

секция № 1 «Химические технологии и биотехнология»
председатель секции – д.х.н., профессор Бутов Г.М.,
секретарь – ст. преп. Курунина Г.М., vht@volpi.ru, www.volpi.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

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

Количество потребляемых клеев, по мнению ряда специалистов, отражает уровень развития промышленности: чем выше уровень производства, тем больше потребность в клеях. Поэтому для увеличения эксплуатационных свойств клеевой композиции используют модификацию. Как известно, для модификации полимеров и композитов можно применять наполнители. В качестве непрерывных армирующих наполнителей наибольшее распространение получили волокнистые материалы.

Целью работы является применение физико-химических методов модификации поверхности волокнистых наполнителей для улучшения адгезионных свойств клеевых составов на основе полихлоропрена.

Одними из современных методов модификации поверхности материалов является воздействие низкотемпературной плазмы и обработка токами сверхвысокой чистоты (СВЧ), которые позволяют изменить свойства их поверхностей в широких пределах и значительно расширить области их использования.

В качестве объектов исследования использовались клеи серии 88 и армирующие материалы: полиамидные, углеродные и базальтовые волокна, которые предварительно измельчались.

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

Ранее нами проводилась модификация указанных выше клеевых составов волокнами, при этом было определено, что введение в клеевые композиции волокнистых наполнителей в количествах 0,1 – 0,5% приводит к повышению прочности клеевого крепления резин в среднем на 20%.

Для усиления механизма адгезионного взаимодействия была проведена модификация волокон низкотемпературной плазмой на базе института синтетических полимерных материалов имени Ениколопова РАН, город Москва. Для модификации волокон использовали метод обработки в тлеющем низкочастотном разряде переменного тока. При этом было заметно увеличение прочности склеивания в среднем на 20-40%.

Во время модификации плазмой, происходит активация поверхности волокна за счет бомбардировки ионами плазмообразующего газа, которые проникают в поверхностный нанослой материала и, в результате разрыва отдельных химических связей создают в нем свободные радикалы, которые способствуют увеличению адгезионных свойств.

Так же было исследовано влияние времени обработки волокон СВЧ-излучением, и замечено, что наибольшее улучшение наблюдалось при времени обработки в 10 сек. для 10 секунд. Модификация СВЧ-излучением изменяя структуру волокна, так же влияет на адгезионные показатели армированных клеевых составов.

Таким образом, в результате проведенных исследований было выявлено влияние типа и содержания волокнистых наполнителей, а так же их физико-химической модификации, на адгезионные свойства клеевых составов серии 88 при склеивании резин.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД АБРАЗИВНОГО ЗАВОДА КОАГУЛЯНТАМИ

НА ОСНОВЕ ГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

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

В наш век бурно развивающейся химической промышленности особенно остро встаёт проблема очистки сточных вод от вредных примесей. Для того чтобы улучшить качество водоочистки создаются различные комплексные реагенты. Цель нашей работы – получение сравнительных характеристик коагулянта ГОХА и его модификаций с флокулянтами полиакриламидом (ПАА) и полиаминосахаридом хитозаном (ПАС).

В данной работе использовался ГОХА с содержанием алюминия 11,4%, плотностью 1,35 г/мл и значением pH 4,5. Композиции на основе ГОХА содержали ПАА и ПАС в количестве 1,5 %. Объектом исследования была химически загрязнённая сточная вода Волжского абразивного завода.

Исходная сточная вода абразивного завода, используемая в данной серии опытов, имела следующие параметры: химическое поглощение кислорода (ХПК) – 179 мг O₂/л; взвешенные вещества - 241 мг/л; pH 6,3.

В таблице 1 представлены сравнительные данные рабочих свойств ГОХА и полученных на его основе композиций.

Таблица 1

Результаты сравнительных испытаний коагулянтов
на стоках абразивного завода

Состав коагулянта	Оптимальная доза рабочего раствора коагулянта, мл/л	Степень очистки, %	
		По ХПК	По взвешенным веществам
ГОХА	3,0 – 5,0	64 - 70	82 - 87
ГОХА + ПАА	2,0 – 4,0	66 - 72	85 - 90
ГОХА + ПАС	1,0 – 3,0	75 - 83	93 - 96

Из таблицы 1 видно, что полученные композиции обладают большей коагуляционной активностью по сравнению с чистым ГОХА, причем эффективность реагента (ГОХА + ПАС) заметно выше.

Сегодня интерес к биополимерам типа ПАС небывало возрос. Уникальные свойства полиаминосахаридов определяют их использование практически во всех сферах человеческой деятельности. В отдельную отрасль выделено применение ПАС в качестве сорбентов. Сорбция целых групп тяжелых металлов сорбентами на основе природных ПАС изучена достаточно широко. Гораздо меньше внимания уделяется возможности применения совместных реагентов на основе неорганических коагулянтов для глубокой очистки природных и сточных вод от ионов d-элементов.

Исходя из вышесказанного, большой интерес представляло исследовать рассматриваемые стоки абразивного завода на содержание в них общего железа в виде ионов Fe (II) и Fe (III) до и после очистки полученными коагулянтами. Проанализировав исходные и осветленные стоки абразивного завода, были получены очень неплохие результаты, представленные в таблице 2. Дозировка добавляемых рабочих растворов реагентов во всех случаях была 4 мл/л. Неочищенная сточная вода содержала 18,6 мг/л ионов Fe²⁺ и Fe³⁺.

Влияние состава коагулянта на степень очистки стоков от ионов железа

Состав коагулянтов	Содержание общего железа после очистки, мг/л	Степень очистки от ионов железа, %
ГОХА	13,56	27,1
ГОХА +ПАА	12,03	35,3
ГОХА + ПАС	1,60	91,4

Из таблицы 2 видно, что реагенты, не содержащие в своем составе ПАС, показали довольно скромные результаты: с их помощью удалось извлечь из сточной воды всего 27-35 % ионов железа. При использовании композиции (ГОХА + ПАС) степени очистки достигает 91,4 %.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод об эффективности действия комплексных реагентов, причём лучшим в этой серии опытов оказался продукт ГОХА+ПАС.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ ОХЛАЖДЕНИЯ РЕАКТОРА СИНТЕЗА ФОРМАЛЬДЕГИДА

Семеновкина И.О. ВТМ-421

Научный руководитель - Бердникова Н.Ю.

Формальдегид является основным продуктом при производстве искусственных смол, связывающих вещество древесных материалов (например, древесно-слоистых пластиков, древесно-стружечных и древесно-волоконистых 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:

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

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

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

где C_{CH_2O} – 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;

$\rho_{см}$ – 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:

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

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

$d_{экв}, d_{тр}$ – 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.

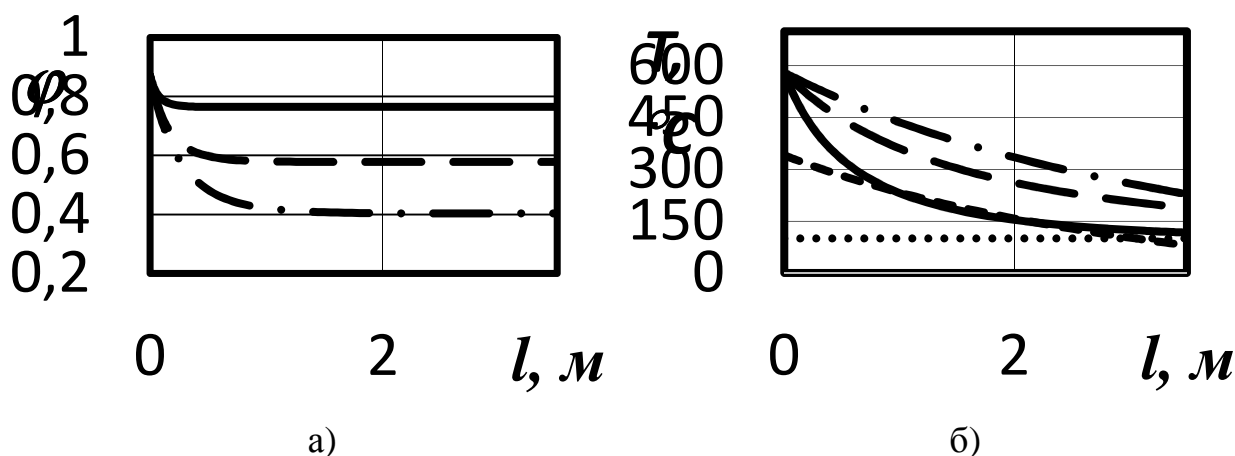


Рисунок 1. Изменение выхода формальдегида (а) и температуры (б) по длине трубки: штрих-пунктир - при охлаждении исходной парогазовой смесью; пунктир – водяное охлаждение; сплошная линия – водяное охлаждение с насадками в трубках.

Литература:

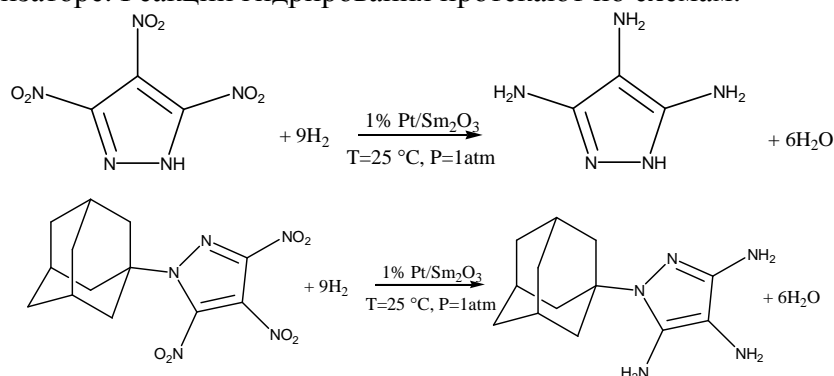
1. Тишин, О.А., Математическое моделирование процесса синтеза формальдегида /, О.А. Тишин, Н.Ю. Бердникова // XII региональная конференция молодых исследователей Волгогр. обл., г. Волгоград, 13–16 ноября 2007 г.: тез. докл / ВолгГТУ [и др.] – Волгоград, 2008. – с. 10–11.

ГИДРИРОВАНИЕ 1-(АДАМАНТ-1-ИЛ)-3,4,5-ТРИНИТРОПИРАЗОЛА И 3,4,5-ТРИНИТРО-1H-ПИРАЗОЛА НА 1% Pt/Sm₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЕ

Н.В. Костенко, Б.П. Гладких

*Научные руководители - Г.М. Курунина, Г.И. Зорина, Б.А. Лысых, Г.М.Бутов
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ
(www.volpi.ru) Волжский, Россия*

Целью работы является изучение реакций гидрирования полинитросоединений, на примере 1-(адамант-1-ил)-3,4,5-тринитропиразола и 3,4,5-тринитро-1H-пиразола на 1% Pt/Sm₂O₃ катализаторе. Реакции гидрирования протекают по схемам:



Реакция проводится в мягких условиях, при комнатной температуре и атмосферном давлении, что способствует снижению затрат на энергоносители. Гидрирование проводилось на лабораторной установке, позволяющей измерять объем водорода в ходе реакции. О полноте процесса гидрирования судили по объему поглощенного водорода, который в обоих случаях был меньше теоретического, что свидетельствует о его

неполном гидрировании. Среда гидрирования - этиловый спирт. Гидрирование 1-(адамантил)-3,4,5-тринитропиразола и 3,4,5-тринитро-1*H*-пиразола шло с понижающейся скоростью и с последовательным восстановлением нитрогрупп. Найдено, что гидрирование 1-(адамантил)-3,4,5-тринитропиразола протекает с меньшей скоростью по сравнению с 3,4,5-тринитро-1*H*-пиразола, что можно объяснить влиянием адамантового радикала. Структура восстановленных веществ подтверждена данными хромато-масс-спектрометрии.

АНАЛИЗ РАБОТЫ СИСТЕМЫ ОТВОДА ТЕПЛА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

Ледяев А.А. ВТМ-521
Научный руководитель - Тишин О.А.

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:

$$\eta = \frac{C_n - C_{пот} - C_{пер} - C_{обор}}{C_{мен}}$$

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; $C_{пмен}$ 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.- 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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЛИТЬЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ СИСТЕМЫ НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ

Дьяконов К.С. ВТМ-421

Научный руководитель - Володин Д.С.

Лабораторная установка представляет собой машину для литья под низким давлением, состоящую из рабочих баков, дозирующих насосов, смесительной головки, системы терморегулирования, контрольно-управляющей аппаратуры. В качестве компонентов полиуретановой системы используются полиол и изоцианат.

Процесс смешения уретановых композиций в головках низкого давления осуществляется путем турбулентной диффузии, реализуемой в тангенциальном потоке реагентов в зазоре между стенкой смесительной камеры и вращающейся мешалкой при определенном сочетании геометрических факторов, свойств среды и интенсивности механического воздействия. В данной смесительной головке используется червячно-цилиндрическая мешалка с продольными канавками. Смешение непрерывное, скорость мешалки 3000 об/мин.

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.

Основной задачей являлось создание лабораторной установки для исследования процессов литья двухкомпонентных систем и получение данных о влиянии давления на жидкость до насосов, на расход жидкости при разных скоростях вращения насосов.

Машина была апробирована на жидкостях с вязкостями от 65 до 70000 мПа*с. Для обоих компонентов получены зависимости расхода от скорости вращения валов насосов при различных давлениях. Как и ожидалось, при атмосферном давлении компонент Б, в следствии высокой вязкости и тиксотропии, не подавался к насосу под собственным весом. Компонент А (с низкой вязкостью) достаточно стабильно транспортировался насосом. При давлении 4 атм. удалось получить стабильные расходные характеристики в диапазоне вращения насосов 150...1200 об/мин.

Зависимости расходов при увеличении оборотов имеют характер возрастающей линейной функции. Полученные графики в исследованном диапазоне аппроксимированы линейным законом с различными коэффициентами. Зависимости для компонента А при

различных давлениях не параллельны и имеют слабо расходящийся характер. Как видно из графиков, при увеличении давления с 1 до 4 атм. увеличение расхода при одинаковых частотах вращения происходит в 1,5...2,5 раза.

На режимах работы насосов 472 г/мин (частота привода 30 Гц) для компонента Б и 118 г/мин (частота - 5,6 Гц) для компонента А были получены образцы уплотнителя. Образцы имеют стабильные характеристики: отношение ширины к высоте 2, твердость 4 Шор А, цвет черный.

Последующие цели включают исследование затрат мощности и расходных характеристик при низких оборотах в диапазоне 10...200 об/мин, для чего машина модернизируется.

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННОЙ СОЛИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКОВ

*Лагутин П. А. (ВТПЭ-5), Боброва И.И. (аспирант кафедры ВТПЭ)
Научные руководители Пучков А.Ф., Каблов В.Ф.*

Известно, что применение комплексных лактам содержащих соединений находит применение при производстве некоторых РТИ. Это направление считается актуальным, так как полученные комплексные соединения оказывают дополнительное влияние на свойства резиновых смесей и вулканизатов.

Целью работы является синтез смешанной соли, которая может оказать влияние на скорость вулканизации, физико-механические и динамические показатели вулканизатов.

Ранее была получена комплексная соль, содержащая в своём составе оксид цинка, ϵ -капролактам и стеариновую кислоту. Данная комплексная соль была апробирована, и результаты испытаний были опубликованы в сборнике тезисов XII научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава. С целью повышения активирующего влияния оксида цинка была получена смешанная комплексная соль.

Реакцию между ϵ -капролактамом, оксидом цинка, стеариновой и салициловой кислотами проводили при температуре 125 °С в течение 1,5 часа.

С целью определения кинетических свойств резиновых смесей и физико-механических показателей вулканизатов были приготовлены резиновые смеси: контрольная, содержащая в своём составе стеариновую кислоту, опытные, содержащие полученную ранее комплексную соль (диспрактол Zn 125) и смешанную соль (диспрактол Zn (С-К)).

Для вулканизатов на основе СКИ-3 с использованием смешанной соли характерно некоторое повышение прочностных свойств.

Смешанная соль обеспечивает меньшую вязкость резиновых смесей. Также в отличие от смесей, содержащих комплексную соль, смешанная соль придаёт вулканизатам меньшую скорость вулканизации, что вероятно связано с её кислым характером. Смешанная соль обеспечивает меньшее время начала подвулканизации, чем это характерно для смесей с комплексной солью.

Были приготовлены протекторные резиновые смеси, которые использовались для оценки динамических показателей вулканизатов: контрольные, одна из которых содержит в своём составе стеариновую кислоту, другая – олеиновую; опытная,- содержащая смешанную соль.

Особенно заметно влияние смешанной соли на усталостную выносливость и сопротивление раздиру.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

Во-первых, можно предположить, что смешанная соль способствует образованию сульфидирующего комплекса с ещё меньшей энергией активации, что способствует, в свою очередь, образованию более регулярной пространственной структуры.

Во-вторых, это отражается на некотором повышении упругопрочностных показателей, увеличении сопротивления раздиру и динамической выносливости.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С ДИСУЛЬФИДАМИ

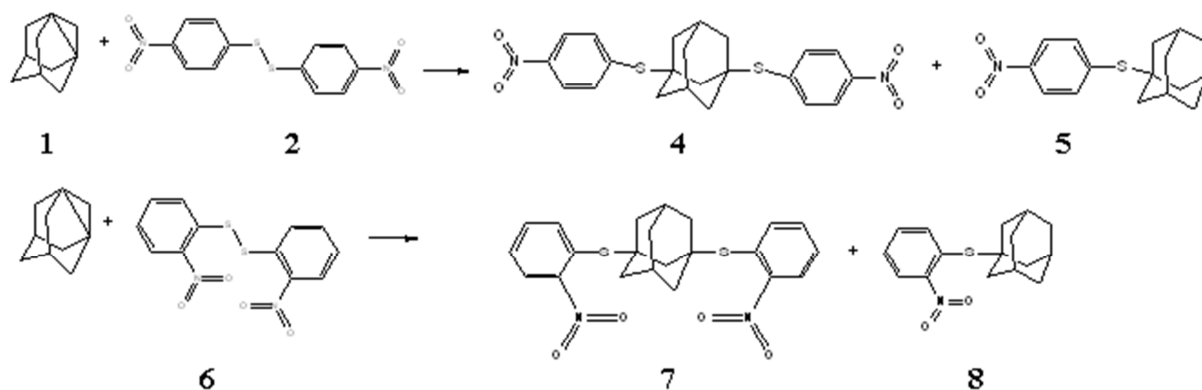
Митченко А., студент гр. ВХТ-401

Научные руководители - Бутов Г.М., Иванкина О.М.

Серосодержащие производные адамантана могут представлять значительный интерес как в фармакологии в качестве биологически активных веществ, так и в технике, например в качестве многофункциональных присадок. Ранее проведенные исследования взаимодействия 1,3-ДГА с некоторыми ароматическими дисульфидами, показали, что реакции основаны на свойствах ДГА расщеплять эти дисульфиды по связи S-S. При этом наблюдается стопроцентная селективность в направлении образования продукта внедрения по S-S связи. Данные реакции проводили при температуре 100 – 110°C, в течение 2 часов. Выходы целевых продуктов: 50 – 52% [1].

Также ДГА взаимодействует с тетраалкилтиурамдисульфидами с образованием смеси моно- и дизамещенных продуктов. Температура реакции 80°C, растворитель – бензол, продолжительность синтеза 2 – 2,5 часа [2].

Нами было изучено взаимодействие ДГА (1) с бис(4-нитрофенил)дисульфидом (2) и бис(2-нитрофенил)дисульфидом (6). Исходные вещества растворяли в бензоле. Затем растворитель отгоняли и массу выдерживали при 100-110°C 2 часа. Методом хромато-масс-спектрометрии было установлено, что продукты реакции содержат смесь ди- и монозамещенных производных адамантана, с преимущественным содержанием продуктов 1,3-присоединения. Выход 65%. Данные превращения можно описать следующей схемой:



Наличие смеси моно- и дизамещенных продуктов позволяет предположить радикальный механизм реакции. На рис. 1,2 представлена хроматограммы реакционной смеси, на рис.3,4 - масс-спектры продуктов (4) и (7).

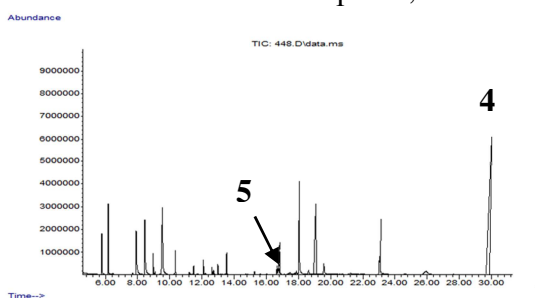


Рис.1 Хроматограмма реакционной массы взаимодействия 1,3-ДГА с бис(4-нитрофенил)дисульфидом (2)

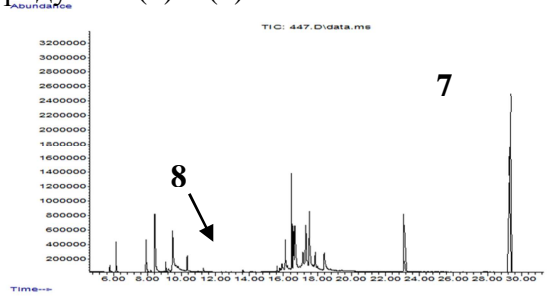


Рис.2 Хроматограмма реакционной массы взаимодействия 1,3-ДГА с бис(2-нитрофенил)дисульфидом (6)

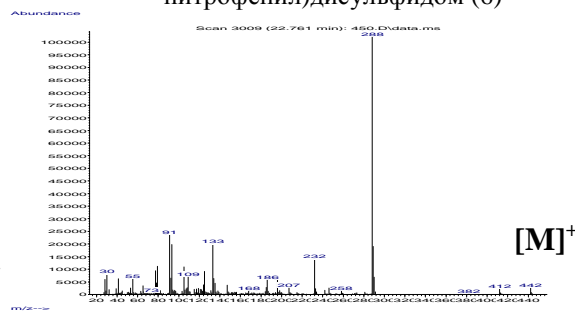
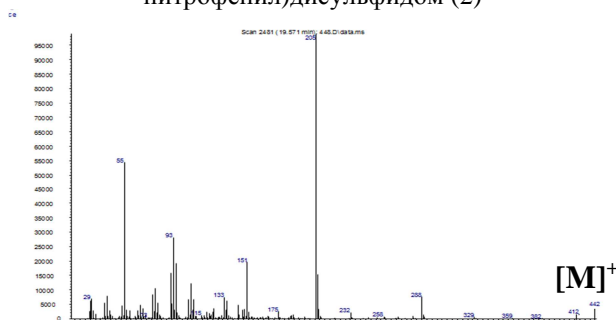


Рис.3 Масс-спектр 1,3-бис(4-нитрофенил)тиоадамантина (4)

Рис.4 Масс-спектр 1,3-бис(2-нитрофенил)тиоадамантина (7)

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что взаимодействие ДГА с бис(4-нитрофенил)дисульфидом (2) и бис(2-нитрофенил)дисульфидом (6) протекает с образованием моно- и дизамещенные производных адамантана в одну стадию с достаточно высоким выходом.

Литература:

1. Реакции 1,3-дегидроадамантина с некоторыми ароматическими дисульфидами / Бутов Г. М., Иванкина О. М., Иванов В. А., Мохов В. М., Зык Н. В. // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82, вып. 6. – С. 1049 – 1050.
2. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантина с тетраалкилтиоурамдисульфидами /Иванкина О.М., Бутов Г.М., Питушкин Д.А.// Материалы 4-й Международной научной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Научный потенциал студенчества в XXI в» - г. Ставрополь: СевКавГТУ.- 2010- С.88.

О СВОЙСТВАХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, НАПОЛНЕННЫХ РОСИЛОМ-175

Пучков А.Ф., Каблов В.Ф., Черняк Е.В., Латин С.В.

Волжский политехнический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Волгоградский государственный технический университет»

Известно, что применение тонкодисперсных кремнезёмов для усиления каучуков требует использования бифункциональных силанов (БС). Отмечается, что в отсутствие БС или других органических соединений трудно добиться высокой степени диспергирования кремнезёма в каучуке, и, прежде всего, из-за его каучукофобности.

Представляло интерес исследовать систему, в каучуке которой модифицированный кремнезем хорошо диспергирован, но при вулканизации его частицы оказываются несвязанными химическими связями с макромолекулами каучука. Модификация кремнезема осуществлялась бинарным сплавом ϵ -капролактама с салициловой кислотой (лактолом).

Отсутствие хемосорбционных явлений при смешении каучука с модифицированным росилом-175, которые в случае технического углерода (ТУ) проявляются в образовании углерод-каучукового геля, иллюстрируются данными экстрагирования бинарных композиций.

Отсутствие усиливающего действия как модифицированного, так и не модифицированного кремнезема иллюстрируют зависимости напряжения (σ) от деформации (ϵ).

В комплексе физико-механических показателей резиновых смесей и их вулканизатов, прежде всего, обращает внимание существенное снижение вязкости смеси с модифицированным кремнеземом, по сравнению со смесью с немодифицированным кремнеземом, и незначительное – со смесью, наполненной ТУ.

Подвергая эти же образцы абразивному износу, можно в полной мере оценить результативность высокого уровня диспергирования кремнезема в каучуке. Судя по значениям показателей истираемости, износ резин с модифицированным кремнеземом практически на 40% меньше износа резин с техническим углеродом и на 70% – резин с кремнеземом, не подвергнутым модификации.

Применение модифицированного кремнезема в производственных резинах как, например, в высокомодульном протекторе, необходимо проводить в комбинации с ТУ. При этом, как показывают опыты, достигнутые преимущества в обеспечении меньшего износа остаются и составляют порядка 15-20 %.

Таким образом, основной вывод, касающийся сути проведенной работы - это возможность уменьшения абразивного износа резин при использовании кремнезема марки росил-175, модифицированного лактолом.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА И ВИНИЛАЦЕТАТА

*О.В. Стеценко (ВХТ-401), Е.А. Первалова
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ*

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.

При использовании метода привитой полимеризации у 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.

Привитые сополимеры [1,2] позволяют решить некоторые экологические проблемы, связанные с загрязнением воздушного и водного бассейнов газовыми выбросами и продуктами, содержащимися в сточных водах предприятий. Поэтому применение привитой полимеризации для модифицирования материалов продолжает оставаться актуальным, как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Целью данной работы является изучение реакции привитой полимеризации поликапроамида и винилацетата, для получения материала, обладающего хемосорбционной активностью по отношению к катионам металлов. Инициирование модифицированного волокна проводили с помощью окислительно-восстановительной системы (ОВР), состоящей из Cu^{2+} и H_2O_2 . Активирование и рост привитой цепи осуществляется по углеродному атому, находящемуся в α – положении к группе NH амидной связи в ПКА.

Сорбционная способность модифицированного волокна зависит от количества привитого сополимера. Поэтому были изучены основные закономерности процесса, которые оказывают влияние на выход ПСП. В реакциях привитой полимеризации - это концентрация компонентов иницирующей системы, прививаемого мономера; температура и продолжительность стадий инициирования и непосредственно прививки.

Выбранные условия позволили получить волокно с содержанием привитого в привитых цепях до 20 - 25 % винилацетата от массы исходного волокна и исключить протекание нежелательной побочной реакции гомополимеризации мономера. Статическая обменная емкость (СОЕ) ПСП по отношению к катионам составляет 2,8-3,0 мг-экв·г⁻¹.

Проведенные исследования реакции привитой полимеризации поликапроамида и винилацетата показали, что применение данного метода модификации ПКА позволяет получить ПСП, обладающие хемосорбционными свойствами.

Литература.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С НЕКОТОРЫМИ АЛЬФА-АМИНОКИСЛОТАМИ

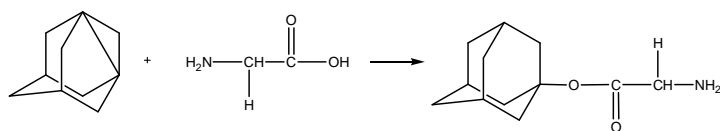
ВХТ-401 Бардина Е.И., Евлашина Д.А.

Научные руководители – Бурмистров В.В., Дьяконов С.В., Зубович Е.А., Бутов Г.М.

В современной химии одной из актуальных проблем является синтез биологически активных производных адамантана, нашедших широкое практическое применение в качестве высокоэффективных лекарственных препаратов (мемантин, бромантан, кемантан, ремантадин и др.), которые используются при лечении онкологических больных, ВИЧ-инфицированных и т.д.

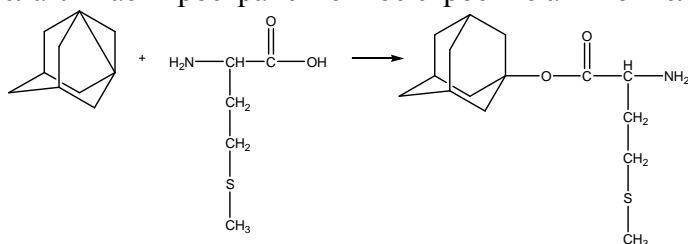
Однако синтез многих производных адамантана традиционными способами зачастую сложен и многостадийен. Перспективными исходными веществами для получения ряда производных адамантана могут стать 1,3-дегидроадамantan (тетрацикло [3.3.1.1.3,7.0.1,3]декан, 1,3-ДГА) и его замещенные гомологи.

Адамантильные производные аминокислот интересны для исследования, так как эти соединения могут обладать выраженной фармакологической активностью при хорошей проницаемости через биологические мембраны. Адамантильный фрагмент имеет жесткое, пространственно определенное строение и способен адсорбироваться на клеточных мембранах. При его введении в структуру соединений увеличивается способность последних проникать через клеточные мембраны и накапливаться в определенных органах и тканях.



Реакция 1,3-ДГА с глицином проводилась в бензоле в течение 4 часов, при температуре 75-80 °С. Выбор растворителя обусловлен его характеристиками (полярный апротонный). Однако выделение продукта затруднено, т.к. он растворяется в бензоле.

Реакция 1,3-ДГА с метионином проводилась в тетрагидрофуране в течение 8 часов при температуре 66 °С. Реакция 1,3-ДГА с глицином протекала в 2 раза быстрее, чем с метионином, что обуславливает пространственное строение аминокислот.



Литература

1. Синтез и противовирусная активность новых производных адамантанового ряда / И.К. Моисеев [и др.] // Химико-фармацевтический журнал, - 2011.- № 10.-С.9-13.
2. Балакин, К.В. Синтез органических соединений с прогнозируемыми свойствами: дис. докт. хим. наук: 02.00.03 / Балакин Константин Валерьевич. -Иваново, 2005.- 245 с.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С 2,4,5-ТРИБРОМИМИДАЗОЛОМ

ВХТ-401 Писарев Н.В.

Научные руководители — Панюшкина О. А., Бутов Г.М.

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

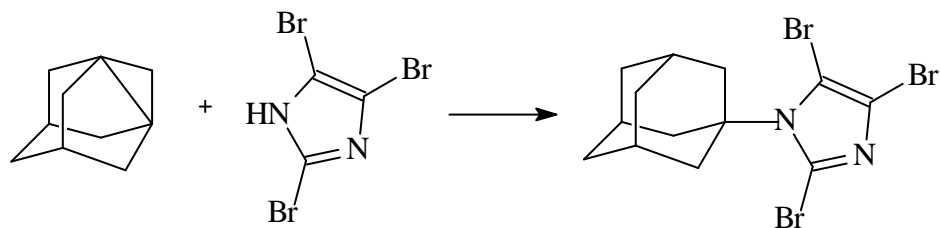
Известен способ получения N-адамантилсодержащих азолов взаимодействием 1-бромадамантана с гетероциклами в присутствии кислот Льюиса. Выход адамантилсодержащих азолов составляет 45-75% [1]. В другом способе получения адамантилсодержащих азолов в качестве адамантилирующего агента используется адамантанол в среде 85%-ой серной кислоты. Выходы адамант-1-илсодержащих азолов не превышали 33% [2]. В этих условиях в реакцию адамантилирования не вступают имидазолы. Адамантилсодержащие имидазолы с выходом 50% получают используя в качестве кислотной системы смесь фосфорной и уксусной кислот [3].

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

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

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

Целью данной работы является изучение взаимодействия 1,3 – дегидроадамантаном с 2,4,5-трибромимидазолом без катализатора.



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

Литература

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ

Ковзова Е.А., Ачкасова М.В.,

Чеснокова Н.В., Кейбал Н.А., Крекалева Т.В.

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. 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 .

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. 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.

В результате взаимодействия кремнеземов (БС-100, А-175) 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 сажей 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 модифицированных кремнезёмов приводит к повышению адгезионной прочности при равномерном отрыве от 30 до 50 %. Таким образом, модифицированные кремнезёмы оказывают промотирующее действие на клеевые составы на основе эпоксидных смол.

МОДИФИКАЦИЯ ХЛОРИРОВАННОГО НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ¹

*Брага К.И., Провоторова Д.А., Кейбал Н.А., Зорина Г.И.
Волжский политехнический институт (филиал)*

*ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»,
Волжский, Россия, www.volpi.ru*

На сегодняшний день 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. Воздействие плазмы на поверхность полимера позволяет изменять, в основном, его контактные свойства (смачиваемость, адгезия, проницаемость, биосовместимость и т.п.).

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. Модифицирование в тлеющем разряде постоянного тока проводили на вакуумной плазмохимической установке.

Свойства поверхности характеризовали величинами краевых углов смачивания (Θ) 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, используя величины Θ , полученные экспериментально. Результаты, полученные в ходе исследования, показывают, что поверхность пленок исходного каучука является гидрофобной, а

¹ 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".

озонирование позволяет получить значения $\Theta_{\text{вода}}$, характерные для границы гидрофильности. 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. 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. Изучение структуры поверхности было проведено методом Фурье-ИК-спектроскопии.

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.

ОЗОНОЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ РЕЗИН С УЛУЧШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

*Горбань О.В. студент, Н.А. Кейбал профессор,
В.Ф. Каблов профессор, С.В. Бондаренко доцент*

Волжский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», Волгоград, Россия, 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.

РАЗРАБОТКА КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ С УЛУЧШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Красильникова Ю.В., студент, Н.А. Кейбал профессор,

В.Ф. Каблов профессор, С.В. Бондаренко доцент

Волжский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», Волгоград, Россия, www.volpi.ru

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 полиэтиленполиамина (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 фосфорборсодержащими соединениями приводит к улучшению адгезионных свойств указанных клеевых композиций.

ПОЛИЭФИРНЫЕ НИТИ С УЛУЧШЕННЫМИ СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМ

*Т.А. Гринькова студент, Н.А. Кейбал проф., И.Я. Шиповский проф.,
С.Н. Бондаренко доц., О.В. Головешкина асп.
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ, г.Волжский,
www.volpi.ru*

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.

Придание гидрофильности и сорбционных свойств полиэфирным нитям позволит расширить области их применения.

Для решения поставленной задачи были разработаны пропиточные составы на основе фосфорборсодержащего метакрилата (ФБМ), акриламида 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 150⁰С.

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

По результатам проведенных исследований установлено, что обработка полиэфирных нитей данными составами обеспечивает увеличение сорбционной ёмкости с ростом времени сорбции с 1 до 6 суток при оценке степени извлечения ионов никеля и меди от 2,20 до 90 мл/г.

Было выявлено, что применение разработанных пропиточных составов приводит к росту гидрофильности модифицированных полиэфирных нитей. При этом улучшаются водопоглощение и гигроскопичность, в результате чего уменьшается электризуемость.

Также установлено, что обработка разработанными пропиточными составами приводит 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 сорбционной емкостью, водопоглощением, гигроскопичностью, огнестойкостью, улучшенными физико-механическими показателями, что расширит спектр их применения.

РАЗРАБОТКА ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ РЕЗИН С УЛУЧШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

*А.В. Савченко студент, Н.А. Кейбал профессор,
В.Ф. Каблов профессор, С.В. Бондаренко доцент
Волжский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО «Волгоградский
государственный технический университет», Волжский, Россия, www.volpi.ru*

В связи с широким применением резиновых изделий для изоляции электрокабелей, покрытия полов, изготовления рукавов и для других целей, возникла необходимость создания трудно воспламеняющихся или полностью негорючих резин.

Для придания резиновым смесям огнестойкости вводят специальные вещества, выделяющие негорючие газы, которые препятствуют горению или легко расплавляются с

образованием покрытия, препятствующего распространению горения, среди которых наиболее эффективными считаются фосфорсодержащие антипирены.

Однако, недостатком большинства антипиряющих 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 составов для покрытий использовали 15 %-ные растворы хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) в толуоле, содержащие различные фосфорборсодержащие модифицирующие добавки.

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

Выявлено, что наибольший вклад в повышении адгезионных свойств покрытий вносят фосфорборсодержащие добавки - ФЭДА и ФБЭ.

Установлено, что наиболее эффективные содержания модификаторов, способствующие максимальному увеличению адгезии покрытий на основе ХСПЭ к резинам составляют 0,5-2 % от массы композиции, что приводит к росту адгезионной прочности в среднем на 10-20 %.

В рамках работы были представлены исследования покрытий, на основе ХСПЭ содержащих добавки типа ФЭДА, ФБЭ, ФБО в количестве 0,5-2 %, на огнезащитные свойства. Исследования проводились по разработанной методике путем воздействия на защитную пленку открытого огня. Наибольший вклад в огнезащиту пленок вносит модифицирующая добавка типа ФБО в количестве 2 %. При вынесении защитной пленки из открытого огня она мгновенно затухает.

В ходе исследований, также было изучено влияние содержания модифицирующих добавок на водопоглощение покрытий на основе ХСПЭ. Установлено, что наибольшее водопоглощение - 33 % наблюдается у пленок на основе ХСПЭ с добавлением модификаторов ФБО и ФБЭ в количестве 2%.

Оценка динамической выносливости показала, что модифицированные покрытия сохраняют свою целостность на образце резины и не отслаиваются от подложки до полного разрушения образца.

В ходе испытаний пленок на основе ХСПЭ, с добавлением различного количества фосфорборсодержащих модификаторов, было выявлено в результате процесса пиролиза, что при увеличении температуры до 500° С, наибольший вклад в термостойкость пленок вносят модифицирующие добавки типа ФЭДА.

Таким образом, разработанные огнезащитные покрытия на основе ХСПЭ могут применяться для повышения огнестойкости резинотехнических изделий.

РАЗРАБОТКА ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРВИНИЛОВОЙ СМОЛЫ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ²

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

Все более широкое применение в различных областях промышленности находят стеклопластики. Основным преимуществом стеклопластиков является повышенная

² 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".

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.

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 закоксованный расплав негорючих веществ (минеральный остаток).

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

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. 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.

С целью улучшения параметров вспучивания, прочности кокса было изучено влияние наполнителя – терморасширяющегося (вспучивающегося) графита на коксообразование и эффективность огнезащиты.

Было подобрано оптимальное содержание графита, которое бы не ухудшало адгезионных показателей покрытия и позволило получать плотный и прочный кокс.

Установлено, что небольшое содержание графита порядка 0,1 - 0,5 % позволяет увеличить кратность вспучивания с 6 до 10 раз и получить прочный кокс, при этом сохранив оптимальные значения физико-механических свойств покрытия.

Несомненным преимуществом использования ФЭДА является и тот факт, что он не вымывается из покрытия под действием на него воды. Покрытие имеет высокую водостойкость, атмосферостойкость. Оно не горит, а увеличение коксового остатка при пиролизе модифицированных композиций по сравнению с исходной говорит о большой способности к коксообразованию.

ОГНЕСТОЙКИЕ ВОДОСОДЕРЖАЩИЕ ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ

*Степанова А.Г., Каблов В.Ф., Живаев А.А., Кейбал Н.А., Крекалева Т.В.
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ, г. Волжский, Россия, www.volpi.ru*

Эпоксидные смолы и композиции на их основе занимают ведущее место среди массы разнообразных полимерных материалов. Полимерные композиты на основе эпоксидных олигомеров находят широкое применение в качестве основы клеев, лакокрасочных покрытий, компаундов, связующих армированных пластиков. Известно создание конструкционных материалов, противодействующих возгоранию, в которых используются огнегасящие агенты в микрокапсулированном виде.

Создание водосодержащих полимерных материалов является актуальной задачей для многих отраслей применения – от медицины до герметизирующих и огнетеплозащитных полимерных материалов. Известны огнезащитные полимерные композиции с микрокапсулированными огнегасящими жидкостями (галоген-фосфорсодержащими, водой и др.). Наиболее изучено сопротивление таких материалов воздействию пламени. Менее исследован процесс прогрева водосодержащих полимеров в процессе горения при различных режимах. Необходимо отметить, что при воздействии пламени происходят различные физико-химические процессы по всей толщине материала. При этом резко меняется структура материала в разных зонах нагрева. В отличие от металлов и керамических материалов в полимерах происходят процессы пиролиза, коксообразования, горения газов пиролиза в поверхностных слоях, вспучивание и порообразование.

Цель работы заключалась в разработке эпоксидных композиций содержащих гидрофильный наполнитель с целью повышения огнестойкости.

В качестве гидрофильного наполнителя был использован – сшитый полиакриламид. В воде и водных растворах сшитый полиакриламид набухает и образует полимерный гель.

Водосодержащие эпоксидные композиции получали на основе эпоксидной смолы путем последовательного смешения компонентов: эпоксидной смолы ЭД-20, набухших в воде гранул сшитого полиакриламида, отвердителя – полиэтиленполиамина.

С целью определения эффективности разработанных огнестойких композитов проведены испытания путем воздействия на образец источника открытого огня, используя универсальную газовую горелку Бунзена. Нарушение целостности исходного образца происходит на 15 секунде, а водосодержащий образец сохраняет целостность до 50 секунд, а так же при удалении пламени происходит самозатухание образца в течение 2-3 с. При горении наблюдается искрообразование, что, по-видимому, связано с впрыском воды в зону горения. Замедление горения осуществляется за счет поглощения значительного количества тепла, обусловленного высокой теплоемкостью и высокой теплотой парообразования воды. Была определена скорость распространения пламени по поверхности исходных и водосодержащих эпоксидных композиций. Скорость распространения пламени уменьшается с увеличением содержания наполнителя.

Таким образом, в данной работе разработаны и исследованы свойства водосодержащих эпоксидных композитов и показана возможность применения гидрофильного наполнителя в качестве добавки, повышающей огнестойкость отвержденных эпоксидных композиций на основе смолы ЭД-20.

ГИДРИРОВАНИЕ N-НИТРОФЕНОЛА НА 1% РТ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИДЫ РЗЭ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

Калинова К.А., Осипова Е.С.

*Научные руководители - Курунина Г.М., Зорина Г.И., Бутов Г.М.
Волжский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ*

Целью работы было изучение кинетических характеристик реакции гидрирования *p*-нитрофенола на 1%Pt/ОРЗЭ катализаторах. Так как *p*-нитрофенол практически не растворяется в воде, то провести процесс его гидрирования в водной среде представилось невозможным. Найдено, что лучшим растворителем *p*-нитрофенола из всех изученных является этанол [1]. Для изучения реакции в качестве среды гидрирования был выбран этиловый спирт. Катализаторы готовили методом нанесения активной фазы (платины) на носитель – оксиды РЗЭ цериевой группы, в качестве катализатора сравнения использовали платину, нанесенную на Al₂O₃.

Изучение кинетической зависимости реакции гидрирования *p*-нитрофенола проводили на установке, позволяющей измерять объем водорода, пошедший на гидрирование [2]. О полноте процесса гидрирования судили по объему поглощенного водорода.

Для расчета кинетических параметров реакции был использован интегральный метод, в частности, метод подстановки. Результаты расчетов представлены в табл.1.

Таблица 1- Расчет константы скорости реакции гидрирования *p*-нитрофенола

Время, мин	V(H ₂), мл	n · 10 ³ , моль	m, г	X	k ₁ , мин ⁻¹	k ₂ , мин ⁻¹	k ₀ , мин ⁻¹
1	9,0	0,402	0,0186	0,0931	0,0977	0,1026	0,1810
5	37,4	1,670	0,0774	0,3868	0,0978	0,1262	0,0245
10	61,0	2,720	0,1262	0,6309	0,0997	1,1709	0,0074
20	85,1	3,800	0,1760	0,8801	0,1061	0,3671	0,0012
30	95,2	4,250	0,1969	0,9846	0,1391	2,1288	0,0001
$k_{cp} = 0,0981 \text{ мин}^{-1}$							

Анализируя таблицу можно сделать вывод, что реакция протекает по уравнению первого порядка.

На рисунке представлена кинетическая зависимость в координатах «степень превращения – время», для процессов гидрирования *p*-нитрофенола на 1% Pt катализаторах, нанесенных на оксиды РЗЭ и Al.

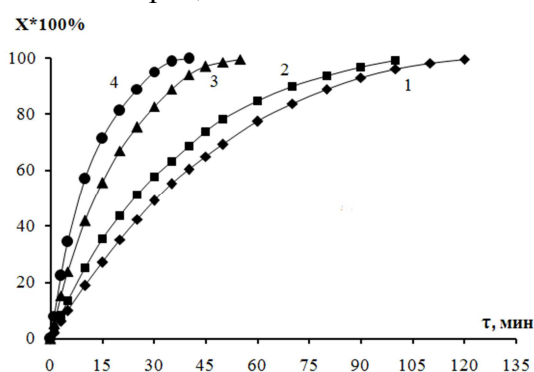


Рисунок - Зависимость степени превращения от времени при гидрировании *p*-нитрофенола на 1% Pt катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов:

- 1 – Al₂O₃; 2 – Ce₂O₃;
- 3 – Nd₂O₃; 4 – Eu₂O₃.

Из рисунка видно, что зависимость носит прямолинейный характер до ~70-80% превращения *p*-нитрофенола в *p*-аминофенол, что свидетельствует о том, что реакция протекает по кинетическому уравнению первого порядка. На основании проведенной работы были сделаны следующие выводы: В результате кинетических исследований реакции гидрирования *p*-нитрофенола установлено, что процесс протекает в кинетической области; гидрирования *p*-нитрофенола протекает селективно; рассчитаны константы скорости гидрирования *p*-нитрофенола; установлен первый по *p*-нитрофенолу

Литература

1. Калинова К. А., Осипова Е. С., Бутов Г.М., Зорина Г.И., Курунина Г. М. Гидрирование п-нитрофенола на платиновых катализаторах, нанесенных на оксиды Gd, Sm и Al // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований №1, 2013- С.180.
2. Бутов Г. М., Зорина Г.И., Курунина Г.М. Жидкофазное гидрирование бензальдегида на 1% платиновых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов // Ж. Хим. пром. сегодня .- № 2, 2009. с.3-6.

КВАЗИПЛОСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ТЕЧЕНИЯ В РЕЗИНОСМЕСИТЕЛЕ

Суковицын Н.П. ВТМ-421

Научный руководитель - Шаповалов В.М.

В общем случае, течение материала в смесительной камере трёхмерно. Проиригнорируем продольный характер движения материала и будем течение рассматривать как плоское. Кроме того, ротор в окрестности гребня имеет довольно сложную геометрию. Будем рассматривать поверхность ротора в окрестности стенки камеры как наклонную плоскость. Далее, область течения (клин) достаточно тонкий, поэтому пренебрегаем кривизной канала, считая стенку камеры плоской. Перемешиваемая среда является неньютоновской жидкостью, однако в целях упрощения задачи будем считать её ньютоновской (вязкой) жидкостью. А неньютоновость учтем введением эффективной вязкости. Используем для течения квазиплоское приближение, согласно которому давление изменяется по длине канала, но однородно по его высоте. Поле скоростей, при этом, двумерно.

Цель настоящей работы выяснить влияние параметров течения на интегральные характеристики: потребляемую мощность, распорное усилие, крутящий момент, распределение давления по длине зазора.

Составлены уравнения квазиплоского течения ньютоновской жидкости. Кривизной поверхности стенки пренебрегаем. Течение вызывается не перепадом давления, а относительным движением стенок жидкостного канала. Одной из стенок является стенка смесительной камеры, а другой – поверхность ротора.

Найдено распределение давления в зазоре, поле скоростей, а также интегральные характеристики течения: распорное усилие, крутящий момент, потребляемая мощность. Проведён численный анализ математической модели. Получены графики зависимости для максимального давления, и интегральных параметров. Предложена методика расчёта резиносмесителя.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВИБРОДИАГНОСТИКИ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ОБОРУДОВАНИЯ

Лукашевич Д.Н. – Студент группы ВТМ-421

Научный руководитель – Лапина С.В.

Отечественный и зарубежный опыт показывает, что внедрение средств диагностирования является одним из важнейших факторов повышения экономической эффективности использования оборудования в промышленности. Назначение диагностики — выявление и предупреждение отказов и неисправностей, поддержание эксплуатационных показателей в установленных пределах, прогнозирование состояния в целях полного использования доремонтного и межремонтного ресурса.

Практически мгновенная реакция вибросигнала на изменение состояния оборудования является незаменимым качеством в аварийных ситуациях, когда определяющим фактором является скорость постановки диагноза и принятия решения.

Традиционный планово–предупредительный метод обслуживания и ремонта оборудования не обеспечивает эффективное поддержание оборудования в исправном состоянии в период эксплуатации. Основным принципом технического обслуживания ремонта, основанном на техническом диагностировании, является принцип предупреждения отказов в работе оборудования при условии обеспечения максимально возможной его наработки. Развитие дефекта в работающей машине с вращающимися частями определяется методами виброакустической диагностики. Работы по проведению вибромониторинга оборудования, позволяют отслеживать широкий спектр механических (дефекты деталей и узлов агрегатов) электрических (дефекты электрических узлов и деталей двигателей), аэродинамических и гидравлических (кавитация) дефектов диагностируемого оборудования, в процессе эксплуатации, а также выявлять дефекты при проведении ремонтных работ.

ВЫБОР КОНТАКТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МТБЭ

*Суганов Г.Г. – студент группы ВТМ-421
Научный руководитель – Лапина С.В.*

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.

Синтез МТБЭ осуществляется в присутствии высокоактивного макропористого сульфокатионита по обратимой реакции.

Для реализации поставленной задачи разработана математическая модель базирующаяся на уравнениях материального и теплового баланса. В ходе исследования математической модели проводился сравнительный анализ контактных устройств с целью определения оптимального. При рабочих параметрах проводился расчет оптимального флегмового числа. Определялись оптимальные габаритные размеры аппарата

Параметры сравнения	Данные производства	Результаты расчета
Диаметр аппарата	2,2 м	2 м
Высота аппарата	40 м	10,2 м
Гидравлическое сопротивление	62000 Па	6200 Па
Тип контактного устройства	клапанная	колпачковая

ПРИМЕНЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННОГО ПОКРЫТИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Максимов Я.А. – ВТМ-421

Научный руководитель – Лапина С.В.

Актуальность темы исследования состоит в том, что коррозия металлических сооружений наносит большой материальный и экономический ущерб. Она приводит к преждевременному износу агрегатов, установок, линейной части трубопроводов, сокращает межремонтные сроки оборудования, вызывает дополнительные потери транспортируемого продукта.

Термин коррозия происходит от латинского слова *corrodere*, что означает разъедать, разрушать.

Для защиты оборудования и строительных конструкций от коррозии в отечественной и зарубежной противокоррозионной технике применяется большой ассортимент различных химически стойких материалов – листовые и пленочные полимерные материалы, бипластмассы, стеклопластики, углеграфитовые, керамические и другие неметаллические химически стойкие материалы. Особое место среди этих материалов занимает полиэтилен. Он инертен во многих кислотах, щелочах и растворителях, теплостоек до температуры + 700 0С и так далее. Долговечность и безаварийность работы трубопроводов напрямую зависит от эффективности их противокоррозионной защиты. Для того, чтобы защитное покрытие эффективно выполняло свои функции, оно должно удовлетворять целому ряду требований, основными из которых являются: низкая влажностепроницаемость, высокие механические характеристики, высокая и стабильная во времени адгезия покрытия к стали, стойкость к катодному отслаиванию, хорошие диэлектрические характеристики, устойчивость покрытия к УФ и тепловому старению.

ИССЛЕДОВАНИЯ РАБОТЫ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ ЛИНИИ ДИСТИЛЛЯЦИИ СЕРОУГЛЕРОДА

Сердюк Е.А. – студент группы ВТМ-521

Научный руководитель – Лапина С.В.

В данной работе исследована ректификационная колонна линии дистилляции сероуглерода производительностью 10т/ч с усовершенствованием массообменных устройств.

В ходе работы проведен технологический и прочностной расчет с использованием математического пакета программ. При обслуживании ректификационной колонны значительное время затрачивается на чистку и ремонт контактных устройств, а также на монтаж и демонтаж тарелок, что в свою очередь связано со значительной массой конструкции. Для уменьшения времени на восстановительные работы, монтаж и демонтаж контактных устройств была выполнена модернизация массообменных устройств.

В рамках модернизации была произведена замена материала для колпачков в тарелки колонны со стали ВМСтЗсп ГОСТ 1050-74 на Фторопласт-4.

Применение фторопласта-4 способствует уменьшению коррозионных отложений на контактных устройствах, уменьшению веса и увеличению срока службы.

В соответствии с произведенными расчетами был сделан вывод.

Разработка и внедрение технических решений позволит получить следующие результаты:

1. Капитальные затраты на осуществление проекта: $K_2 = 1214199,94$ руб.
2. Годовой экономический эффект: $\Delta_{\Gamma} = 394800$ руб.
3. Рентабельность инвестиций: $R_{K_2} = 32,5\%$.
4. Срок окупаемости инвестиций: $T_{ок}^n = 3,1$ лет.

РАСЧЁТ НАПРЯЖЁННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ РЕЗИНОСМЕСИТЕЛЯ

*Карнюхина Е.В. ВТМ-521, Газарян В.А., Сычев О.В. ВТМ-421
Научный руководитель – Харитонов В.Н.*

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

Цели работы: Расчёт напряжённно-деформированного состояния элементов резиносмесителя с использованием САПР и определение возможности модернизации его элементов.

Принцип работы резиносмесителя периодического действия заключается в следующем. Исходные компоненты загружаются в смесительную камеру: жидкие компоненты — через патрубок в горловине, технический углерод — через другой патрубок в этой же горловине, все остальные компоненты— через загрузочную воронку. В загрузочной воронке на горизонтальной оси установлена дверца с пневматическим приводом. После загрузки компонентов дверца занимает вертикальное положение и предотвращает вынос пылящихся веществ наружу. Часть из них отсасывается через вентиляционный патрубок. Вращающимися навстречу друг другу роторами 7 компоненты смеси вовлекаются в сложное движение и подвергаются деформациям сжатия, растяжения и сдвига. Доминирующими являются деформации сдвига и сжатия. Этому способствует сама конструкция роторов, представляющих полые валы с фигурными гребнями. Гребни расположены под углом к образующей цилиндра. Угол закручивания гребней одинаков и равен 90° , а углы подъема разные. Один из гребней расположен под углом примерно 30° к образующей цилиндра, а другой — под углом 45° . Благодаря этому один из гребней простирается вдоль рабочей части ротора на длину, большую половины всей длины ротора, а другой — на длину, меньшую половины длины рабочей части ротора. Таким образом, гребень, расположенный под меньшим углом к образующей, является более длинным, а другой гребень с большим углом по отношению к образующей — менее длинным, или коротким. Гребни расположены в противоположных частях ротора и между собой не соединяются. Поперечное сечение ротора по гребню имеет полуовальную форму. Зазор между вершиной гребня ротора и цилиндрической стенкой камеры составляет величину порядка 3 мм. По окончании загрузки компонентов в камеру включается в работу пневматический привод, шток которого соединен с верхним затвором 3. Последний опускается и воздействует на компоненты смеси с определенным усилием. Благодаря этому достигается необходимое для процесса смешения сцепление перемещаемого материала с поверхностью роторов и смесительной камеры.

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

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

Расчёт предполагает следующие этапы:

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

На рисунках 1 представлены трёхмерная твердотельная модель ротора, модель подготовленная к расчёту, результаты расчёта напряжений, и деформаций соответственно.

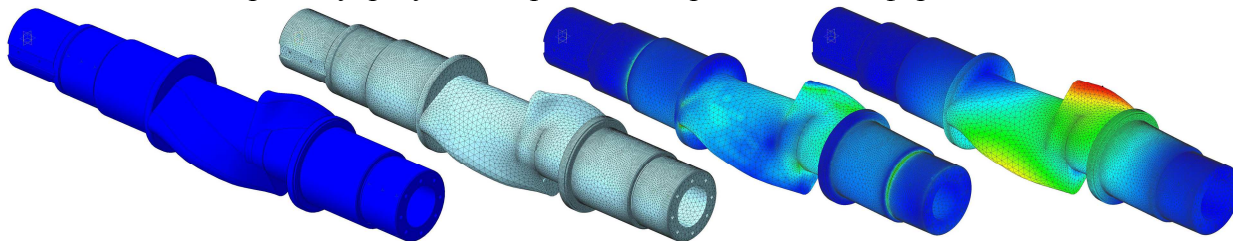


Рисунок 1 – Расчёт напряжённо деформированного состояния

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

На основании полученных результатов была определена возможность модернизации ротора.

Литература

1. Биргер И.А. Расчёт на прочность деталей машин: Справочник. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1979. – 702 с.
2. Норри Д., де Фриз Ж. Введение в метод конечных элементов. Пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 304 с.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА КСАНТОГЕНАТОВ

Цаплина С. Н. ВТМ-521

Научный руководитель - Тишин О.А.

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 [1]. 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 [1] закономерностям. Поэтому для оценки общей скорости расходования реагентов можно

использовать уравнения для хемосорбции труднорастворимых газов в хорошо перемешиваемой жидкости [2].

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./ВолГТУ. - Волгоград, 2012 т. №1, С.- 88-90

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЯ В РЕАКТОРЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Обухова Н.А. ВТМ-521

Научный руководитель - Тишин О.А.

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 энергетической и эксергетической [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.

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

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

где $q_{тгjn_i}$ - тепловые потери с внешней поверхности оборудования; $q_{тВВ}$ - энергетические потоки уходящие со вторичными ресурсами; $q_{тВЭР_{исп}}$ 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.

Тепло, вносимое в реактор с входящими материальными потоками соответствует теплу, уходящему из реактора с продуктами процесса.

$$Q_{прих.} = Q_{расх.} + Q_{потерь},$$

где $Q_{прих.}$ - тепло, вносимое в реактор с входящими материальными потоками; $Q_{расх.}$ - тепло, уходящее из реактора с продуктами процесса; $Q_{потерь.}$ - потери тепла в окружающую среду.

Отношение полезной работы совершаемое теплом к сумме всех теплот, показывает об эффективности использования тепловой энергии в процессе нагревания.

Определили мощность установки:

$$N = q_v * \sum (\Delta p_i),$$

где q_v - объемный расход; Δp - гидравлическое сопротивление.

Проведя анализ и соответствующие расчеты, можно сделать вывод, что установка энергетически (эксергетически) эффективна. Мощность потребляемая установкой меньше, чем подаваемая, из этого можно сделать вывод, что производство еще и экономично.

По данным построили диаграмму Сенкея и Гроссмана-Шаргута, которые показывают энергетическую и эксергетическую эффективность установки.

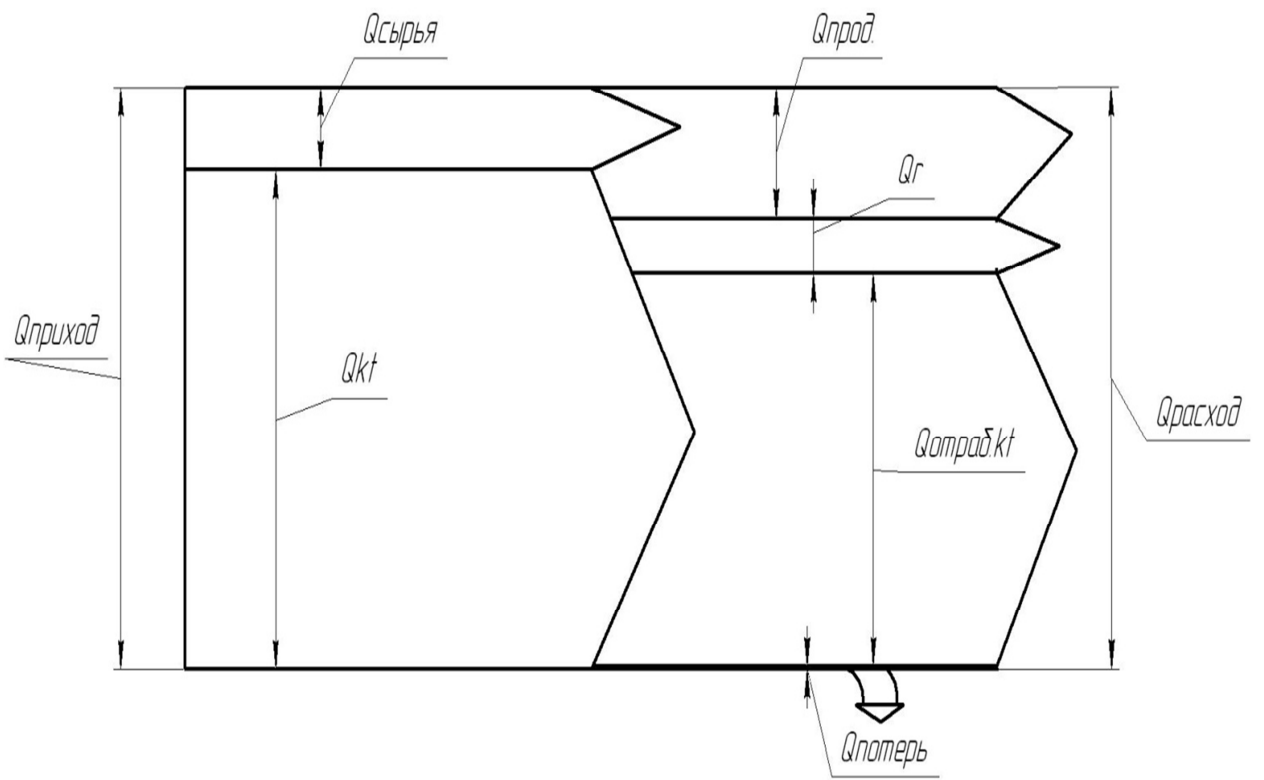


Рисунок 1 Диаграмма Сенкея

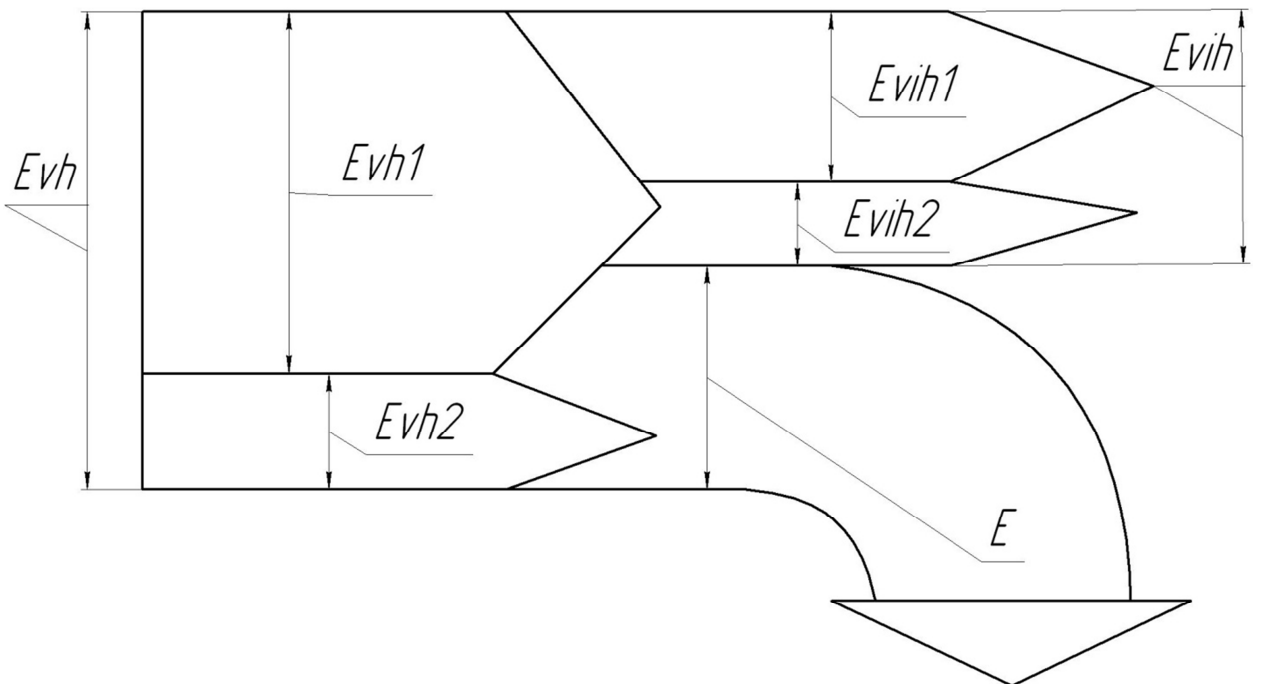


Рисунок 2 Диаграмма Гроссмана – Шаргута

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.

УЧЕТ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ

*Девкин А.В., Островская Т.В. аспиранты
Научный руководитель - Тишин О.А.*

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:

$$d_{\text{вв}} = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon_m} \right)^{0,25}$$

Общая скорость образования поверхности вихрей:

$$\frac{df_{\text{в}}}{d\tau} = \pi \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon_m} \right)^{0,5} \cdot \frac{6q_{\text{вА}}}{\pi} \left(\frac{\varepsilon_m}{\nu^3} \right)^{0,75}$$

Общая скорость расходования дозируемого реагента:

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

где ε_m - энергия, рассеиваемая в единице массы жидкости; ν - кинематический коэффициент вязкости; $q_{\text{вБ}}$ расход дозируемого реагента; $Sc = \frac{\nu}{D}$ 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.

ПРИМЕНЕНИЕ АРМ WINMACHINE ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА

*Летуновский Н.С. ВХМ-641
Научный руководитель - Лапина С.В.*

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.

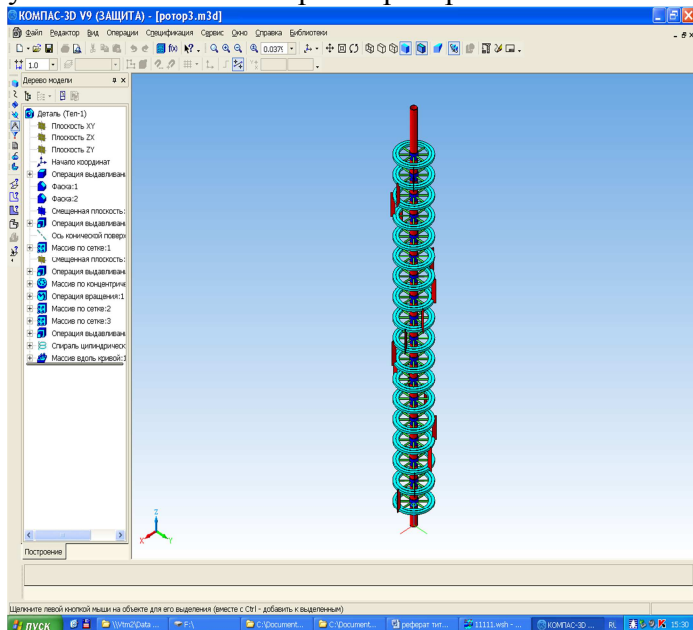


Рисунок 1 Модель ротора

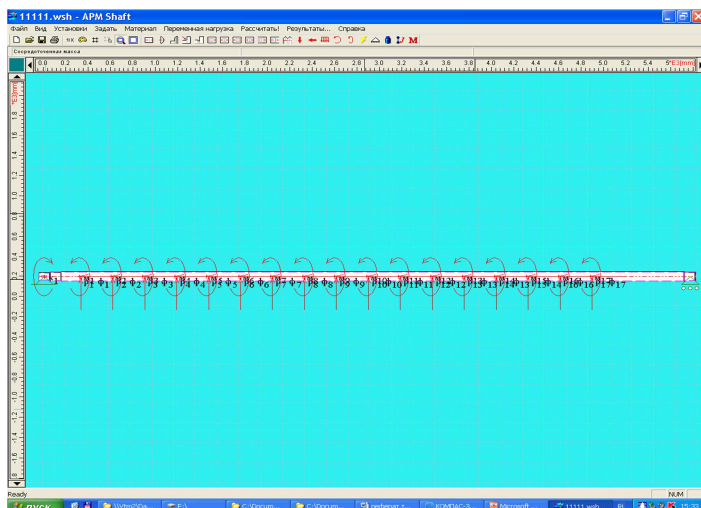


Рисунок 2 Модель ротора APM Studio

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.

При проектировании роторно-плочного 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.



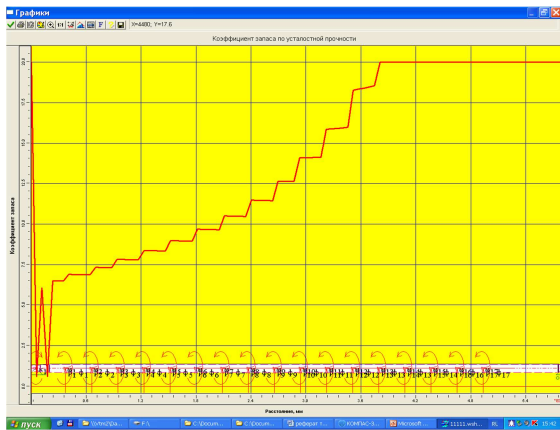


Рисунок 3. Результаты расчета

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).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ ПРОТИВОСТАРИТЕЛЕЙ И ИХ ВКЛАД В ОБЕСПЕЧЕНИЕ СТОЙКОСТИ РЕЗИН К СТАРЕНИЮ

*Белова Д.И. - студентка группы ВХР-651.
Научный руководитель- Спиридонова М.П.*

Наилучшей защитой эластомеров от различных видов старения является использование синергических систем противостарителей. Ранее отмечалось, что наибольший пролонгирующий эффект в защите резин от термоокислительного старения наблюдается в случае приготовления молекулярных комплексов из синергических систем противостарителей с последующим их капсулированием тонкодисперсными наполнителями, например, такими как кремнезем.

Однако компоненты молекулярных комплексов оказывают более эффективное влияние на защиту эластомеров от старения, когда они входят в состав комплексных соединений. Последние были получены по известной схеме, предусматривающей взаимодействие комплексообразователя с кислотой. При этом нейтральные молекулы органических веществ, представленных противостарителями, действующими по разному механизму, способны входить во внутреннюю сферу комплекса, координируясь вокруг комплексообразователя. Так были получены комплексные соли цинка. В лигандной сфере солей цинк координирует нейтральные молекулы: N-изопропил- N-фенил-n-фенилендиамин, ε-капролактама, борную кислоту (или её производные), каждая из которых привносит свой вклад в обеспечение защитных свойств противостарителя в целом.

Отличительной особенностью получения комплексных соединений явилось использование ε-капролактама и производных n-фенилендиамина как дисперсионной среды, что позволило исключить применение растворителей. Сплав ε-капролактама с N-изопропил- N-фенил-n-фенилендиамином в эвтектическом соотношении или соотношении близком к нему дает возможность получать расплавы с небольшой вязкостью.

Низкая вязкость позволяет использовать расплавы как дисперсионную среду для проведения химических реакций, в том числе, получения комплексных соединений.

Полученный противостаритель способен комплексно защищать резины от действия тепла, кислорода и озона с большей эффективностью, чем традиционно используемы противостарители. Практическая реализация комплексного противостарителя вполне возможна, учитывая технологическую простоту его получения и это, прежде всего, отсутствие растворителей и сточных вод.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ КАПСУЛИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ПРОТИВОСТАРИТЕЛЕЙ

*Назарова Е.В. - студентка группы ВХР-651
Научный руководитель — к.т.н., доцент Спиридонова М.П.*

Ранее было показано, что молекулярные комплексы основу которых составляет ϵ -капролактам и производные аминного типа, имеют более эффективное влияние на защиту от старения, когда они представлены в виде комплексных соединений.

Комплексные соединения были получены по достаточно известной схеме, которая предусматривает взаимодействия комплексообразователя, в данном случае цинка с кислотой, при этом нейтральные молекулы типичных противостарителей (ϵ -капролактам, N-изопропил-N-фенил-n-фениледиамин, IPPD) способны входить во внутреннюю сферу комплекса координируются вокруг комплексообразователя. Таким образом был получен комплексный противостаритель ПРС-1N.

Полученный комплекс при нормальной температуре представляет собой вязкую жидкость, что влечет определенные трудности при его транспортировке и дозировании в эластомерные композиции. С целью улучшения технологических свойств комплексный противостаритель капсулировали оксидом цинка. При этом как показали исследования содержание оксида цинка в качестве капсулируемого вещества может варьироваться от 50% масс и выше по отношению к комплексному противостарителю.

Использование оксида цинка в качестве капсулированного вещества обеспечивает дополнительное активирующее влияние, что, в свою очередь, способствует образованию регулярной пространственной вулканизационной структуры.

При этом было отмечено, что время капсулирования оказывает влияние на функциональное действие комплексного противостарителя, которое может быть выражено в снижении активирующей способности последнего.

Таким образом, комплексные противостарители могут обладать полифункциональным действием, при этом эффект в сохранении прочностных показателей в различных условиях старения достигается при равномассовой замене IPPD на комплексный противостаритель. Как показали исследования, использование комплексных противостарителей — это экономически целесообразный технологический прием.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ПРОТИВОСТАРИТЕЛЕЙ ДЛЯ РЕЗИН

Шевченко А.К. студентка гр. ВХТ-502, к.т.н., доцент Спиридонова М. П.

При взаимодействии ϵ -капролактама с агидолом, ацетонанилом и N-фенил-N-изопропил-n-фениледиамином возможно образование молекулярных комплексов. Образование молекулярных комплексов обусловлено протоноакцепторными функциями ϵ -капролактама и протонодонорными функциями агидола, ацетонанила и N-фенил-N-изопропил-n-фенилдиамина, за счёт которых образуется водородная связь.

Для исследования образования молекулярных комплексов был использован метод квантово-химического расчёта.

В качестве модели использовались молекулярные комплексы ϵ -капролактама с типичными противостарителями для резин (N-фенил-N-изопропил-n-фенилдиамин, ацетонанил, агидол) с координацией по различным атомам заместителей.

В работе рассчитана геометрия комплексов, образующаяся при взаимодействии ϵ -капролоктама с агидолом, ацетонанилом и N-фенил-N-изопропил-n-фенилдиамином. Существенные различия наблюдаются только для комплексов на основе ϵ -капролоктама и агидола, для которого $\Delta G = 30$ ккал/моль, и процесс образования данного молекулярного комплекса сильно смещён в сторону исходных веществ. Образование молекулярного комплекса ϵ -капролоктама с агидолом сопровождается высокими температурами.

С помощью термодинамических характеристик образования молекулярных комплексов можно сделать вывод о выборе модели. При сравнении ΔG комплекса на основе ϵ -капролоктама и ацетонанила по типу А, Б, В и Г видно, что более выгодным процессом является образование продукта по типу Г. При взаимодействии ϵ -капролоктама с агидолом образуется преимущественно комплекс по типу А.

Таким образом, проведенные квантово-химические расчёты позволили определить термодинамические и геометрические характеристики водородных связей в молекулярных комплексах противостарителей. Показана эффективность действия молекулярных комплексов в сравнении с их индивидуальными компонентами при защите резин от старения.

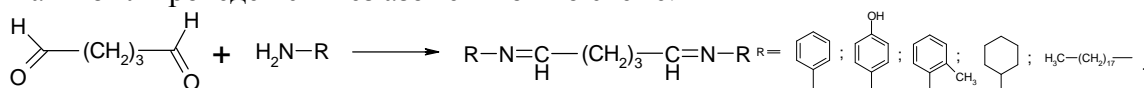
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ИНГРЕДИЕНТОВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Данилов Д.В., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г.

Волжский политехнический институт (филиал) ВолГТУ, www.volpi.ru

В настоящее время научно-технический прогресс требует разработки и создания принципиально новых веществ и материалов и совершенствования существующих способов переработки эластомерных композиций, предназначенных для изготовления резинотехнических изделий с заданными эксплуатационными свойствами.

Нами был проведён синтез азометиннов по схеме:



Были проведены кинетические испытания. Согласно таблице 1, все исследованные азометинные соединения проявляют свойства ускорителей вулканизации. Данные обработки реометрических испытаний, проведенных при 145 °С, свидетельствуют о значительных различиях кинетических параметров вулканизации в зависимости от состава резиновой смеси. Полученные экспериментальные данные показывают, что исследуемые азометинные соединения являются эффективными вторичными ускорителями в серной вулканизации СКИ-3.

Таблица 1 – Реометрические и вулканизационные характеристики.

Показатели	К	1	2	3
Условная прочность при растяжении (f), МПа	17,57	10,5	19,29	23,95
Напряжение при удлинении 100%, МПа	4,56	3,21	5,64	5,95
Напряжение при удлинении 300%, МПа	9,33	5,34	10,68	10,90
Напряжение при удлинении 500%, МПа	12,0	8,5	12,47	13,00
Относительное удлинение при разрыве (ϵ), %	810	600	707	736,6
Скорость вулканизации R_v	5	2,67	16,4	11,76
Изменение показателей теплового старения (100 °С x 24 ч.)				
Δf , %	-2	-6	-9,32	-12,7
$\Delta \epsilon$, %	-7	-1,66	-12,55	-17,2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЛИТА В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

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

В настоящее время перлит широко исследуется в различных областях науки. При создании новых материалов с разнообразными сочетаниями физических и эксплуатационных характеристик, использование перлита имеет особый интерес. Благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам перлит нашел широкое применение в строительстве и сельскохозяйственных отраслях.

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».

В работе рассматривается влияние перлитового наполнителя на стойкость к действию открытого пламени и термическую стойкость резин на основе этиленпропилендиенового каучука.

Для производства изделий, эксплуатирующихся в жестких условиях одним из наиболее широко используемых является этиленпропилендиеновый каучук. Объектом исследования являются вулканизаты на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40, содержащие серную вулканизирующую систему.

Образцы подвергали термоокислительному старению в течение 72 часов при температуре 100°С.

Для исследуемых композиций определили скорость линейного горения в соответствии с ГОСТ 28157-89. Стойкость к прямому действию высокой температуры оценивалась по изменению температуры на обратной поверхности образца, нагреваемого пламенем горелки. Так же была определена зависимость температуры на обратной поверхности нагреваемой пластины от времени нагрева (рисунок 2).

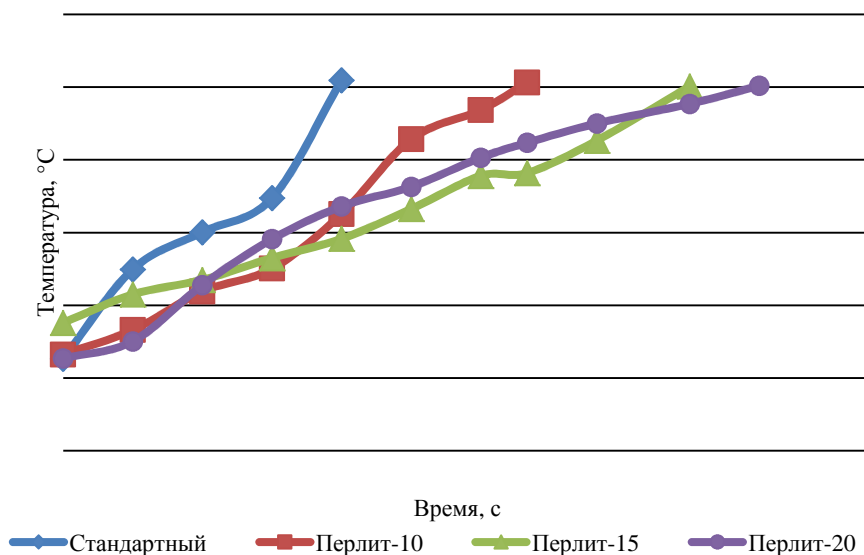


Рисунок 2 – Зависимость температуры на обратной поверхности нагреваемой пластины от времени нагрева

Таким образом, исследования показали возможность использования в составе резиновых смесей в качестве тепло- и огнезащитной добавки перлита, так как при его введении практически не изменяются ее кинетические характеристики и физико-механические свойства, но при этом повышается ее огнестойкость.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПОДВОДА ТЕПЛА СУШИЛЬНОЙ УСТАНОВКИ НА ЛИНИИ СУШКИ ГРАНУЛЯТА

Краюхина К.А. ВТМ-521

Научный руководитель - Шаповалов В.М.

В данной работе в качестве усовершенствования процесса сушки было предложено увеличить толщину слоя теплоизоляции системы подачи греющего агента. Это позволяет повысить эффективность работы реактора:

- Повысится температура азота в аппарате;
- Увеличится скорость сушки;
- Уменьшатся затраты греющего пара;
- Уменьшатся энергозатраты;
- Снизится себестоимость продукции.

В ходе выполнения проекта произведены технологический и прочностной расчеты, выполненные в программе MathCAD, что позволяет значительно сократить время проведения расчетов и исключить численную ошибку. Использование предложенной программы на предприятии даст возможность гибко управлять процессом, решать задачи оптимизации и модернизации. Возможно использование программы в качестве обучающего модуля.

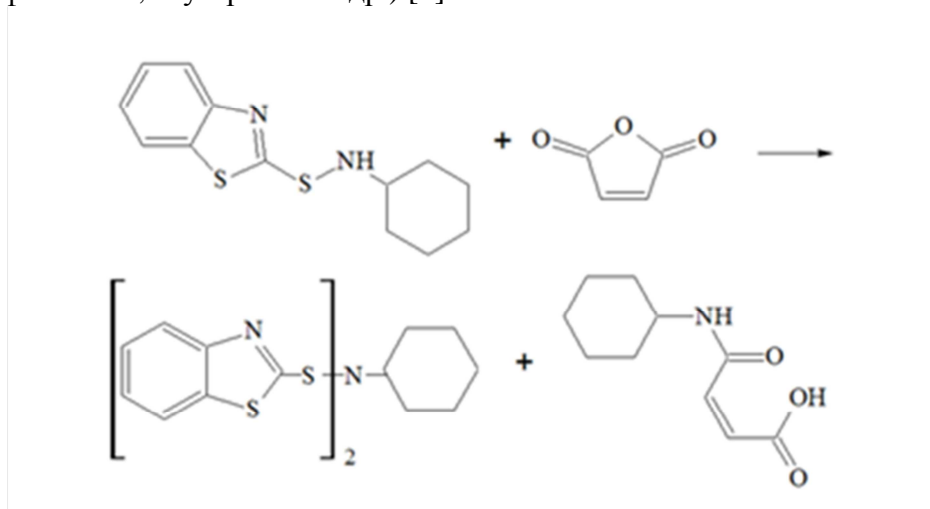
Также, были проанализированы опасные и вредные вещества, выделяющихся при экстракции и сушки, определены капитальные затраты на осуществление проекта ($K_2=1564960,8$ руб), годовой экономический эффект ($\Delta T = 2750000$), рентабельность инвестиций ($R_k.2=18\%$) и срок окупаемости капитальных вложений $T^{ок} = 4,5$ лет. Решения изложенные в проекте могут быть приняты к реализации.

СИНТЕЗ БИС-СУЛЬФЕНАМИДОВ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Николина А.А. студент гр. ВХТ-401

Научные руководители: Иванкина О.М., Новопольцева О.М., Бутов Г.М.

Бис-сульфенамидные ускорители (БСА) вулканизации, являясь производными первичных аминов, по своим свойствам ближе к сульфенамидным ускорителям на базе вторичных аминов, таким как сульфенамид М (САМ), сульфенамид ДЦ (САДЦ) и др. Так же как и эти сульфенамиды, БСА имеют продолжительный индукционный период вулканизации и характеризуются высокой скоростью вулканизации в основной период. В тоже время, применение БСА при производстве и эксплуатации резин не приводит к образованию канцерогенных нитрозааминов, что наблюдается при производстве САМ. В связи с этим, БСА являются перспективными ускорителями вулканизации с точки зрения экологической безопасности производства и эксплуатации различных резиновых изделий. БСА получают ацилированием моносульфенамидов ангидридами органических кислот (малеиновым, фталевым, глутаровым и др.) [1]:



Существующие способы требуют очистки синтезированных бис-сульфенамидов от побочных продуктов. Кроме того необходима стадия регенерации аминов.

С целью устранения этих недостатков нами предпринята попытка синтеза N-циклогексил-бис-бензтиазолсульфенамида (Б-СBS) *in situ* в полимерной матрице.

Установлено, что введение в состав резиновой смеси малеинового ангидрида и сульфенамида Ц приводит к увеличению скорости вулканизации и величины ΔM , по сравнению со смесью, содержащей N-циклогексил-бис-бензтиазолсульфенамид и контрольной смесью содержащей только сульфенамид Ц. Это может свидетельствовать о том, что в процессе смешения и вулканизации образуется новое соединение ускоряющее процесс вулканизации. Максимальное увеличение наблюдается для смеси, содержащей 3,8 мас.ч. CBS и 0,64 мас.ч. МА. По результатам физико-механических испытаний резиновых смесей было установлено, что прочность смеси с содержанием CBS+МА (3,8:0,64) практически не отличается от контрольного образца и превосходит его по стойкости к термоокислительному старению ((-0,8%), а контрольный (-13,5%)).

Литература:

1. Пат US 3847880 Method for vulcanizing rubber with bis-sulfenamide accelerators/ Chester D. Trivette// Заявлен: 29 янв 1973, опубликован 12 ноября 1974.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ 1,3- ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С 1,1,1-ТРИХЛОРЭТАНОМ

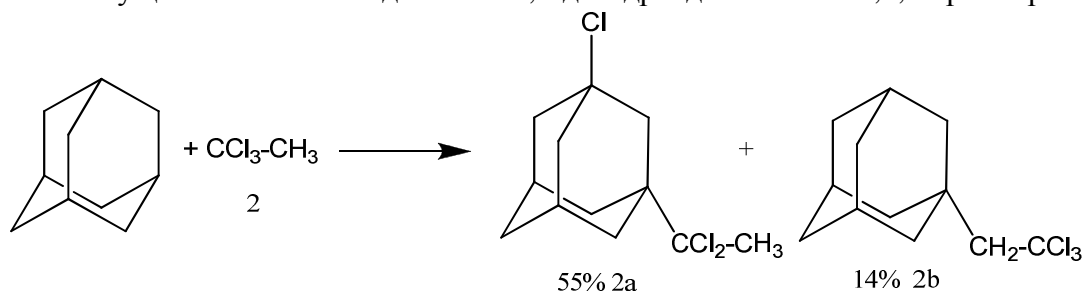
Утигалиев Р.С.

Научные руководители - Дьяконов С.В., Бутов Г.М.

Галогенпроизводные, содержащие в своей структуре адамантильный фрагмент, в первую очередь представляют интерес как синтоны для получения адамантилсодержащих гетероциклических, азот- и серасодержащих соединений, являющихся ценными физиологически активными веществами – потенциальными лекарственными препаратами.

Перспективным путем синтеза труднодоступных 1,3-замещенных производных адамантана является использование в качестве исходных реагентов напряженных пропелланов. В практическом и научном отношении среди напряженных пропелланов большой интерес представляет 1,3-дегидроадамантан или 1,3-ДГА.

Нами осуществлено взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с 1,1,1-трихлорэтаном



Установлено, что реакция 1,3-ДГА с 1,1,1-трихлорэтаном приводит к получению смеси продуктов присоединения по связям С-Н и С-Сl в соотношении **2a** :**2b**– 4: 1с суммарным выходом 69%. Кроме того, в продуктах реакции обнаружен 1,1'-диадамантил (~3%), 1-хлорадамантан (~5%), а также 1,3-дихлорадамантан (~7%).

Исходя из полученных результатов можно высказать предположение о радикальном характере реакции 1,3-ДГА с 1,1,1-трихлорэтаном

Состав и строение полученных продуктов подтверждены методом хромато-масс-спектрометрии.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ АДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ ИЗОТИОЦИАНАТОВ

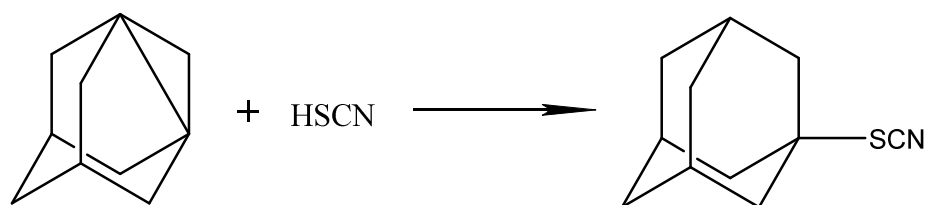
Аспирант Питушкин Д.А.

Научные руководители – Бутов Г.М., Бурмистров В.В.

Изотиоцианаты представляют интерес как перспективные промежуточные соединения для синтеза биологически активных веществ. Например, получаемые на их основе тиогидантоины применяются для лечения рака простаты, лечения злокачественной гипертермии, злокачественного нейрорептического синдрома, мышечной спастичности и интоксикации MDMA.

В продолжение работ по синтезу новых и совершенствованию методов синтеза известных гетерокумуленов был разработан новый метод синтеза 1-изотиоцианатоадамантана.

Метод заключается в прямом взаимодействии 1,3-дегидроадамантана с роданистоводородной кислотой в растворе. Роданистоводородную кислоту получали действием концентрированной соляной или серной кислот на роданид калия.



Из всех органических растворителей роданид калия удовлетворительно растворим только в диметилформамиде (DMF). Навеску роданида калия растворяли в DMF, затем через раствор пропускали газообразный HSCN до окончания выпадения белого осадка KCl. Недостатком данного способа является протекание побочной реакции 1,3-ДГА с DMF, что было доказано данными хромато-масс-спектрометрии.

Второй подход заключался в добавлении концентрированной соляной кислоты к раствору роданида калия в DMF с последующей экстракцией образующейся HSCN сероуглеродом или диэтиловым эфиром. Свежевозогнанный 1,3-ДГА добавлялся непосредственно к эфирному раствору HSCN и реакцию выдерживали при температуре кипения эфира в течение 3 часов. Однако ввиду высокой реакционной способности 1,3-ДГА не представлялось возможным исключить его реакцию с водой приходящей вместе с соляной кислотой, которая в незначительных, но достаточных количествах переходила в эфирный слой при экстракции.

Указанных выше недостатков оказался лишен третий метод в котором исключалось использование как DMF, так и больших количеств воды. Навеску роданида калия заливали диэтиловым эфиром. К полученной суспензии по каплям добавляли концентрированную серную кислоту. Раствор HSCN в диэтиловом эфире фильтровали от нерастворимого в нем K_2SO_4 . Затем аналогично второму методу добавляли 1,3-ДГА. Хромато-масс-спектрометрическое исследование реакционной массы показало наличие лишь следовых количеств 1-адамнтанола.

Литература

1. M. Jung, S. Ouk, D. Yoo, C. Sawyers, C. Chen, C. Tran, J. Wongvipat Structure-activity relationship for thiohydantoin androgen receptor antagonists for castration-resistant prostate cancer (CRPC) // *J. Med. Chem.* 2010, 53(7), P. 2779-2796.
2. Бутов Г.М., Першин В.В., Бурмистров В.В. Реакции 1,3-дегидроадамнтана с органическими изоцианатами // *Журнал органической химии.* – 2011. – Т. 47. – Вып.4. – С.606-607.
3. Butov G.M., Burmistrov V.V. and Saad Karim Ramez / Synthesis and Properties of 1,3-bis-adamantyl Disubstituted Ureas and Biureas // *J. Chem. Chem. Eng.* 2012. 6. pp774-777.