, чем у OH-группы (pK_a 16,2 и 28,2 соответственно). Однако, было установлено, что продукты реакции содержат смесь моно- и дизамещенных производных адамантана: 2-(адамант-1-илтио)этанол (3) и 2,2'-(адамант-1,3-диилдитио)диэтанол (4). Помимо (3) и (4) в реакционной массе присутствует небольшие количества адамантана и 2-[(2-гидроксиэтил)дитио]этанола (примерно по 5%). Соотношение продуктов (3):(4) около 1:2. Данные превращения можно описать следующей схемой:

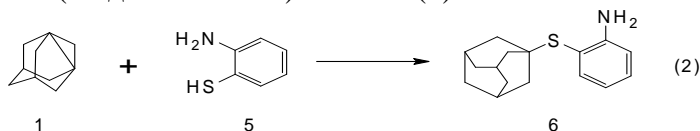


Реакцию проводили в среде осушенного бензола при температуре кипения растворителя в течение 2 часов. Состав и строение продуктов реакции подтверждены методом хромато-масс-спектрометрии.

Таким образом реакция ДГА с меркаптоэтанолом позволяет получить моно- и 1,3-дизамещенные адамантантиоэтанолы: 2-(адамант-1-илтио)этанол (3) и 2,2'-(адамант-1,3-диилдитио)диэтанол (4), в одну стадию, в мягких условиях. Суммарный выход составляет 80%.

Также в качестве серосодержащего субстрата в работе был использован 2-меркаптоанилин (5). Данное соединение существует в виде цвиттер-иона, поэтому можно предположить, что присоединение адамантального радикала произойдет по меркаптогруппе.

Взаимодействие осуществляли в среде осушенного бензола при температуре кипения растворителя в течение 3 часов. Анализ продуктов реакции показал, что взаимодействие идет с образованием 2-(1-адамантилтио)анилина (6):



Состав и строение продуктов реакции подтверждены методом хромато-масс-спектрометрии. Выход (6) 82%.

Предложенный метод позволяет получать 2-(1-адамантилтио)анилин в одну стадию в достаточно мягких условиях и с хорошим выходом. Также данный способ выгодно отличается от известного двухстадийного метода получения (1-адамантилтио)анилинов, по которому на первой стадии из 1-тиоадамантана и 1-фтор-нитробензола получают нитрофенилтиоадамантан, а затем восстанавливают его на платиновом катализаторе до адамантилтиоанилина [1]. Масс-спектры продуктов реакций 1 и 2 представлены на рисунках 1-3.

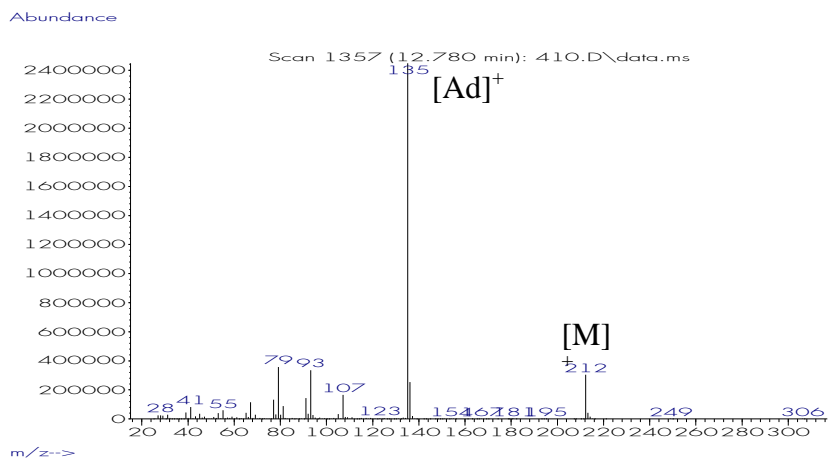


Рис. 1. Масс-спектр 2-(адамант-1-илтио)этанолa (3).

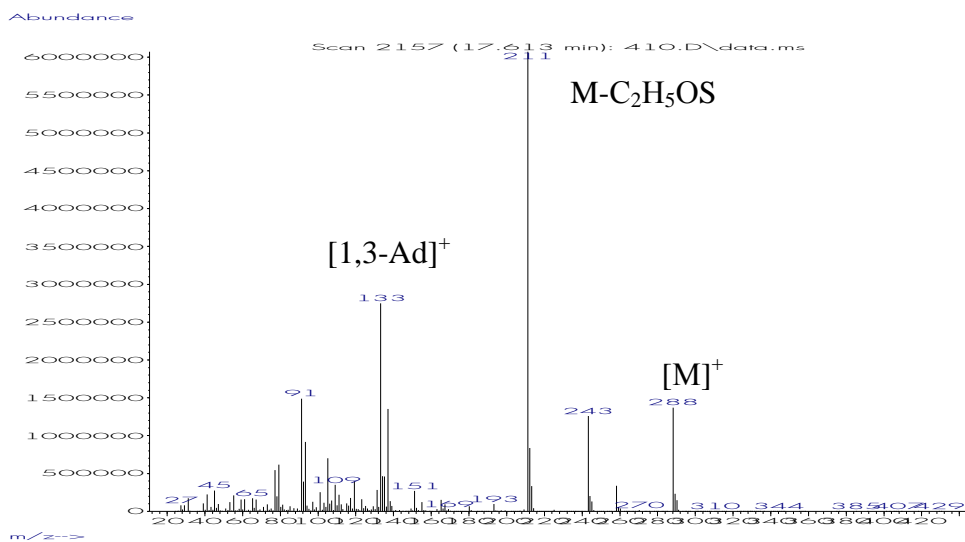


Рис. 2. Масс-спектр 2,2'-(адамант-1,3-диилдитио)диэтанолa (4).

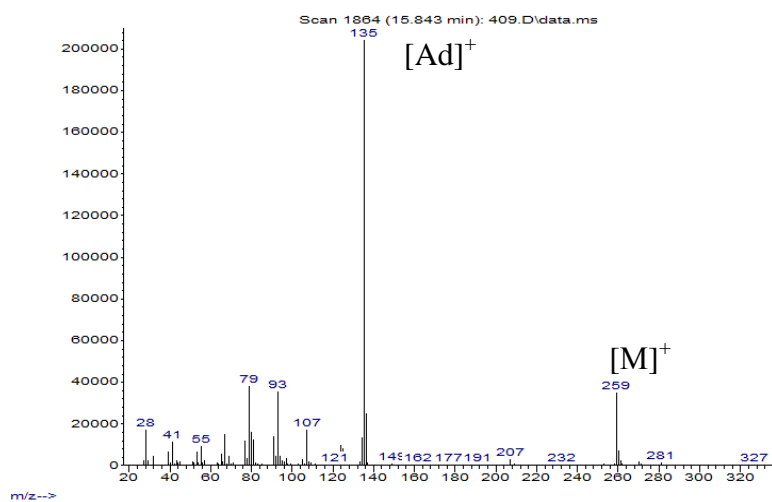


Рис. 3. Масс-спектр 2-(1-адамантилтио)анилинa (6).

МОДИФИКАЦИЯ КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ БС-100

Т.В. Крекалева, В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, М.В. Ачкасова, Е.А. Ковцова

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета. Волжский, Россия.

Благодаря удачному сочетанию высоких эксплуатационных свойств, эпоксидные полимеры широко используются в качестве основы клеев, лакокрасочных покрытий, компаундов, связующих армированных пластиков. [1, 2]. Эпоксидные материалы в технике применяются, как правило, в виде многокомпонентных отверждающихся композиций, содержащих кроме смолы и отвердителя, растворители и пластификаторы, наполнители, пигменты и красители, а также другие функциональные добавки, придающие специфические свойства [3].

Наполнители могут влиять на плотность, механическую прочность, модуль упругости, термический коэффициент линейного расширения, теплостойкость, тепло- и электропроводимость, огнестойкость, тиксотропные свойства и стоимость клеев. В клеевых композициях на основе эпоксидных смол в качестве тиксотропных добавок, повышающих прочность, рекомендуется использовать белые сажи [4]. Поскольку эти материалы позволяют широко регулировать их характеристики в широком диапазоне свойств, за многие годы применения и эксплуатации эпоксидных соединений и композитов накоплен опыт по их модификации. Сущность химической модификации заключается в обработке поверхностей наполнителей веществами, способными к химическому взаимодействию реакционноспособными группами, расположенными на поверхности наполнителей.

Цель работы заключалась в исследовании адгезии клеевых составов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с использованием модифицированного наполнителя.

Модификация кремнезема (БС-100) фосфорборсодержащим олигомером (ФБО) проводилась при 200 °С в течение 2 часов. В результате взаимодействия кремнезема и ФБО образуются модифицированные продукты, в состав которых входит фосфор и бор.

Модифицированный кремнезем добавляли в эпоксидные композиции в количествах 5 – 40 % масс. Отверждение смолы ЭД-20, модифицированной белой сажой проводили при температуре 180 °С (2 - 3 часа), в присутствии отвердителя малеинового ангидрида. Установлено, что полученные образцы эпоксидных полимеров нерастворимы в органических растворителях (толуол, хлороформ, ацетон, диметилформамид).

При изучении влияния модифицированной белой сажи на адгезию эпоксидных композиций к металлической поверхности были выявлены следующие закономерности. Введение в клеевые составы на основе смолы ЭД-20 модифицированной белой сажи в количестве 30 % масс.ч., приводит к повышению адгезионной прочности при равномерном отрыве на 30 %. Таким образом, модифицированная белая сажа оказывает промотирующее действие на клеевые составы на основе эпоксидных смол.

Литература

1. Еселев, А.Д. Состояние и перспективы развития производства эпоксидных смол и отвердителей для клеев в России / А.Д. Еселев, В.А. Бобылев // Клеи, герметики, технологии. - 2006. - №7. - С.2-8.
2. Амирова, Л.М. Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров: Учебное пособие / Л.М. Амирова, М.М. Ганиев, Р.Р. Амиров. – Казань: ЗАО «Новое знание», 2002. - 167 с.
3. Зайцев Ю. С., Кочергин Ю. С., Пактер Н. К., Кучер Р. В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наукова думка, 1990. 200 с.
4. Кардашев Д.А. Конструкционные клеи. – Москва: Химия, 1980. – 280с.

МОДИФИКАЦИЯ КРЕМНЕЗЕМОВ ФОСФОРБОРСОДЕРЖАЩИМ ОЛИГОМЕРОМ

Т.В. Крекалева, В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, А.Г. Степанова, Н.В. Чеснокова
Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета. Волжский. Россия.

Химические свойства активных функциональных групп поверхности и высокая удельная поверхность кремнеземсодержащих соединений и позволяют получать материалы с модифицированной поверхностью, то есть новые высокомолекулярные соединения. Этот путь включает в себя большие возможности при создании качественно новых материалов.

Химическое модифицирование поверхности – распространенный способ направленного изменения механохимических, сорбционных и каталитических свойств дисперсных твердых тел [1]. Интерес исследователей к химическому модифицированию неорганических материалов объясняется рядом их преимуществ по сравнению с органическими полимерами. Из неорганических полимеров наиболее изученным является кремнезем. Благодаря этому на его основе создано большое число химически модифицированных материалов (органокремнеземов). Функциональные органокремнеземы могут быть получены либо введением подходящего модификатора на стадии синтеза кремнезема, либо путем химического присоединения его к поверхности кремнезема. Предпочтение отдается последнему методу, так как он позволяет получать органокремнеземы с воспроизводимыми свойствами. Химическое модифицирование поверхности кремнезема подчиняется тем же общим закономерностям, по которым протекают химические процессы на поверхности дисперсных твердых тел. Эффективность химических реакций определяется активностью центров поверхности и реакционной способностью реагента, а также доступностью центров поверхности для химического взаимодействия.

Химическое модифицирование поверхности кремнезема протекает по двум основным путям. Первый - непосредственное химическое взаимодействие подходящего бифункционального соединения с силанольными группами поверхности кремнезема. Второй - состоит в проведении ряда последовательных химических превращений в поверхностном. Первый путь предпочтителен, так как прививаемый слой оказывается более однородным, чем при многостадийном химическом модифицировании.

Химически модифицированные кремнеземы используются как наполнители пластических масс, загустители смазок, носители иммобилизованных ферментов и катализаторов.

Химически модифицированные кремнеземы, благодаря наличию у них комплекса уникальных свойств находят всё более широкое применение в различных областях современной техники и технологии. Такие материалы, обладают физическими характеристиками твердого тела, тогда как их химические свойства определяются главным образом природой привитого соединения.

Цель работы заключалась в модификации полимерных материалов фосфорборсодержащим кремнеземом, а также в разработке способа химической модификации кремнеземов при использовании доступного сырья и применении модифицированных кремнеземов в качестве промоторов адгезии эпоксидных смол.

Фосфорборсодержащий олигомер (ФБО) получают из борной кислоты и диметилфосфита. Модификация кремнезема фосфорборсодержащим олигомером проводилась в реакторе, снабженном мешалкой и обратным холодильником. Реакционную массу (белую сажу БС-100 и фосфорборсодержащий олигомер) нагревали до температуры 180 - 200⁰С и поддерживали эту температуру в течении двух-трех часов. Затем модифицированную белую сажу, после охлаждения реакционной массы до комнатной температуры, сушили при температуре 100⁰С до постоянной массы. В результате

взаимодействия кремнезема и фосфорборсодержащего олигомера образуется модифицированный продукт, в состав которого входит фосфор и бор.

Наличие химически связанного фосфора в продуктах модификации подтверждено данными ИК-спектральных исследований и элементным анализом. Полученные данные показывают, что в отличие от исходных кремнезёмов в ИК-спектрах модифицированных кремнезёмов появляются полосы, характерные для деформационных колебаний РН-групп в области 2300-2400 см⁻¹.

Впервые исследована возможность химической модификации кремнезёмов фосфорборсодержащим олигомером. Изучены условия модификации и структура фосфорборсодержащих кремнезёмов.

Литература

1. **Лисичкина, Г.В.** Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г.В. Лисичкина.- М.: Физматлит, 2003. -589 с.
2. **Тертых, В.А.** Проблемы реакционной способности молекул, атакующих фиксированный центр / В.А. Тертых, В.В. Павлов // Адсорбция и адсорбенты. –1978.- №6.- с.67-75.
3. **Айлер, Р.** Химия кремнезема / Пер.с англ. - М.: Мир,1982. -ч.1.-416 с.
4. **Соловьев, А.А.** Фосфорилирование белой сажи БС-50 и ее применение / А.А. Соловьев, И.Я. Шиповский, С.Н. Бондаренко // VIII Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, г.Волгоград, 11-14 ноября 2003 г.: тез. докл. / ВолгГТУ и др. - Волгоград, 2004. - С. 10-11.
5. **Соловьев, А.А.** Синтез фосфорсодержащих кремнезёмов и их применение в качестве ингредиентов многокомпонентных полимерных материалов / А.А. Соловьев, И.Я. Шиповский, С.Н. Бондаренко // Взаимодействие науч.-исслед. подразделений пром. предприятий и вузов по повыш. эффективности управления и производства: сб. матер. 3 Межрегион. н.-пр. конф. и Молодеж. н.-пр. конф. / ОАО "Волжский трубный з-д", ВПИ (филиал) ВолгГТУ и др. - Волгоград, 2006. - С. 88-90.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИЕВОЙ ЛАКТАМСОДЕРЖАЩЕЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ (МЛКС) В КАЧЕСТВЕ ВУЛКАНИЗУЮЩЕГО АГЕНТА ДЛЯ ФТОРКАУЧУКОВ

А.Ф. Пучков, Е.В. Черняк, В.Ф. Каблов

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета. Волжский. Россия.

Фторкаучуки - класс фторполимеров специального назначения, так как используются для изготовления резин, эксплуатируемых в экстремальных условиях - относительно высокая температура 200-300°С и среда, представленная нефтепродуктами. В качестве вулканизирующих агентов для фторкаучуков применяют перекисные, диаминовые и бисфенольные системы. Также рассматривается возможность использования в качестве вулканизирующего агента лактамсодержащего комплекса (ЛК). Получение комплексов ϵ -капролактама в расплаве – новое направление химии комплексных соединений.

Прерогатива в образовании ЛК в расплаве принадлежит, прежде всего, ϵ -капролактаму. Со многими органическими соединениями как, например, жирными алифатическими кислотами (стеариновой [1], олеиновой), ароматическими – салициловой кислотой, первичными и вторичными диаминами, ϵ -капролактаму образует простые эвтектики с относительно небольшой температурой плавления и низкой вязкостью. В свою очередь, это дает возможность использовать такие бинарные сплавы как дисперсионную среду для синтеза комплексных соединений. К тому же, известный

конформизм ϵ -капролактама способен существенно увеличить термодинамическую подвижность соседствующих с ним молекул других веществ и, тем самым, уменьшить затруднения для осуществления различного рода химических реакций или вхождения нейтральных молекул в лигандную сферу комплексных соединений. Эти особенности поведения ϵ -капролактама были заложены для синтеза ЛК.

Синтез ЛК осуществлялся при разных температурах: 80, 125 и 150°C. Соответственно этому приведена аббревиатура полученных соединений: диспрактол Mg-80, диспрактол Mg-125, диспрактол Mg-150.

Для подтверждения структуры комплекса были проведены термический и ИК-спектральный анализы, которые являются достаточным основанием для характеристики полученного продукта как комплексного соединения.

Применение комплексных соединений для вулканизации фторкаучуков известно [2]. Прежде всего, это салицилальмин меди для СКФ-32. Основным же вулканизирующим агентом для СКФ-26 является бифургин (бис-фурилиденгексаметилендиимин).

Были приготовлены резиновые смеси, составы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Рецепт резиновой смеси на основе СКФ-26

№ п/п	Ингредиенты	Составы, мас.ч.					
		контр.	1	2	3	2'	3'
1	СКФ-26	100	100	100	100	100	100
2	MgO	15	12	12	12	12	12
3	П-803	15	15	15	15	15	15
4	Бифургин	5	5	5	5	-	-
5	Диспрактол Mg-80	-	3	-	-	-	-
6	Диспрактол Mg-125	-	-	3	-	8	-
7	Диспрактол Mg-150	-	-	-	3	-	8

Основным положительным фактором в действии исследуемых веществ является снижение вязкости резиновых смесей (исходя из минимального крутящего момента), что особенно важно для их реализации в условиях изготовления деталей литьем под давлением.

Таблица 2 – Реометрические характеристики резиновых смесей на основе СКФ-26

Показатель	Шифр резиновой смеси					
	контр.	1	2	3	2'	3'
Минимальный крутящий момент, M_L , Н·м	8,28	7,67	7,46	7,32	8,76	8,35
Максимальный крутящий момент, M_H , Н·м	12,32	11,16	10,82	10,47	9,65	9,10
Время начала вулканизации, τ_s , мин	3,78	2,60	2,72	2,60	7,09	6,38
Время достижения оптимума вулканизации, τ_{90} мин	37,32	21,50	23,39	19,84	30,94	26,22
Скорость вулканизации, мин^{-1}	2,98	5,29	4,84	5,80	4,19	5,04

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что скорость вулканизации резиновых смесей, содержащих МЛКС, выше скорости вулканизации контрольной резиновой смеси. Как оказалось, влияние диспрактолов на модули и прочностные свойства вулканизатов не столь существенно. Об этом свидетельствуют данные физико-механических испытаний вулканизатов смесей, в составе которых кроме бифургина присутствуют диспрактолы (табл. 3). Лишь увеличение относительного удлинения при разрыве, при практически

неизменной величине остаточного, характеризует диспрактолы как соагенты, потенциально способные улучшить упруго-прочностные свойства вулканизатов в целом.

Таблица 3 – Физико-механические показатели вулканизатов

Показатель	Шифр резиновой смеси						Нормированное значение показателя
	контр.	1	2	3	2'	3'	
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	9,7	7,7	6,9	6,4	7,6	6,8	-
Условная прочность при растяжении, МПа	13,2	12,5	12,3	12,3	11,9	11,0	не менее 12
Относительное удлинение при разрыве, %	153	190	203	210	290	247	не менее 150
Остаточное удлинение после разрыва, %	0	0	4	4	8	4	-

Тем не менее, отмеченное влияние диспрактолов на эффект структурирования было использовано в опытах, в которых последние представлены как вулканизирующие агенты. Можно отметить явный структурирующий эффект и считать диспрактолы действительными агентами вулканизации, судя по тому, что вулканизатам обеспечивается необходимый уровень прочностных показателей.

Таким образом, ϵ -капролактam является не только комплексообразователем, но и, выполняя роль дисперсионной среды, способствует получению комплексных соединений с веществами, используемыми для их получения, в данном случае этим веществом явилась салициловая кислота. С помощью физико-химических методов анализа была идентифицирована предполагаемая структура комплексного соединения. Показана возможность вулканизации фторкаучуков продуктами комплексного соединения.

Литература

1. Пучков А.Ф. Свойства бинарного сплава ϵ -капролактam-стеариновая кислота / Пучков А.Ф., Галби Е.В. // Каучук и резина. - 2006. - № 6. С. 21-24.
2. ГОСТ 18376-79 Фторкаучуки СКФ-26 и СКФ-32.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ МОДИФИКАЦИИ БЕЛОЙ САЖИ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов, В.И. Аксенов, Г.А. Духанина, К.В. Бершивец,
М.А. Бучнева, Е.В. Файзулина

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Белые сажи успешно применяются в шинных резинах многих стран на протяжении уже более четверти века, однако до сих пор не создано такого способа модификации, который удовлетворил бы и технологов и потребителей резиновых изделий. В связи с этим представляет существенный интерес поиск новых способов модификаций белой сажи.

Нами предложены новые способы модификации белой сажи на стадии поликонденсации при получении мочевиноформальдегидных смол. Модификацию проводили разными способами, отличающимися условиями проведения поликонденсации (температура, порядок введения компонентов, способ выделения на завершающей стадии). Выбор способа модификации белой сажи зависит от свойств получаемой композиции.

Проведены исследования химической модификации белой сажи при проведении поликонденсации мочевины и формальдегида и непосредственно при изготовлении резиновых смесей в пластографе «Брабендер». На эффективность действия модифицированной белой сажи на технологические свойства резиновых смесей и ФМП резин влияют порядок введения, способ введения, температура.

Эффективность влияния способа модификации белой сажи БС-100 определяли на протекторных резиновых смесях и резинах.

Введение модифицированной белой сажи в количестве 0,2-1 масс.ч. на 100 масс.ч. полимера приводит к улучшению технологических свойств при изготовлении: снижению температуры, времени и энергозатрат при изготовлении резиновых смесей на основе СКМС-30АРМ-15. Модифицированная белая сажа легко вводится в резиновую смесь, и в дальнейшем ускоряет ввод не модифицированной, приводит к повышению скорости вулканизации без уменьшения индукционного периода или с его увеличением, к получению более однородных по физико-механическим показателям резин.

Таким образом, показана эффективность проведения модификации белой сажи на стадии поликонденсации, проведенной при разных температурах, при получении мочевиноформальдегидных смол.

Литература

1. Каблов, В.Ф. Модификация кремнеземных наполнителей для шинных резин / В.Ф. Каблов, В.П.Шабанова, В.И. Аксенов, Л.В. Шпанцева, Д.А. Питушкин / Сборник докладов ХУ11 международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии – 2011», 23 — 27 мая, 2011 года, Москва.
2. Каблов, В.Ф. Модификация кремнезема для протекторных резин /В.Ф. Каблов, В.П. Шабанова, Д.А. Питушкин, А.В.Синельков / Сборник трудов международной конференции «XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» 25 — 30 сентября, 2011 года, Волгоград, Россия, Т.3, с. 212.
3. Шабанова В.П., Аксенов В.И., Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Полякова С.А. Способы модификации кремнекислотных наполнителей для шинных резин. Журнал «Промышленное производство и использование эластомеров», № 3, 2012 , стр. 34-37.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РЕЗИНОВЫХ СМЕСЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ ТИОФОСФАТОВ ДЛЯ ЗАМЕНЫ ДИФЕНИЛГУАНИДИНА

В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов, В.И. Аксенов, В.С. Романюк, Е.А. Просвирина

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Ускорители вулканизации – это вещества, которые вводятся в резиновую смесь для ускорения процесса вулканизации и повышения физико-механических свойств резины. Применение ускорителей дает возможность уменьшить количество серы, необходимое для вулканизации, и тем самым устранить возможность ее выцветания на поверхности резиновых изделий, уменьшить возможность перевулканизации, повысить сопротивление старению, а также физико-механические свойства резин.

В последние десятилетия прослеживается отчетливая тенденция увеличения загрязнения окружающей среды вследствие интенсивной техногенной деятельности человека. Отмечается постоянное увеличение количества, связанного азота в биосфере, вследствие возрастания масштабов промышленного производства, потребления топлива, использования азотсодержащих удобрений, выбросов, в атмосферу оксидов, азота, аммиака. Производственные процессы нефтехимической промышленности не

механизированы и не герметизированы, вследствие чего в воздух рабочих помещений поступают большие количества пыли. Частицы пыли, оказывают ощутимое отрицательное воздействие на организм человека и часто являются причиной серьезных нарушений здоровья. Кроме того, пыль ингредиентов и образующиеся при вулканизации газообразные вещества в составе вентиляционных выбросов попадают в окружающую природную среду и наносят вред флоре и фауне.

Особенно опасны продукты химической и нефтехимической промышленности, в том числе органические ускорители серной вулканизации каучуков, такие как тетраметилтиурамдисульфид, дифенилгуанидин, 2-меркаптобензотиазол (МБТ). Наиболее опасными являются ускорители класса тиурамов и сульфенамидов, гуанидинов, содержащие вторичные аминные группы. Они подвергаются фотохимическим превращениям с образованием нитрозоаминов, являющимися сильными канцерогенными веществами, выделяющимися в воздушную и водную среды после сублимации в процессах приготовления резиновой смеси, хранения ускорителей на складах и после миграции из резин при эксплуатации, обслуживании, ремонте и хранении изделий.

В данной работе показана возможность замены токсичного дифенилгуанидина на экологически безопасный диалкилдитиофосфат цинка для резиновых смесей на основе бутилкаучука и этиленпропиленового каучука.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АДСОРБЦИИ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ

А.А. Живаев¹, М.А. Сиваченко, С.В. Васильченко¹, В.Ф. Каблов²

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

²ВПИ (филиал) ВолгГТУ

В настоящее время 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 (РНРА) 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 адсорбции РНРА с близкой средней молекулярной массой из водных растворов, с заданным рН 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, разбурываемых 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 рН 6,0, 7,5 и 9,0. Затем в растворы вводили гранулы глины и перемешивали их в ячейках старения при температуре 65⁰С 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: РНРА-1 (34%), РНРА-2 (23%) и РНРА-3 (7%). Ввод гранул глины варьировали в интервале 0–130 г на 1 литр раствора РНРА. По окончании каждого адсорбционного эксперимента гранулы глины отделяли от растворов, а затем определяли в растворах остаточную концентрацию РНРА с использованием метода отгонки аммиака (метод OFITE № 145-91). По зависимостям остаточной концентрации сополимеров от количества адсорбента были рассчитаны изотермы адсорбции – зависимости равновесной адсорбции РНРА (Q_e) от безразмерного параметра S/L , равного отношению исходной массы адсорбента к начальной массе жидкой фазы (рис. 1).

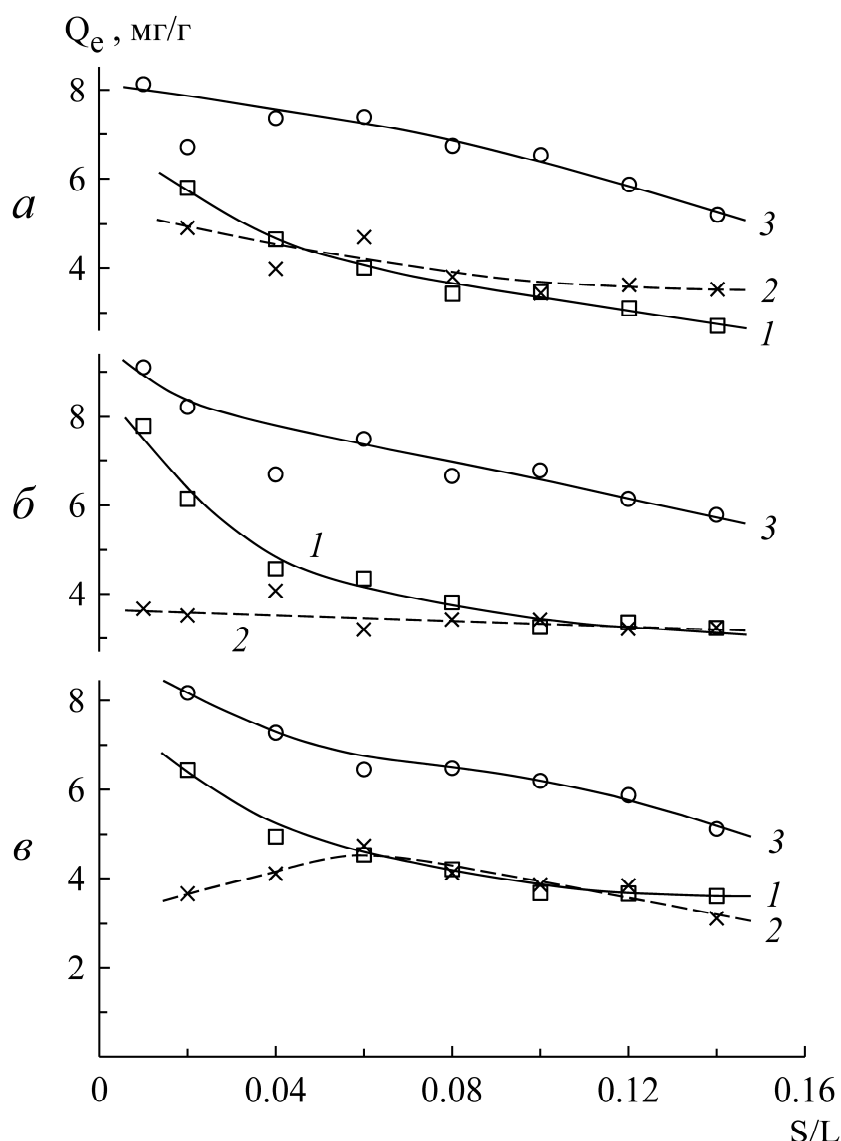


Рис. 1. Изотермы адсорбции РНРА-1 (1), РНРА-2 (2) и РНРА-3 (3) при начальном рН 6.0 (а), 7.5 (б) и 9.0 (в).

Как видно из полученных изотерм, ионогенность сополимеров и величина S/L заметно влияют на адсорбцию РНРА. При увеличении содержания адсорбента равновесная адсорбция сополимеров снижается, причем с ростом S/L темп ее снижения замедляется. Сополимер РНРА-3 с низкой ионогенностью адсорбируется существенно

интенсивнее РНРА-1 и РНРА-2, для которых величины адсорбции различаются мало. При этом изменение показателя рН относительно слабо влияет на вид изотерм.

На следующем этапе исследований была изучена двухкомпонентная конкурентная адсорбция тех же сополимеров РНРА в аналогичных условиях (рН 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 РНРА-3 с наименьшей степенью ионизированности сохраняется, одновременно возрастает отклонение адсорбционной активности сополимеров РНРА 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 РНРА 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 РНРА-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 РНРА-3 может быть объяснен уменьшением сил электростатического отталкивания макромолекул РНРА-3 от отрицательно заряженных базальных поверхностей глинистых частиц в составе гранул.

Снижение содержания звеньев акрилата натрия в сополимерах типа РНРА 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 обуславливать возрастание способности сополимеров РНРА с пониженной степенью ионогенности инкапсулировать в процессе бурения частицы выбуренной породы. Обнаруженный эффект интенсификации процесса адсорбции РНРА 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.

УЧЕТ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ.

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

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Для проведения быстрых химических реакций в промышленности используется полупериодический способ. В этом случае реактор заполняется раствором одного реагента, затем в реактор дозируется раствор второго реагента. В этом случае в месте подачи второго реагента образуется факел, размеры и форма которого зависят от местных условий перемешивания [1]. В соответствии с физической картиной перемешивания происходит распад струи дозируемого реагента на мелкие глобулы [1]. Размеры этих глобул зависят от энергии рассеиваемой в единице массы жидкости. Проведение быстрой реакции приводит к тому, что дозируемый реагент блокируется в глобулах и не распространяется по всему объему. Химическая реакция протекает в этом случае в поверхностной зоне глобул дозируемого компонента. Гомогенный химический процесс превращается в «квазигетерогенный». В объем реактора выносятся из зоны дозирования продукты реакции и в нее поступает реагент, находящийся в объеме реактора. По сути дела в зоне дозирования проходит гетерогенный процесс взаимодействия дозируемого реагента и реагента находящегося в реакторе. Поэтому для количественного анализа происходящего можно применить соотношения характерные для хемосорбции труднорастворимых газов [2]. Скорость расходования вещества \bar{R} в данном случае определяется следующим образом:

$$\bar{R} = E \cdot \beta_{yF} \cdot C_{A^*}$$

Коэффициент ускорения E показывает, во сколько раз химическая реакция увеличивает скорость адсорбции и представляет собой функцию двух параметров:

$$M_1 = \frac{D_A \cdot k_1 \cdot C_{B_0}}{\beta_{yF}^2}, \quad E_1 = 1 + \frac{D_B \cdot C_{B_0}}{Z \cdot D_A \cdot C_{A^*}}$$

Где коэффициенты диффузии реагентов А и В; константа скорости реакции; концентрация дозируемого реагента в питании; коэффициент массоотдачи; концентрация реагента А в растворе.

Вихри малых размеров, по всей видимости, неподвижны относительно среды, с которой они переносятся по объему реактора. В этом случае число Шервуда $Sh = 2,0$. Коэффициент массоотдачи будет равен:

$$\beta_{yF} = \frac{2 \cdot D_i}{d_{вих}}$$

Размер минимальных вихрей в турбулентном поле находится по уравнению:

$$d_{вих} = \left(\frac{v^3}{\varepsilon_m} \right)^{0,25}$$

Общая скорость образования поверхности вихрей:

$$\frac{df_B}{d\tau} = \pi \left(\frac{v^3}{\varepsilon_m} \right)^{0,5} \cdot \frac{6q_{VA}}{\pi} \left(\frac{\varepsilon_m}{v^3} \right)^{0,75}$$

Общая скорость расходования дозируемого реагента:

$$\bar{R} = \frac{2}{Sc} \cdot (\varepsilon_m \cdot v)^{0,25} 6q_{VB} \left(\frac{\varepsilon_m}{v^3} \right)^{0,5} C_A^*$$

где ε_m - энергия, рассеиваемая в единице массы жидкости; v - кинематический коэффициент вязкости; q_{VB} расход дозируемого реагента; $Sc = \frac{v}{D}$ число Шмидта .

Скорость расходования позволяет определить скорость исчезновения вихрей минимального размера. Для этого необходимо разделить скорость расходования реагента на объем минимального вихря. Полученные соотношения для оценки скоростей реакции были проверены с помощью экспериментальных данных, представленных в работах [1,3] и показали удовлетворительное совпадение.

Литература

1. Тишин О.А., Островская Т.В., Девкин А.В. Экспериментальное исследование процесса перемешивания в аппарате с мешалкой Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия «Реология, процессы и аппараты химических технологий» Вып. 5 Сб. научн. ст./ ВолгГТУ.- Волгоград, 2012 т. №1, С.- 88-90
2. Данквертс П.С. Газожидкостные реакции /Пер. с англ. М.: Химия 1973 г.-с.279
3. Verschuren M. Feed stream mixing in stirred tank reactors // Chem. Engng. Sci.- 2003.-v57, №11.-p.1497-1513.

О ФОРМЕ СВОБОДНОЙ СТРУИ ТЯЖЁЛОЙ КАПЕЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ В ПОТОКЕ ГАЗА

В.М. Шаповалов

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Рассматриваемая задача связана с работой струйных массообменных аппаратов. Перенос массы происходит на поверхности свободных струй. Имеет место динамическое и диффузионное взаимодействие движущегося потока газа и свободно падающих струй. При этом струи под действием потока газа изменяют свою траекторию. Известно, что с увеличением скорости газа возрастает интенсивность массообмена на поверхности. Также форма струи может влиять на конструктивное оформление массообменных элементов (тарелок).

Целью настоящей работы является выяснение влияния параметров газового потока на форму свободно падающей струи тяжёлой капельной жидкости. Насколько известно автору рассмотрение этой задачи в научной литературе отсутствует.

Жидкости, используемые в массообменных процессах, как правило, маловязкие, так что можно считать силы собственного веса и инерции преобладающими в рассматриваемом течении. Кроме того, не будем учитывать волнообразование на поверхности, и капиллярный распад струи. Либо полагаем, что характер динамического

взаимодействия с потоком газа отдельных капель идентичен взаимодействию сплошной струи.

Силы, действующие на элемент струи, длиной ds . Начало декартовой системы координат помещён в центр сечения насадка: ось x – горизонтальна, ось y – вертикальна, но направлена вниз. Координаты x , y описывают срединную линию струи - линию центров тяжести поперечных сечений. Высота положения насадка (точки истечения) над уровнем жидкости h . Расход жидкости постоянен. Течение плоское изотермическое. Вектор скорости газового потока лежит в плоскости, параллельной плоскости чертежа. Со стороны набегающего потока газа на выделенный элемент струи действует элементарная аэродинамическая сила dF_a . Угол наклона набегающего потока относительно оси x характеризуется параметром φ . Кроме того, на выделенный элемент струи действует сила собственного веса (dG) и сила инерции dF (представленная проекциями dF_x и dF_y). Центробежную силу не учитываем, ввиду малой кривизны струи.

Спроектировав все силы, приложенные к элементу струи, на ось x и y , получим уравнения равновесия

$$dF_a \cos \varphi - dF_x = 0, \quad dG - dF_y - dF_a \sin \varphi = 0. \quad (1)$$

Подставив в уравнения (1) составляющие, получим уравнения равновесия

$$Bd \cos \varphi - \rho \frac{\pi d^2}{4} \frac{dv_x}{dt} = 0, \quad \rho g \frac{\pi d^2}{4} - \rho \frac{\pi d^2}{4} \frac{dv_y}{dt} - Bd \sin \varphi = 0, \quad (2)$$

где $B = 0,5C\rho_*v_*^2$; C – постоянный коэффициент ($C=1,1$); ρ_* , v_* - плотность и скорость газа; v_x , v_y – компоненты скорости элемента струи v ($v_x=dx/dt$, $v_y=dy/dt$); t – время; ρ – плотность жидкости; d – локальный диаметр струи; g – ускорение свободного падения.

Диаметр струи связан со скоростью уравнением неразрывности $Q = \pi d^2 v / 4$, где Q – объёмный расход жидкости ($\rho=\text{const}$, $Q=\text{const}$).

Начальные условия для уравнений (2)

$$\begin{aligned} t=0, \quad v_x=v_0, \quad v_y=0, \quad x=0, \quad y=0, \\ t=t^*, \quad y=h, \end{aligned} \quad (3)$$

где v_0 – начальная скорость струи, t^* - время падения струи, h – расстояние от насадка до уровня жидкости.

Отметим, что без учёта аэродинамического воздействия потока газа ($B=0$) задача существенно упрощается и сводится к тривиальным уравнениям: $\frac{dv_x}{dt} = 0, \quad \frac{dv_y}{dt} = g$.

Её решение ($v_x=v_0$, $x=v_0t$, $v_y=gt$, $y=gt^2/2$, $y=gx^2/(2v_0^2)$) предполагает параболическую форму свободной струи.

Расчётные уравнения были представлены в безразмерной форме. При этом оказалось возможным сократить число параметров, определяющих течение до трёх:

$$\tau = \frac{gt}{v_0}, \quad A = \frac{2B\sqrt{v_0}}{\rho g \sqrt{\pi Q}}, \quad Fr = \frac{v_0^2}{gh}.$$

В общем виде задача не имеет аналитического решения. Анализ выполнен численно. Расчёты выполнены для следующих условий: $h=0,05$ м; $d=0,004$ м; $v_0=1$ м/с; $Fr=2$; $C=1,1$; $B=0,6$; $A=0,02$. Рассмотрены случаи различных направлений газового потока. Результаты численного анализа представлены на рис.2. Стрелками у кривых показано направление газового потока. Кривая, отвечающая $A=2 \times 10^{-7}$, соответствует форме струи без динамического воздействия со стороны газового потока. Результаты расчёта показывают, что поток газа «сносит» струю жидкости. При «восходящем» потоке струя вначале принимает горизонтальную форму, а при дальнейшем увеличении скорости потока газа струя поднимается вверх.

РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ЛИТЬЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С НЕПРЕРЫВНЫМ СМЕШЕНИЕМ В ГОЛОВКЕ

К.С. Дьяконов, Д.С. Володин

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Машины низкого давления — это смесительно-дозировующие установки, в которых перемешивание компонентов осуществляется механической высокоскоростной мешалкой, а дозированная подача компонентов в смесительное устройство производится в большинстве случаев шестеренчатым насосом, создающим низкие рабочие давления (2—4 МПа).

Они используются при литьевом формовании в открытые формы, центробежном литье, нанесении пленочных покрытий, а также литье под небольшим давлением или в вакууме в закрытый формирующий инструмент.

Данная литьевая машина низкого давления используется для литья двухкомпонентной вспенивающейся полиуретановой системы, которую применяют для изготовления эластичных уплотнителей по контуру панелей электрических шкафов, корпусов радиоаппаратуры, светильников и т.д. (английский термин – gasketing).

Одной из частных задач исследования являлось получение данных о процессе литья двухкомпонентной вспенивающейся полиуретановой системы, которую применяют для изготовления эластичных уплотнителей по контуру различных поверхностей. Причиной проведения работы является отсутствие аналогичных исследований с одновременной потребностью отечественных производителей в данной технологии.

В рамках бакалаврской работы была разработана лабораторная установка для исследования процессов литья двухкомпонентных систем.

Установка оборудована точными электронными приводами, которые позволяют судить об энергосиловых характеристиках процесса и задавать широкий диапазон соотношения дозирования компонентов по объему в смесительную камеру – от 1:1 до 7:1.

Машина апробирована на жидкостях с вязкостями от 65 до 70000 мПа*с. Получены расходные и энергосиловые характеристики машины, а так же образцы вспененных материалов, по которым возможно судить о параметрах работы установки.

К ПРОБЛЕМЕ РАБОТЫ РОТОРНЫХ ИСПАРИТЕЛЕЙ

С.В. Лапшина, доцент, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Н.С. Летуновский студент группы ВХМ-641

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Аппараты со свободно стекающей пленкой могут быть эффективно использованы как массообменные, и в ряде случаев для проведения газожидкостных реакций. Особо следует отметить перспективы применения роторно-пленочных аппаратов как теплообменников в процессах получения различных полимеров, обладающих высокой вязкостью. Роторные испарители предназначены для упаривания термически нестойких продуктов в химической, медицинской, пищевой и других отраслях промышленности. Следует отметить перспективы применения роторно-пленочных аппаратов как теплообменников в процессах получения различных полимеров, обладающих высокой вязкостью [1].

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

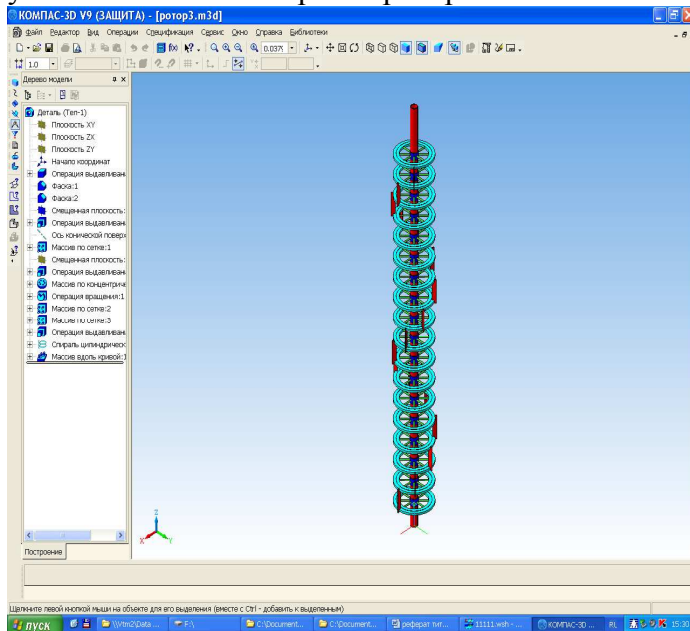


Рисунок 1 Модель ротора

ротора производился при помощи метода конечных элементов (МКЭ). В нашей стране для реализации МКЭ разработана CAD/CAE система APM WinMachine, созданная в Научно – техническом центре «Автоматизированное проектирование машин» (НТЦ АПМ).

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

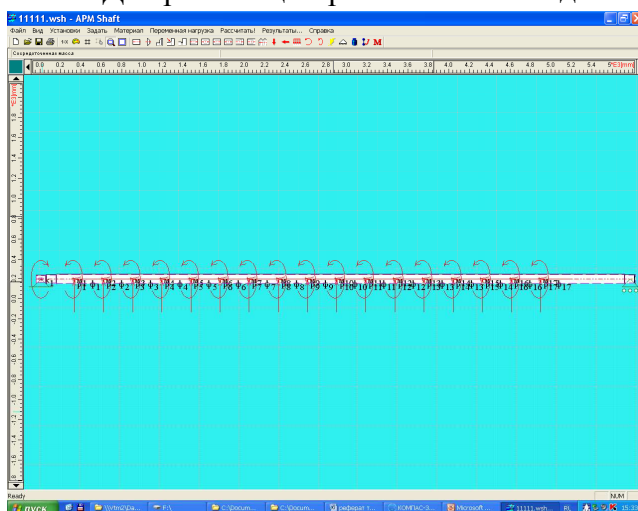


Рисунок 2 Модель ротора APM Studio

При проектировании роторно-пленочного испарителя особое место уделяется проведению прочностных расчетов, как наиболее сложных и трудоемких. Для сокращения времени расчета и исключения влияния человеческого фактора разработана методика прочностного расчета основного элемента аппарата – ротора в среде САПР APM WinMachine. APM WinMachine – наукоемкий программный продукт, созданный на базе современных инженерных методик проектирования, численных методов механики и математики. Ротор аппарата представляет собой сложную конструкцию состоящую из вала, ступицы насаженной на вал, опоры и непосредственно самих лопаток. Расчет сборочного элемента

ротора производился при помощи метода конечных элементов (МКЭ). В нашей стране для реализации МКЭ разработана CAD/CAE система APM WinMachine, созданная в Научно – техническом центре «Автоматизированное проектирование машин» (НТЦ АПМ). Для реализации расчета была создана 3D модель в САПР Компас (рис.1), далее она импортирована в модуль APM Studio (рис.2), где были проставлены силы и места закрепления, там же проведено разбиение модели на конечно-элементную сетку. После чего на расчет вал ротора отправлен в модуль APM Structure 3D.

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



3

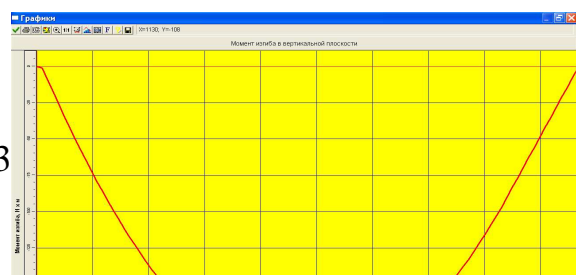


Рисунок 3 Результаты расчета

Результаты расчетов с помощью специального визуализатора представляются в цветовой гамме, в виде изолиний или форме эпюр напряжений, моментов, сил, деформаций, что существенно облегчает анализ полученных результатов (рис.3,4,5).

МОДЕРНИЗАЦИЯ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ ЛИНИИ СИНТЕЗА МТБЭ

С.В. Лапшина, доцент, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

А.А. Филиппенков студент группы ВТМ-521

Е.А. Сердюк студент группы ВТМ-521

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Одним из крупнейших поставщиков МТБЭ в России является ОАО «Каучук» занимает юго-западную часть территории Волжского химического комплекса. Основной продукцией ОАО «Каучук» является метил-трет-бутиловый эфир, используемый в качестве высокооктанового компонента автомобильных бензинов. Производство МТБЭ введено в эксплуатацию в 2001 году.

Исследуемая ректификационная колонна стоит на линии производства МТБЭ - эфир метил-трет-бутиловый (структурная формула - $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$) используется в качестве кислородосодержащего высокооктанового компонента при получении неэтилированных, экологически чистых автомобильных бензинов.

Технология производства МТБЭ чрезвычайно проста. Его получают в одну стадию, присоединяя метиловый спирт CH_3OH к изобутилену (2-метилпропену) C_4H_8 . Метанол смешивается в любых соотношениях с водой и большинством органических растворителей.

Процесс производства МТБЭ основан на реакции селективного взаимодействия изобутилена, входящего в состав C_4 -углеводородных фракций, с метанолом в мягких условиях (температура 50-700°C, давление 7-12 ата в зависимости от используемого сырья).

При использовании МТБЭ сокращается расход нефти на производство заданного количества товарного бензина, а также достигается её заметная экономия благодаря смягчению требований к октановой характеристике традиционных углеводородных компонентов бензина.

Топливная смесь бензина с МТБЭ обладает следующими свойствами:

- улучшаются антидетонационные свойства легкокипящих составляющих бензина, увеличивается детонационная стойкость и стабильность топлива;
- снижается температура запуска двигателя и токсичность отработавших газов;
- уменьшается интенсивность изнашивания деталей двигателя, образование нагара и лаковых отложений;
- сокращается расход топлива.

Процесс приготовления бензинов представляет собой простой процесс механического смешивания низкооктанового бензина и МТБЭ. Подсчитано, что наиболее экономично добавлять в бензин 5—15% МТБЭ. При добавлении 10% МТБЭ октановое число полученного бензина повышается на 2,1 – 5,8 единиц (по исследовательскому методу) в зависимости от углеводородного состава исходного сырья.

Производство МТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир) связано со следующими факторами:

- высокие, громоздкие колонны, требующие избыточного расхода энергии;
- большой трудоемкостью получения готового продукта в качестве высокооктанового компонента при получении экологически чистых автомобильных бензинов;
- производство МТБЭ по характеру используемого сырья и получаемых продуктов относится к взрывопожароопасным, с вредными условиями труда;
- необходимостью получения данного продукта высокого качества;
- возникновение аварийных ситуаций в процессе эксплуатации производства МТБЭ;
- возрастанием спроса на производство МТБЭ в связи с ежегодным увеличением потребности в автомобильных бензинах.
- и множеством других причин, влияющих на развитие производства МТБЭ.

Технологические расчеты проведены в программе Mathcad, что позволяет сократить время на вычисление в ручную и исключить ошибку в расчетах.

С помощью разработанной математической модели исследовано влияние изменений действительного флегмового числа на диаметр колонны, высоту тарельчатой части колонны, число тарелок в колонне, а также зависимость высоты всей ректификационной колонны от числа устанавливаемых в ней тарелок.

На сегодняшний день предприятие стабильно выпускает около 160 тысяч тонн в год основной продукции. Основная цель в области качества – удовлетворение требований и ожиданий потребителей и обеспечение на этой основе дальнейшего развития и стабильного экономического положения предприятия.

Учитывая исходные данные, производительность по исходной смеси равна 160000 т/год, а содержание легколетучего компонента в готовом продукте составляет 98 %. При расчетном значении действительного флегмового числа $R = 2,561$ диаметр колонны принимаем $D = 2$ м, т. е. есть смысл уменьшить принятый диаметр D ректификационной колонны $K_t - 29$ на производстве, равный 2,4 м. Число тарелок принять в количестве 30 шт., и расстояние между ними 0,5 м. Что позволит сократить денежные затраты на приобретение материалов для дальнейшего изготовления ректификационной установки, а также контактных устройств, конструктивных элементов.

АНАЛИЗ РАБОТЫ СИСТЕМЫ ОТВОДА ТЕПЛА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

О.А. Тишин, А.А. Ледяев

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

В промышленности эксплуатируется значительное количество каталитических реакторов, в которых процесс идет с выделением тепла. В таком случае выделяющееся тепло является побочным продуктом реакции, рациональное использование которого позволяет повысить и сулит значительные экономические выгоды. Одним из способов использования теплоты реакции служит использование котлов-утилизаторов [1-3]. Однако не всегда удается совместить в одной конструкции реактор и котел-утилизатор. Затруднения возникают чаще всего в том случае, когда реактор представляет собой

вертикальный аппарат, в межтрубном пространстве которого движется теплоноситель. В этом случае котел-утилизатор устанавливается по соседству с реактором и в системе используется промежуточный теплоноситель, который в межтрубном пространстве реактора служит в качестве хладагента и нагревается за счет съема тепла реакции, а затем поступает собственно в котел утилизатор, в котором отдает тепло воде кипящей в межтрубном пространстве котла. По замкнутой системе промежуточный теплоноситель движется с помощью насоса. Таким образом система, предназначенная для съема тепла, представляет собой замкнутый контур в состав которого входят реактор, котел-утилизатор, насос для перекачки промежуточного теплоносителя, промежуточную емкость для него и систему трубопроводов с арматурой, объединяющих указанное оборудование в единую сеть.

Эффективность работы данной системы зависит от правильного подбора оборудования и выбора технологических условий работы последнего. Для оценки влияния различных факторов на эффективность работы системы рекуперации теплоты реакции была разработана математическая модель, с помощью которой была осуществлена оценка влияния различных конструктивных и технологических факторов на эффективность ее работы.

Математическая модель системы включает уравнения для расчета процессов теплопередачи в реакторе и котле-утилизаторе, определения величины тепловых потерь с внешней поверхности всего оборудования, определения гидравлического сопротивления системы уравнения для нахождения рабочей точки насоса и уравнения для оценки к.п.д. последнего и величины потребляемой насосом мощности. Указанная система уравнений была дополнена уравнениями для определения кинетических коэффициентов, уравнениями для расчета свойств смесей и базами данных по свойствам отдельных компонентов и геометрии системы.

В качестве критерия оптимизации было принято отношение:

$$\eta = \frac{C_n - C_{ном} - C_{пер} - C_{обор}}{C_{нмен}},$$

Где C_n - стоимость пара, полученного за счет рекуперации; $C_{пот}$ - стоимость тепловой энергии, потерянной с внешней поверхности оборудования; $C_{пер}$ стоимость энергии, затрачиваемой на перемещение энергоносителя по систем; $C_{обор}$ приведенная стоимость оборудования и материалов; $C_{нмен}$ стоимость пара, который мог быть получен непосредственно в реакторе, за съема тепла в теплопередаче.

Решение находилось с учетом ограничений по технологическому режиму, конструктивным параметрам.

Расчеты показали, что эффективность работы системы рекуперации теплоты реакции, не остается неизменной, но меняется в зависимости от указанного выше набора параметров.

Литература

1. Калекин В.С. Теоретические основы энерго- и ресурсосбережения в химической технологии: Учебное пособие.- 2-е изд., перераб. и доп. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2006.-92 с.
2. Лисиенко В.Г. Хрестоматия энергосбережения. Справочное издание в 2-х книгах /Лисиенко В.Г., Щелоков Я.М., Падыничев М.Г. // М.: Теплотехник, 2005 г.-
3. Тимофеев В.С., Принципы технологии основного органического синтеза: Учебн. пособие для вузов / В.С. Тимофеев, Л.Н. Серафимов // 2-ое изд. Перераб. М.: Высшая школа. 2003. – 536 с

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ ГАЗОРАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОГО УСТРОЙСТВА

О.А. Тишин, В.Н. Харитонов

Волжский политехнический институт (филиал)

Основным из факторов, влияющие на степень превращения исходных веществ, выход продукта, селективность, производительность реакторов и эффективность работы теплообменного оборудования является равномерное распределение исходной смеси или теплоносителя по сечению, которое достигается с помощью распределительного устройства.

В распределительном устройстве выполняется функция распределения потока по всему сечению, которая является очень важной частью протекающего процесса. Чем лучше распределение потока, например, по поверхности каталитических сеток или трубной решетки, тем более полно используется поверхность катализатора, больше выход и качественнее конечный продукт или теплоноситель более равномерно распределяется по труба трубного пучка что предотвращает обратного тока теплоносителя в трубках расположены на периферии пучка.

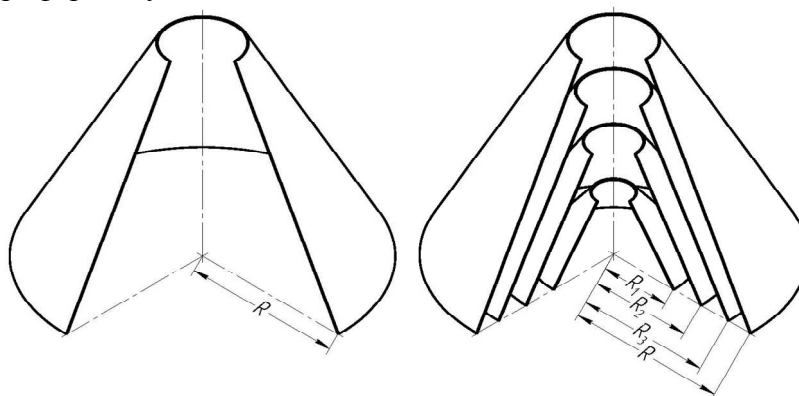


Рисунок 1. Геометрия газораспределительного устройства с одним и четырьмя конусами.

Решению проблемы распределения потока, посвящен ряд научных работ. Каждое распределительное устройство подходит только для нескольких типов реакторов. Практически на каждом реакторе стоит своё распределительное устройство. Анализ работ показал, недостаточность проработки методик расчета поля скоростей и оптимизации геометрических размеров газораспределительных устройств.

Для решения поставленной гидродинамической задачи был использован открытый программный пакет OpenFOAM [1]. Он является некоммерческим продуктом, распространяется бесплатно, и в нем нет ограничений присущих коммерческим. В составе программного решателя OpenFOAM основанном на метод конечных элементов, имеются различные модели турбулентности, в том числе и k-ε модель, которая длительное время являлась фактическим промышленным стандартом.

В качестве варианта газораспределительного устройства предлагается рассмотреть коническое устройство и его модифицированный вариант с дополнительными конусами (рисунок 1) которые как предполагается должны обеспечить дополнительное перераспределение газа для выравнивания профиля скорости.

Были поведены вычислительные эксперименты, в ходе которых оценивалось влияние технологических параметров и конструктивных параметров на характер распределения движущейся среды в газораспределительном устройстве. Результатами вычислительного эксперимента являлись массивы значений проекций скорости на оси X, Y, Z и значений давлений во всех точках газораспределительного устройства. Некоторые результаты расчета представлены на рисунке 2 а и б, на котором приведены два распределительных устройства отличающихся количеством конусов. Как видно из рисунка в первом распределителе с одним конусом газовый поток проходит основной в виде центральной струи, что приводит к неравномерному распределению потока по сечению аппарата. Установка дополнительных конусов коаксиально основному приводит

к более равномерному распределению газовой поток, что видно из рисунка на втором распределителе.

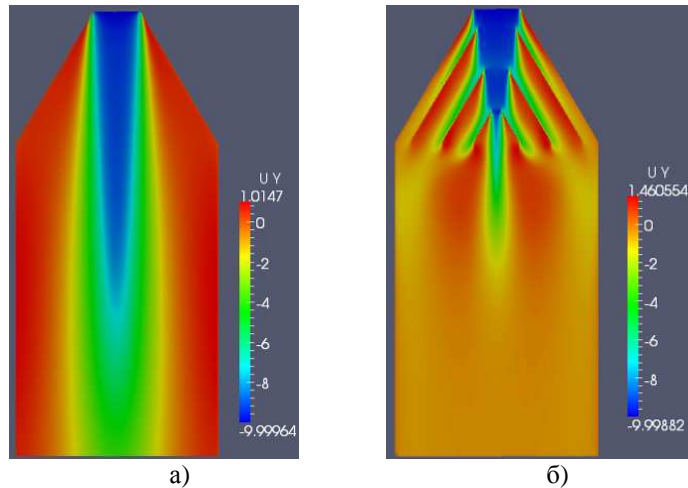


Рисунок 2. Распределение скорости в распределителе газа:
а) с одним конусом; б) с четырьмя конусами.

Адекватность расчета по модели проверена по результатам лабораторных экспериментов, проведённых на геометрической копии промышленного объекта, масштабный фактор равен 15. Результаты расчётов показали удовлетворительное совпадение с результатами экспериментов, коэффициент корреляции составил 0.95 (рисунок 3).

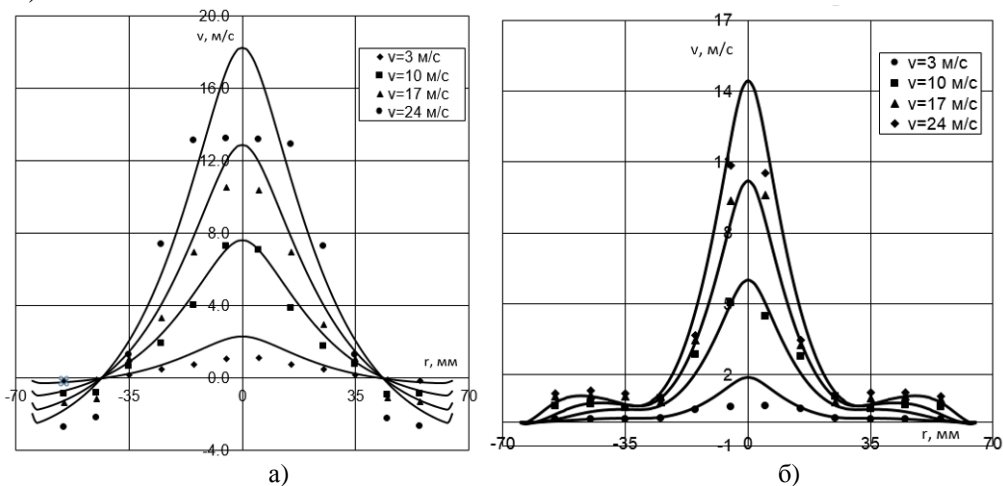


Рисунок 3. Сопоставление результатов расчета (сплошная линия) и эксперимента (точки):
а) с одним конусом; б) с четырьмя конусами.

Для оптимизации геометрии газораспределительного устройства выбран следующий критерий:

$$A(R_1, R_2, R_3) = \frac{v_{cp}}{v_{\max}(R_1, R_2, R_3)} \rightarrow \max \quad (1)$$

при выполнении ограничений на изменение варьируемых параметров в соответствии с принятыми размерами распределительного устройства:

$$R_{1\min} \leq R_1 \leq R_{1\max}, R_{2\min} \leq R_2 \leq R_{2\max}, R_{3\min} \leq R_3 \leq R_{3\max} \quad (2)$$

$$v(r, R_1, R_2, R_3) > 0 \quad (3)$$

где R_1, R_2, R_3 – радиусы основания конусов распределительного устройства, мм;

v_{cp} – средняя скорость газового потока, м/с;

$v_{\max}(R_1, R_2, R_3)$ – максимальная скорость газового потока в выбранном сечении, м/с;

$v(r, R_1, R_2, R_3)$ – истинная скорость газового потока в выбранном сечении, м/с;

$R_{i\min}, R_{i\max}$ – минимальный и максимальный радиус i конуса, мм.

В результате проведенных вычислительных экспериментов для размеров экспериментальной установки и скорости на входе 10 м/с была получена зависимость критерия оптимальности $A(R_1, R_2, R_3)$, одно ее сечение представлено на рисунке 4.

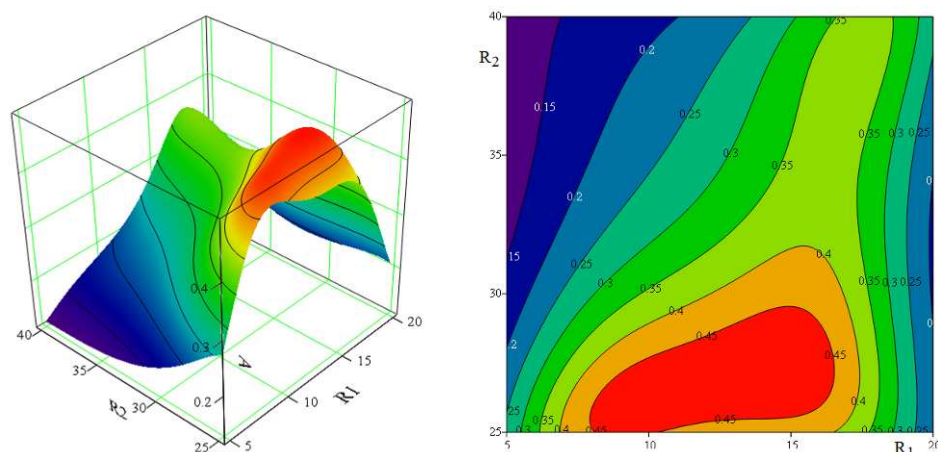


Рисунок 4. Результаты вычислительных экспериментов влияния размеров конусов на параметр А при $R_3=45$ мм.

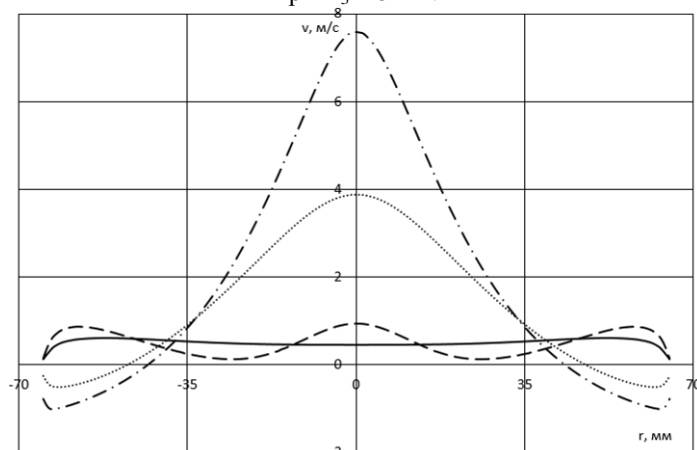


Рисунок 5. Результаты оптимизации геометрии газораспределительного устройства: штрих-пунктирная линия – профиль скорости устройства с одним конусом на расстояние от конуса $h=100$ мм; точки – $h=200$ мм; пунктирная линия – с дополнительными конусами $h=100$ мм; сплошная линия – $h=200$ мм.

Зависимость критерия $A(R_1, R_2, R_3)$ была использована для определения оптимальных размеров дополнительных конусов газораспределительного устройства. Сопоставление профилей скорости с одним и с дополнительными конусам представлены на рисунке 5. Как видно из рисунка установка дополнительных конусов приводит к более равномерному распределению скорости по сечению. Используя разработанную методику можно производить оптимизацию геометрии распределительных устройств и других конструкций.

Литература

1. OpenFOAM. - URL: <http://www.openfoam.com/>. Дата обращения: 01.12.2012.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЯ В РЕАКТОРЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ.

О.А. Тишин, Н.А. Обухова

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Процесс каталитического дегидрирования углеводородов (в частности изобутана) широко используется в промышленности [1]. Процесс дегидрирования эндотермический и требует для своего осуществления непрерывного подвода тепла в рабочее пространство аппарата. Необходимое количество энергии подводится в реактор с потоком исходной смеси и регенерированного катализатора. Как правило, реакторы дегидрирования обладают большой производительностью и большими габаритами, и располагаются на открытых площадках. Оборудование дегидрирования относится к объектам, характеризующимся высоким энергопотреблением. Поэтому выяснению причин, приводящихся к росту затрат энергии и ее эффективного использования, уделяется пристальное внимание.

Для решения проблемы использованы современные методы анализа энергетический и эксергетический [2,3]. Были получены соотношения позволяющие связать количество потребляемой энергии с основными характеристиками процесса (расходами исходной смеси и катализатора, расходом топлива на перегрев исходной смеси и др.). Аналогичные соотношения были получены при осуществлении эксергетического анализа. В качестве параметров характеризующих эффективность использования энергии и

Энергетический коэффициент $\eta_{эн}$ эффективности использования энергии определялся по соотношению:

$$\eta_{эн} = 1 - \frac{\sum q_{пот_i} + \sum q_{ВЭР} - \sum q_{ВЭР_{исп}}}{Q_{тВВ}},$$

где $q_{тгjn_i}$ - тепловые потери с внешней поверхности оборудования; $q_{тД^*H}$ - энергетические потоки уходящие со вторичными ресурсами; $q_{ВЭР_{исп}}$ использованные энергетические потоки вторичных энергоресурсов.

Эксергетический коэффициент $\eta_{экс}$ использования потенциала носителей энергии определялся по уравнению:

$$\eta_{экс} = 1 - \frac{\sum \Delta E_{пот} + \sum E_{ВЭР} - \sum E_{ВЭР_{исп}}}{E_{ВХ}},$$

где $\Delta E_{пот}$ - потери эксергии в оборудовании; $E_{ВЭР}$ - эксергия вторичных энергоресурсов; $E_{ВЭР_{исп}}$ эксергия используемых вторичных энергоресурсов.

Литература

1. Справочник нефтехимика. В 2-х томах, т.2 / Под общей редакцией С.К. Огородникова. – Л.: Химия, 1978. – 601 с.;
2. Лисиенко В.Г. Хрестоматия энергосбережения. Справочное издание в 2-х книгах / Лисиенко В.Г., Щелоков Я.М., Падыничев М.Г. // М.: Теплотехник, 2005 г.-
3. Тимофеев В.С., Принципы технологии основного органического синтеза: Учебн. пособие для вузов / В.С. Тимофеев, Л.Н. Серафимов // 2-ое изд. Перераб. М.: Высшая школа. 2003. – 536 с.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ ОХЛАЖДЕНИЯ РЕАКТОРА СИНТЕЗА ФОРМАЛЬДЕГИДА

О.А.Тишин, И.О.Семеновичкина, Н.Ю. Бердникова
Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

Формальдегид является основным продуктом при производстве искусственных смол, связывающих вещество древесных материалов (например, древесно-слоистых

пластиков, древесно-стружечных и древесно-волокнистых плит), в качестве отделочных средств в текстильной промышленности (при обработке тканей), дезинфекционного средства и консерванта.

Россия входит в число мировых лидеров по выпуску продукции деревообрабатывающей промышленности, экспорт которых в Европу и Китай благотворно сказался на производстве формальдегида. В 2004–2009 гг. увеличился объем производства фанеры, ДСП и ДВП в связи с пуском новых предприятий.

Интеграция производства метанола, формальдегида и продукции деревообработки в один комплекс способствует росту спроса на формальдегид в России и остальных странах бывшего СССР. Об этом свидетельствует сокращение экспорта формалина на фоне растущего производства. Растущие потребности рынков диктуют необходимость увеличения объемов производства и наращивания мощностей формальдегида.

Способы производства формалина известны, они делятся на высокотемпературный и низкотемпературный синтез формальдегида из метанола. Главной проблемой в обоих способах является термическое разложение продукта, как в зоне контактирования с катализатором, так и в свободной зоне. Во избежание потери продукта, требуется быстрое охлаждение контактных газов до температур $\sim 120^\circ\text{C}$. Для этих целей, после реакционной зоны в реакторе располагается подконтактный холодильник.

Целью работы является выбор теплоносителя, конструктивных и технологических параметров системы охлаждения реактора синтеза формальдегида для получения максимального выхода продукта при производстве.

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

$$\frac{dC_{\text{CH}_2\text{O}}}{dl} = \frac{r(T)}{v_0}, \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dl} = \frac{T_0}{T \cdot v_0 \cdot \rho_{\text{см}}(T) \cdot c_p(T)} \cdot \left(\Delta H(T) \cdot r(T) - \frac{F \cdot K(T)}{V_T} \cdot (T - T_T) \right), \quad (2)$$

$$\frac{dT_T}{dl} = - \frac{F \cdot K(T)}{V_T \cdot c_{p,T} \cdot v_T \cdot \rho_T} \cdot (T - T_T). \quad (3)$$

где $C_{\text{CH}_2\text{O}}$ – концентрация формальдегида, моль/м³;

l – координата вдоль труб холодильника, м;

r – скорость реакции разложения формальдегида, моль/(м³·с);

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

v_0 – скорость реакционной смеси на входе в холодильник, м/с;

$\rho_{\text{см}}$ – плотность реакционной смеси, кг/м³;

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

F – площадь поверхности теплообмена, м²;

K – коэффициент теплопередачи через стенку трубы охладителя, Вт/(м²·К);

V_T – объем, занимаемый теплоносителем, м³.

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

$$\alpha(T) = \frac{0.125 \text{Re}^{0.75} \lambda_{\text{эф}}(T)}{d_{\text{экв}}}, \text{ при } d_{\text{экв}}/d_{\text{тр}} > 0,32,$$

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

$d_{\text{экв}}, d_{\text{тр}}$ – эквивалентный диаметр насадки и диаметр труб холодильника, м.

Была составлена математическая модель и проведен анализ эффективности охлаждения формальдегида различными теплоносителями.

В качестве теплоносителей использовали: исходную парогазовую смесь, которая далее в соответствии с технологической схемой идет в реактор, воду, которая кипит в межтрубном пространстве. В результате моделирования было получено, что водяное охлаждение продуктов реакции в большей степени сохраняет продукт синтеза. Для более интенсивного теплоотвода при водяном охлаждении было предложено заполнить трубы теплообменника металлическими телами. Таким образом, в ходе моделирования были получены следующие результаты.

На рисунке с результатами моделирования наглядно видно, что охлаждение исходной паровоздушной смесью не эффективно, не позволяет охладить формальдегид до устойчивых температур и при этом в результате распада теряется практически 50% продукта. Водяное охлаждение позволяет достигнуть требуемой температуры и тем самым получить на выходе из реактора 60% формальдегида. Однако из результатов предыдущих работ [1] известно, что после слоя катализатора выход формальдегида составляет порядка 90% при селективности метанола равным 99%. Для достижения более высоких показателей выхода необходимо увеличить скорость охлаждения, тем самым, сократить время протекания побочной реакции термического распада формальдегида. Для этого было предложено в трубки подконтактного холодильника засыпать насадку, для увеличения теплопередачи. Предварительные расчеты доказывают верность предположения. Сплошными линиями отмечены результаты расчетов с водяным охлаждением при засыпке трубок насадкой.

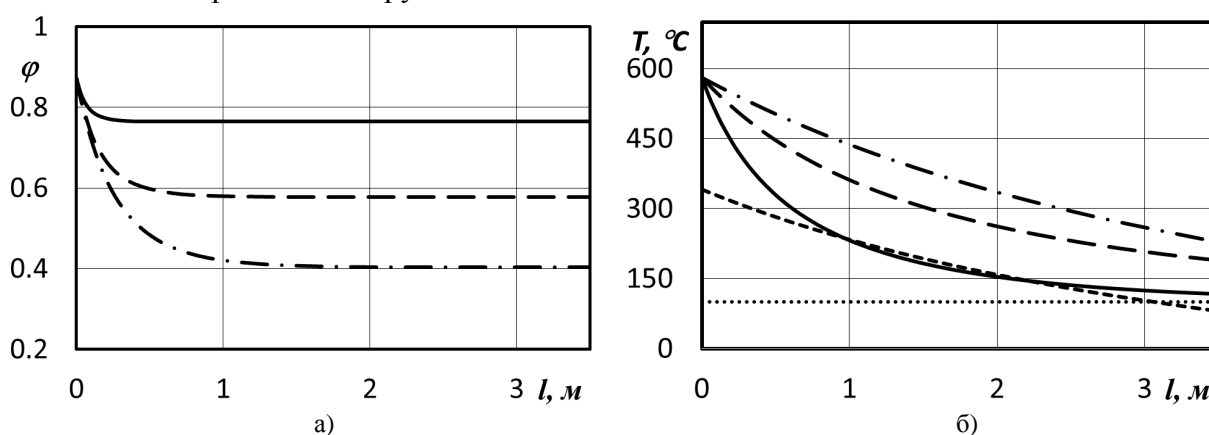


Рисунок 1. Изменение выхода формальдегида (а) и температуры (б) по длине трубки: штрих-пунктир - при охлаждении исходной парогазовой смесью; пунктир – водяное охлаждение; сплошная линия – водяное охлаждение с насадками в трубках.

Литература:

1. Тишин, О.А., Математическое моделирование процесса синтеза формальдегида /, О.А. Тишин, Н.Ю. Бердникова // XII региональная конференция молодых исследователей Волгогр. обл., г. Волгоград, 13–16 ноября 2007 г.: тез. докл / ВолгГТУ [и др.] – Волгоград, 2008. – с. 10–11

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА КСАНТОГЕНАТОВ

О.А.Тишин, С. Н. Цаплина

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, www.volpi.ru

При осуществлении ряда реакций в аппаратах с перемешивающими устройствами обычно один из реагентов заливается в реактор, а второй затем постепенно дозируется в аппарат. В этом случае реализуется полупериодический способ осуществления процесса. Аналогичным способом осуществляется синтез ксантогенатов щелочных металлов. Причины заставляющие осуществлять синтез

таким образом, обусловлены необходимостью получать продукты с высоким содержанием целевого вещества, жесткими температурными условиями ведения процесса и высокой скоростью протекания основной реакции. Реакция ксантогенирования относится к категории быстрых. Поэтому в этих условиях химическое превращение идет в зоне дозирования реагента, на поверхности глобул образующихся при развале струи, в объем реактора выносятся продукты реакции, а в зону реакции поступают свежие порции второго реагента из объема перемешиваемой среды. Процесс образования продуктов реакции становится «квазигетерогенным» и протекает по всем свойственным гетерогенным процессам закономерностям. Поэтому для оценки общей скорости расходования реагентов можно использовать уравнения для хемосорбции труднорастворимых газов в хорошо перемешиваемой жидкости.

Весь объем реактора можно представить в виде двух сообщающихся зон. Первая зона – зона дозирования, и вторая зона – остальной объем жидкости в аппарате. В первой зоне идет химическая реакция на поверхности глобул и практически весь поступающий в реактор реагент расходуется именно здесь. Вторая зона служит поставщиком в первую предварительно загруженного в реактор реагента, принимает продукты реакции из первой и обеспечивает вывод тепла реакции через теплопередающие поверхности аппарата. Для расчета реактора разработана математическая модель, разработанная с учетом результатов исследований проводимых на кафедре «Технологические машины и оборудование». Для каждой из зон записывается система уравнений сохранения, описывающих происходящее в системе.

Для зоны один в состав модели входят уравнения для расчета объемной доли образующихся вихрей, скорости расходования дозируемого реагента, изменения температуры смеси в зоне дозирования, расчета коэффициентов ускорения. Для второй зоны в состав модели входят уравнения для определения концентрации продуктов, концентрации предварительно загруженного в реактор, температуры жидкости, объема жидкости находящейся в этой зоне, поверхности теплопередачи. Отдельно записывается система уравнений для расчета температуры охлаждающей среды в теплопередающих устройствах реактора.

Система дифференциальных уравнений для каждой из зон дополняется уравнениями для расчета кинетических коэффициентов, уравнениями для расчета свойств смесей и базой данных по свойствам индивидуальных компонентов и геометрических характеристик объекта.

С помощью математической модели были определены условия, позволяющие вести процесс получения продукта в заданных температурных условиях.

Литература

1. Тишин О.А., Гнатюк П.П., Дарманын А.П., Шокоров Ю.А. Исследование промышленного процесса синтеза ксантогенатов Реология, процессы и аппараты химической технологии. Межвузовский сборник научных трудов. Тула, 1989, стр.80-83
2. Тишин О.А., Островская Т.В., Девкин А.В. Экспериментальное исследование процесса перемешивания в аппарате с мешалкой Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия «Реология, процессы и аппараты химических технологий» Вып. 5 Сб. научн. ст./ВолгГТУ.-Волгоград, 2012 т. №1, С.- 88-90