

# **ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ**

## **ЛАКТАМСОДЕРЖАЩИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ РТИ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Пучков А.Ф., Новопольцева О.М., Каблов В.Ф., Куцов А.Н. \*,  
Спиридонова М.П., Кочетков В.Г.

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

\*ООО «Интов-Эласт»

Лактамсодержащие технологические добавки (ЛТД) к эластомерам были опробованы для улучшения технологических и технических свойств резиновых смесей на основе СКФ-26 и повышения озоно- и термоокислительной стойкости вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков используемых в таких РТИ, где действие озона является основной причиной эксплуатационной непригодности изделий.

Капролактam в ЛТД использовался как вещество, способное к конформационным превращениям, как в самих добавках, так и в эластомере. Причем эти превращения влияют на физические свойства и бинарных систем  $\epsilon$ -капролактама с бифургином, используемых при вулканизации фторкаучука СКФ-26, и более сложных композиций, например, на свойства полимерной противостарительной пасты ПД-1. В первом случае два кристаллических компонента образуют высоковязкие пасты (например, паста БФК) хорошо распределяющиеся в каучуке и являющиеся структурирующим агентом СКФ-26. Во втором - способствуют более глубокой желатинизации поливинилхлорида химическими противостарителями.

Попадая в резиновую смесь, лактамсодержащие технологические добавки увеличивают кинетическую подвижность макроцепей, способствуя, таким образом, снижению вязкости. Снижение вязкости резиновой смеси на основе СКФ-26 и ее лучшая растекаемость по пресс-форме в присутствии бинарной системы  $\epsilon$ -капролактама-бифургин происходит за счет влияния  $\epsilon$ -капролактама.

В таблице представлены состав резиновых смесей и свойства вулканизатов на основе каучука СКФ-26 в присутствии исследуемой ЛТД.

Таблица – Влияние БФК на свойства вулканизатов СКФ-26

Состав/Свойства	Бифургин	БФК
СКФ-26	100,0	100,0
MgO	15,0	15,0
ТУ П-803	15,0	15,0
Бифургин	5,0	-
БФК-1	-	5,0
Свойства исследованных смесей		
Условная прочность при растяжении, МПа	11,5	12,7
Относительное удлинение при разрыве, %	250	390
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	20	15
Твердость по Шору А, усл.ед.	74	75
Прирост массы после экстракции*, %	9	5
Степень набухания, %	114	107

\*экстракция проводилась в ацетоне в течение 10,5 часов в несколько приемов в экстракторе Сокслета.

Как следует из представленных данных, опытные образцы резины обладают упруго-прочностными свойствами практически одного уровня с образцами, содержащими бифургин.

### **ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ НА УСАДКУ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ФТОРОПЛАСТ-4, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ МЕТОДОМ ПРЕССОВАНИЯ**

О.М.Новопольцева<sup>1</sup>, Е.В. Серебрякова<sup>1</sup>, Ю.В Семенов<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>ООО «Константа-2»

Для развития современной техники требуются полимерные материалы, изделия из которых могут длительное время эксплуатироваться при высоких температурах и в агрессивных средах, сохраняя при этом геометрические размеры и основной комплекс свойств.

Кроме стойкости к термической и химической деструкции эти материалы должны отличаться малыми значениями остаточных деформаций при высокой температуре.

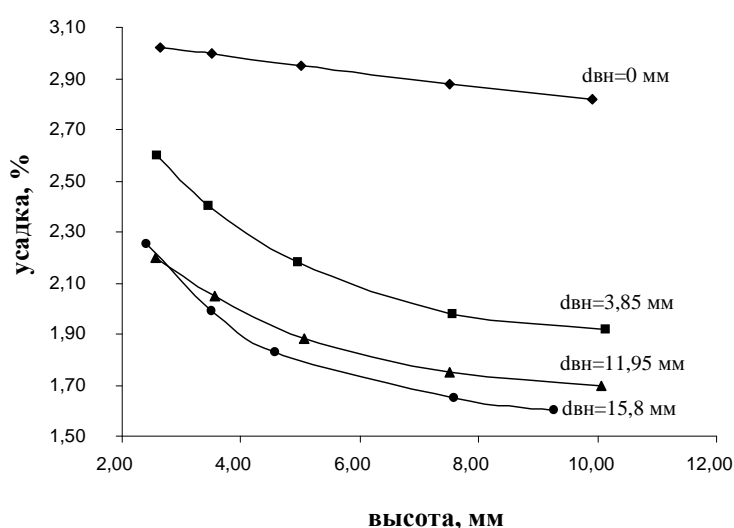
Этим требованиям, удовлетворяют изделия на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Однако, ПТФЭ имеет некоторые технологические и эксплуатационные недостатки, которые ограничивают применение материала в чистом виде.

В первую очередь к ним относятся хладотекучесть, высокий коэффициент линейного термического расширения, резкое увеличение износа и коэффициента трения при возрастании скорости скольжения и др.

При изготовлении изделий из фторопласта-4 методом прессования таблеток и последующего спекания, наблюдаются существенные колебания конечных размеров - усадка.

Исследования показали, что усадка увеличивается с ростом диаметра изделия тем больше, чем тоньше изготавливаемое кольцо и снижается с увеличением высоты изделия при постоянном диаметре (рис.).



Зависимость величины усадки от высоты изделия из Ф-4 Д=20 мм

Таким образом, с ростом размеров (массы) деталей из фторопласт-4 марки ПН усадка колеблется от 2,5 – 3,0 %, а на ее величину сильное влияние оказывает плотность прессованных изделий.

## ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В.И.Аксёнов, к.х.н., советник генерального директора  
ООО «НИОСТ». С.В. Туренко, к.т.н., ведущий научный сотрудник  
ООО «НИОСТ», г. Томск. А.М. Гафаров, начальник управления  
развития ООО «Сибур» г. Москва.

Л.В. Шпанцева, к.т.н., начальник ОТК. Л.Е. Тюленцева, начальник  
лаборатории ОТК, ОАО «ЭКТОС-Волга», г. Волжский

В процессе дегидрирования парафиновых углеводородов образуется отработанный алюмохромовый катализатор ИМ-2201, который складывается в земляных или бетонированных картах.

За годы эксплуатации производства только на предприятиях РФ захоронения составляют около 400 тыс. тонн.

На текущий момент ориентировочные затраты по содержанию «шламохранилищ» составляют до 2 – 2,5 млн. руб./год, а стоимость планового захоронения может достигать около 2000 руб. за тонну отработанного катализатора.

Большинство ранее построенных хранилищ и отведённые зоны под «промзахоронения» исчерпали свои возможности.

Строительство новых полигонов требует значительных до 100 млн. рублей и более инвестиций.

В состав отработанного алюмохромового катализатора (ОК) входят следующие соединения:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 70 ÷ 80 %;  $\text{SiO}_2$  – 8 ÷ 15 %;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 12 ÷ 15 %;  $\text{CrO}_3$  – 0,1 ÷ 1,5 %;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,5 ÷ 2,0 %, т.е., примерно, в 100 тыс. тонн ОК содержится 42,5 тыс. тонн алюминия и до 10 тыс. тонн хрома.

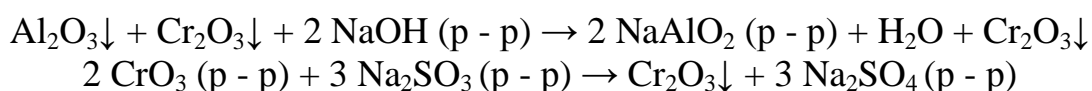
На предприятиях имеется опыт реализации отработанного катализатора потребителям для производства керамической плитки, бутылочного стекла, в качестве огнеупорной составляющей материала для футеровки доменных и других печей, а также изучена возможность использования катализатора, обработанного гидразингидратом в качестве пигмента в красках, эмалях и шпатлёвках.

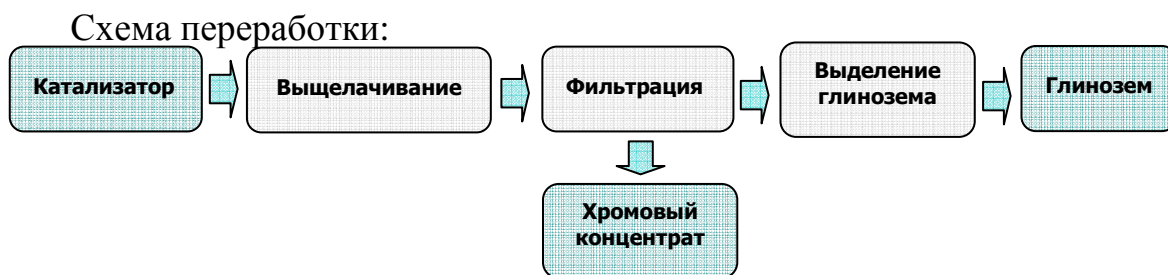
Однако реализация ограничена из-за наличия в составе катализатора соединений шестивалентного хрома.

Одним из путей снижения токсичности отходов катализатора является восстановление  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ , в том числе, и с последующим использованием в качестве добавки в резиновые смеси при изготовлении неотчетственных РТИ [1].

Перед большинством предприятий, эксплуатирующих установки дегидрирования углеводородов (в частности, изобутана) стоит вопрос продолжения поиска эффективного способа утилизации ОК.

Наиболее приемлемым является путь химической переработки отходов катализатора с получением товарных продуктов: глинозёма и хромового ангидрида, который заключается в следующем взаимодействии:





Вторым направлением использования отработанного катализатора может быть его использование в качестве наполнителя резиновых смесей. Для улучшения свойств резиновых смесей, снижения их стоимости в резиновой промышленности применяют различного типа активные наполнители – технический углерод, диоксид кремния, оксиды металлов, силикатные наполнители, а также и неактивные наполнители типа шунгит, мел и т.п. [2, 3].

По внешнему виду отработанный катализатор представляет собой мелкодисперсную пыль с размером частиц  $56 \div 60$  мкм.

Для исследования катализатор предварительно измельчали на установке Netzsch до размера частиц  $3 \div 4$  мкм.

В стандартной протекторной резиновой смеси, провели замену белой сажи на измельчённый отработанный катализатор (ОК).

По ряду показателей опытная резина практически не отличается от эталонной (табл. 1).

Однако видно, что падают прочностные свойства из-за большого количества введенного ОК, который не участвует в создании необходимых связей в структуре наполнитель-каучук.

Таблица 1 - Физико-механические показатели наполнителя (эталон – стандарт с БС); РС-2 и РС - 3 – проведена замена части БС на ОК; (S) - стандартное отклонение)

Шифр образца	$f_{100}$ , МПа	$f_p$ , МПа	$\Theta$ , %	$\epsilon_p$ , %	Шор А, ед.	R, %
Эталон	3,2 (0,6)	12,2 (0,6)	6,0 (2,0)	250 (10)	58	33
РС-2	3,1 (0,1)	9,8 (0,5)	7,0 (2,0)	230 (10)	59	36
РС-3	3,1 (0,1)	7,2 (1,7)	4,0 (0,0)	190 (35)	57	35

В то же время, резиновые смеси с опытными образцами наполнителя обладают более высокой стойкостью к тепловому старению (по условной прочности) по сравнению с эталонным образцом. Эластичность по отскоку находится на уровне эталона (табл.2) и, что позитивно, весьма значительно снижается относительный гистерезис при  $60^\circ\text{C}$ .

Таблица 2 - Влияние типа и содержания наполнителя на свойства резиновых смесей и вулканизатов

Показатели	Эталон	РС - 2	РС - 3
Резиновая смесь:			
$G'_{1\%}$	169,85	137,15	131,07
$S'_{450\%}$	13,36	10,63	10,24
$tg'_{450\%}$	1,585	1,798	1,806
Вулканизаты:			
$T_{S1}$	5,44	5,27	5,26
$T_{10}$	3,88	4,37	4,48
$T_{50}$	8,49	7,42	7,01
$T_{90}$	15,04	13,39	12,83
Максимальный крутящий момент (Mn), дНм	7,08	8,10	7,67
Минимальный крутящий момент (ML), дНм	0,97	0,89	0,80
Mn - ML, дНм	6,10	7,21	6,86
Максимальная скорость, Rh, дНм/мин <sup>-1</sup>	1,08	1,81	1,93
tg Mn	0,015	0,07	0,003
tg ML	0,452	0,504	0,532
tg, 1 % 60 <sup>0</sup> C (RPA)	0,077	0,029	0,011
Истираемость = 0,593 (100-Э)/ f <sub>p</sub>	39,7	37,9	38,5

Однако требуется проведение большого объема необходимых исследований при дальнейшей проработке этого направления утилизации ОК с решением ряда вопросов:

- проведение дополнительной санитарно – экологической оценки;
- изучение влияния отдельных компонентов катализатора на характеристики резин, влияния на качество резин в различных рецептах, включая «зелёные шины»;
- проведение технико-экономической оценки разработки и другие.

Литература

1 Казакова Ю.М., Хусаинова Р.М., Вольфсон С.И. Катализаторы дегидрирования в качестве наполнителя резиновых смесей, Каучук и резина. – 2008. – № 4. – с.30-32.

2 Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справ. пособие/Под ред. Г.С.Каца.- М.: Химия, 1981.- 315 с.

3 Материалы резиновой промышленности: Инфор.- аналитич. база данных, ч.1 и ч.2. / Б.С. Гришин.- Казань, КГТУ, 2010.

## СИНТЕЗ ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Л.В.Шпанцева, к.т.н., начальник ОТК.

Л.Е.Тюленцева, начальник лаборатории ОТК.

Н.И.Иванченко, ведущий инженер ОТК

ОАО «ЭКТОС-Волга», г. Волжский.

В.И.Аксёнов, к.х.н., советник генерального директора

ООО «НИОСТ», г.Томск.

Триизобутилалюминий (ТИБА) и диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ) - алюминийорганические соединения (АОС), которые являются эффективными компонентами стереоспецифических металлоорганических катализаторов полимеризации непредельных соединений.

Широкое использование ТИБА и ДИБАГ обусловлено их высокой реакционной способностью, относительно простой и дешевой технологией получения [1, 2]. Ранее нами уже обсуждались отдельные пути оптимизации технологии получения ТИБА [3].

В РФ производство ТИБА реализовано в крупнотоннажных масштабах на многих предприятиях химической отрасли, и, в основном, синтез проводят в ароматических растворителях.

Применение АОС в составе каталитического комплекса в процессах полимеризации, которые, как правило, проводят в среде алифатических растворителей или углеводородов  $C_4 - C_5$ , увеличивает затраты на регенерацию растворителя.

В последние годы широко осваивается производство растворного бутадиенового каучука с использованием каталитических систем на основе соединений неодима, одним из компонентов которой является ДИБАГ. Данная работа посвящена изучению синтеза ДИБАГ в различных растворителях.

Из известных методов получения ДИБАГ практический интерес представляют способы синтеза, основанные на прямом взаимодействии алюминия, водорода и изобутилена или термическом разложении ТИБА (термолиз). На лабораторной установке проводили синтез ДИБАГ методом термолиза 80 % - ных растворов ТИБА в толуоле. В оптимальных условиях при температуре  $130 \div 135$  °С в течение  $8 \div 10$  часов достигнута конверсия ТИБА 85 %.

Готовый продукт содержал 60 % мас. ДИБАГ и до 15 % мас. остаточного ТИБА, что не соответствует требованиям ТУ на ДИБАГ.

Чтобы получить растворы ДИБАГ, соответствующие требованиям ТУ по содержанию основного компонента не менее 70 % и остаточному содержанию ТИБА не более 10 %, необходимо проводить термолиз  $90 \div$

100 % - ных растворов ТИБА до конверсии ТИБА не ниже 95 %, что на практике сложно осуществить.

В ходе исследования выявлены следующие недостатки данного способа получения ДИБАГ:

- сложность получения продукта соответствующего качества;
- на 30 % выше расход изобутилена на 1 т ДИБАГ по сравнению с прямым синтезом;
- получение ДИБАГ термолизом ТИБА является дополнительной стадией после синтеза ТИБА, что приводит к увеличению продолжительности синтеза и росту энергозатрат.

Поэтому предпочтительно проводить синтез ДИБАГ прямым методом из алюминия, водорода и изобутилена.

Опытно-промышленные испытания проводили на действующей установке получения ТИБА.

Исходную суспензию алюминия готовили в растворе ТИБА (70 %) в толуоле.

Химизм процесса схож с процессом получения ТИБА и реализуется в тех же условиях, но при более низком мольном соотношении.

Синтезы проводили в среде толуола и нефраса при мольном соотношении  $i\text{-C}_4\text{H}_8$ : Al = 2,0 : 1,0, температуре  $165 \div 175$  °С, давлении 4,5 МПа в течении  $8 \div 9$  часов.

Остаточный изобутилен и газообразные продукты синтеза удаляли при температуре  $50 \div 60$  °С и перемешивании  $1,5 \div 2$  часа. Достигнута максимальная конверсия алюминия 90 %.

Тип растворителя не влияет на показатели синтезов.

Очистку ДИБАГ - сырца от шлама проводили отстаиванием и фильтрацией, условия аналогичны очистке ТИБА. Продукт содержал до 75 % мас. ДИБАГ и  $5 \div 9$  % мас. остаточного ТИБА.

Нами изучено влияние растворителя на скорость отстоя шлама в растворах ТИБА и ДИБАГ (рис. 1, 2).

Установлено, что самая высокая скорость осаждения шлама в изобутановом и изопентановом растворах. По скорости осаждения шлама растворители располагаются в следующий ряд:

изобутан > изопентан > пентан > нефрас > гексан > толуол.



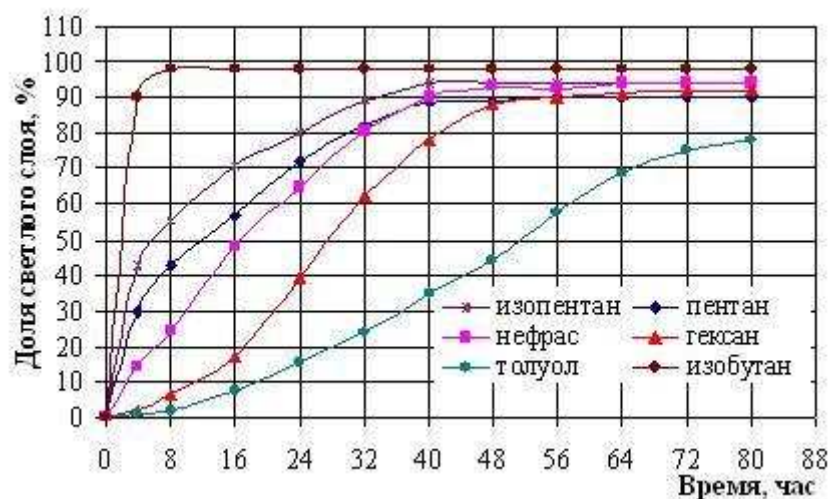


Рис. 1. Изменение доли светлого слоя во времени при отстаивании 55 % растворов ТИБА (массовая доля шлама 0,9 ÷ 1,3 %)

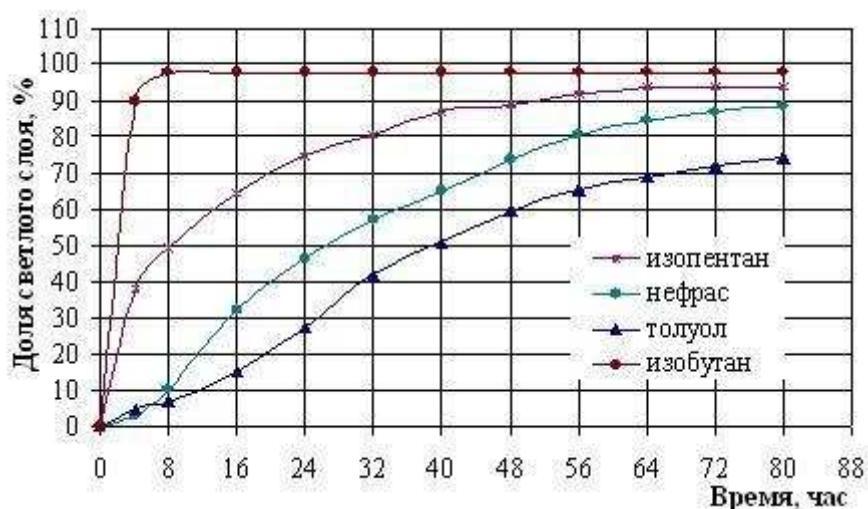


Рис. 2. Изменение доли светлого слоя во времени при отстаивании 45 % растворов ДИБАГ (массовая доля шлама 0,8 ÷ 1,4 %)

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что в случае использования алифатического растворителя появляется возможность полностью отказаться от узла фильтрации продукта, заменив ее на стадию отстоя, или же значительно повысить его эффективность. При синтезе данных АОС в изобутане (или изобутилен - изобутановой фракции) и расположении на одной площадке технологических процессов дегидрирования изобутана, получения бутилкаучука, МТБЭ (ЭТБЭ) и т.п., могут быть реализованы принципиально другие технологические схемы по растворителю, мономеру, узлу фильтрации, концентрированию и некоторым другим позициям. Это позволит значительно упростить технологию, оптимизировать экономику получения конечного продукта и снизить затраты по логистике. Для окончательных выводов требуется обязательная проверка образцов АОС в различных растворителях у

конечного потребителя, в том числе и с оценкой технологических аспектов.

Таким образом, замена ароматического растворителя на алифатический или углеводороды  $C_4 - C_5$  в синтезе ТИБА и ДИБАГ позволит снизить энергозатраты, повысить экологическую безопасность производства, как АОС, так и каучуков.

#### Литература

1 Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1981г.

2 Корнеев Н.Н., А.Ф.Попов, Б.А.Кренцель. Комплексные металлоорганические катализаторы, Изд-во «Химия», 1969г.

3 Шпанцева Л.В., Тюленцева Л.Е., Иванченко Н.И., Чибизов С.В., Аксенов В.И. Оптимизация производства ТИБА – компонента каталитических систем в производстве синтетических каучуков, 6-я Межрегиональная науч.-практ. Конф., г. Волжский, 2010г., Волжский политехнический институт (филиал) ВолГТУ.

### **ОЛИГОМЕРЫ НА БАЗЕ ДОСТУПНОГО СЫРЬЯ: СИНТЕЗ И ВНЕДРЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВО**

Думский Ю.В., д.т.н., проф.; Стародубцев А.Е., Панин Д.А.,  
Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю., к.х.н.; Попов Ю.В., д.х.н.; проф., Бутов  
Г.М., д.х.н., проф.ОАО «ВНИКТИнефтехимоборудование»,  
ВолГТУ, ВПИ (филиал) ГОУ ВПО ВолГТУ

ОАО «ВНИКТИнефтехимоборудование» - головным научно-исследовательским институтом России по ряду специальных нефтехимических продуктов разработаны процессы синтеза на базе жидких побочных продуктов пиролиза нефтеполимерных смол (НПС) практически олигомеров с молекулярной массой до 2000 а.е.м., как заменителей продуктов природного происхождения и дефицитных дорогостоящих нефтехимических продуктов. Наряду с этиленом и пропиленом в процессе пиролиза в значительных объемах, исчисляемых десятками тысяч тонн в год, получают и жидкие побочные продукты, в основном используемые как топливо. При этом содержащиеся в них непредельные углеводороды, как ценное нефтехимическое сырье, теряются безвозвратно.

Синтез нефтяных олигомеров обеспечивается как ионной, так и радикальной полимеризацией сырья различных фракций жидких продуктов пиролиза.

Путем инициированной олигомеризации содержащихся во фракции  $c_5$  продуктов пиролиза преимущественно диеновых углеводородов

предложено получать светлые нпс, которые могут быть использованы в производстве бумаги и древесноволокнистых плит взамен канифоли и альбумина. Переработку фракций  $c_8-c_9$  ведут по безотходной и экологически чистой технологии. Она не предусматривает использование дорогостоящих катализаторов и пожаро- и взрывоопасных инициаторов с получением ненасыщенных нпс типа пиропласт-2, которые являются прямыми заменителями растительных масел в производстве лакокрасочных материалов, канифоли в шинной, резиновой, целлюлозно-бумажной и др. областях. Рыночные отношения диктуют свои требования к внедрению новых научных разработок: минимальные капитальные затраты и сжатые сроки внедрения, высокая рентабельность внедряемых разработок и ликвидность продукции, обуславливающие минимальный срок окупаемости капитальных затрат.

Наиболее адаптированными к рыночным отношениям оказались именно олигомеры синтетические и, прежде всего, нефтеполимерные смолы.

При этом особый практический интерес представляют процессы получения на базе жидких продуктов пиролиза новых нпс не только как заменителей растительных масел и алкидов (для чего в основном и предназначается нпс пиропласт-2к), но и как весьма дорогостоящих акрилатов в водоразбавляемых (водно-дисперсионных) лакокрасочных материалах и эпоксидных смол в защитных составах. А также феноло-формальдегидных смол в производстве древесноволокнистых и древесностружечных плит. О чем нами было доложено на международных научно-практических конференциях: лакокрасочной промышленности, проводимой при выставке «интерлакокраска-2011» (Москва, март 2011 г.) И шинной и резиновой промышленности (Москва, май 2010 г.). По экологически чистой технологии, предусматривающей иницированную олигомеризацию тяжелой смолы пиролиза, может быть получена темная нефтеполимерная смола для использования как в шинной и резиновой промышленности, так и в строительной индустрии.

Синтез новых, отвечающих требованиям евро, reach, нефтеполимерных смол открывает новые возможности их применения в производстве «зеленых» шин, а разработка процесса получения нпс в виде нано-порошка свидетельствует о перспективе их применения в нанотехнологиях.

Мы предлагаем заинтересованным предприятиям и организациям взаимовыгодное сотрудничество (тел. (8442) 23-99-85, факс 23-13-76, e-mail [info@vniktinho.ru](mailto:info@vniktinho.ru) Думскому).

## ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАТАЛИЗАТА

И.С. Гермаш,  
Красильникова К. Ф., магистрант 1-го года подготовки, к.х.н.,  
доцент кафедры ТОНС ВолгГТУ

Совершенствование и развитие процесса гидроочистки бензиновых фракций является актуальным в настоящее время в связи с обновлением автомобильного парка страны, повышением спроса на высокооктановые бензины и ужесточением норм и требований, предъявляемых к данному виду топлива.

В частности, до 2012 г. всем нефтеперерабатывающим предприятиям России предписано перейти на выпуск бензинов по стандарту качества не ниже Euro-4 с жесткими требованиями по содержанию серы (до 50 ppm).

Достижение низкого уровня содержания серы в продукте является первостепенной задачей гидроочистки.[1]

Сырьем гидроочистки бензиновых фракций может служить широкая стабилизированная фракция с интервалами кипения 45-180 °С или узкая бензиновая фракция с интервалами кипения 100-180 °С, полученная на установке вторичной перегонки бензинов. [2]

В данной работе исследовано влияние состава данных типов сырья, а также кратности циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) на параметры технологического режима работы установки гидроочистки.

Основные сравнительные параметры технологического режима работы установки гидроочистки при переработке сырья – широкой стабилизированной фракции 45-180 °С и фракции 100-180 °С приведены в таблице 1.

Установлено, что самая высокая скорость осаждения шлама в изобутановом и изопентановом растворах.

По скорости осаждения шлама растворители располагаются в следующий ряд:

изобутан > изопентан > пентан > нефрас > гексан > толуол.

Однако в целом можно сделать вывод о незначительном влиянии фракционного состава сырья на технологический режим работы установки гидроочистки.

Кроме того, в данной работе была изучена зависимость качества стабильного гидрогенизата от изменения расхода циркулирующего ВСГ (ЦВСГ) и, как следствие, влияние расхода ЦВСГ на последующую переработку гидрогенизата в качестве сырья процесса риформинга.

Таблица 1

Наименование	Фр.100-180 °С	Фр.45-180 °С
Загрузка сырья, м <sup>3</sup> /ч	128	125
Расход циркулирующего ВСГ, нм <sup>3</sup> /ч	19016	23616
Кратность циркуляции ВСГ/сырье, нм <sup>3</sup> /м	148	189
Расход избыточного ВСГ, нм <sup>3</sup> /ч: с блока гидроочистки	3450	4732
Температура входа в реактор гидроочистки, °С	300	300
Давление в реакторе гидроочистки, кг/см	25	25,1
Перепад давления по реактору, кг/см <sup>2</sup>	0,39	0,39
Давление на компрессорах, кг/см <sup>2</sup> : прием	22,76	22,65
выкид	27,13	27,31
Перепад давления по гидроочистке, кг/см <sup>2</sup>	4,37	4,66
Концентрация Н <sub>2</sub> в ВСГ, % об. (прибор)	80,4	72,7
(лаборат)	88,4	84,3
Расход хлорорганики, ppm	0,75	0,75
Анализ циркуляционного ВСГ индикаторными трубками Китагава, ppm: Н <sub>2</sub> О	8,9	12,7
НС1	0,8	0,8
Н <sub>2</sub> S	0,2	0,2
Анализ катализата: Октановое число, И.М.	97,8	94,1
Содержание бензола, % об.	1,3	5,4

В таблице 2 приведены основные показатели работы установки гидроочистки при переработке широкой стабилизированной фракции 45-180 °С и достигнутые показатели катализата при разном расходе циркулирующего ВСГ.

Таблица 2

Наименование показателей	Опыт №1	Опыт №2	Опыт №3	Опыт №4
Расход циркулирующего ВСГ, нм <sup>3</sup> /ч	23478	23617	23763	23574
Концентрация Н <sub>2</sub> в ВСГ, % об. (прибор)	73,6	72,68	73,08	73,7
(лаборат)	84,7	83,9	84,1	84,4
Расход хлорорганики, ppm	0,75	0,75	0,75	0,75
Содержание влаги в ВСГ, ppm	14,01	12,66	15,14	18,3
Октановое число катализата, и.м.	94,4	93,8	93,8	94,3

При анализе данных таблицы 2 можно сделать вывод о том, что при меньшем расходе ЦВСГ получаемый катализат имеет более высокое октановое число по исследовательскому методу. Данная зависимость может быть объяснена тем, что при больших расходах ЦВСГ из гидрогенизата удаляются все серосодержащие соединения, происходит так называемая «переочистка», в результате чего октановое число катализата снижается. Таким образом, переработка широкой стабилизированной фракции при 45-180 °С на данной установке гидроочистки позволяет получать гидрогенизат хорошего качества, соответствующего требованиям последующей переработки на блоке риформинга и производства катализата – основного компонента товарных бензинов.

#### Литература

1. Гидрогенизационные процессы на НПЗ России / В. А. Хавкин [и др.] // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2010. - N 3. - С. 15-21.
2. Гидрогенолиз хлор-, азот- и сероорганических соединений в бензиновых фракциях / А. В. Турова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2005. - N 6. - С. 18-21.

### **НАПРАВЛЕНИЕ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРПАРАФИНА МАРКИ ХП-470**

Красильникова К. Ф., доцент кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза.

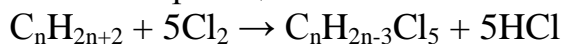
Лебедев И. М., магистрант, Волгоградский государственный технический университет

Объем производства хлорпарафинов составляет более 400 тыс. тонн в год и около 80 % их потребления составляют пластифицированные изделия на основе поливинилхлорида (ПВХ), где хлорпарафины являются составной частью пластифицирующей группы в сочетании со фталатными пластификаторами. Устойчивый рост выпуска пластифицированных изделий из ПВХ приводит к росту потребления пластификаторов. Хлорпарафины в качестве пластифицирующих компонентов, существенно снижают стоимость изделий из ПВХ, к тому же они менее токсичны (IV класс опасности), чем фталатные пластификаторы, например диоктилфталат (ДОФ) (II класс опасности), и придают изделиям из ПВХ ряд ценных свойств, например, пониженную горючесть, уменьшают выпотевание пластификатора, повышают ударопрочность изделий и т.д.

На изучаемом производстве получение хлорпарафина марки ХП-470 осуществляется некаталитическим жидкофазным хлорированием парафина

периодическим методом с использованием 3-х процентного избытка хлора при температуре 100-120°C и общем времени пребывания 14 часов.

Основная реакция:



n = 14-17.

Системный анализ данного производства позволил выявить основные недостатки технологической схемы, влияющие как на качество получаемого продукта, так и на общую производительность.

В ходе анализа было отмечено, что:

- Индуцированное хлорирование при синтезе хлорпарафинов позволяет проводить процесс радикально-цепного хлорирования без использования дорогостоящего инициатора и ультрафиолетовых ламп, что в сумме с низкими температурами начала реакции, порядка 100°C, позволяет значительно снизить себестоимость готового продукта;

- Лимитирующей стадией производства хлорпарафинов по данному методу является стадия синтеза, не позволяющая обеспечить высокую производительность по готовому продукту;

- Низкая удельная производительность реакторного узла связана с выполнением им функций теплообменника при предварительном нагреве реакционной смеси и охлаждении перед раскочкой продукта в стабилизатор;

- для процесса радикально-цепного хлорирования необходим контроль степени очистки сырья, т.к. наличие примесей может привести к ингибированию процесса и появлению побочных реакций.

- Основная часть процесса очистки осуществляется путём продавливания парафина через фильтрующий материал, что приводит к возникновению больших потерь энергии при транспортировке сырья и приводит к увеличению вспомогательного времени;

- Процесс десорбции хлористого водорода осуществляется в стабилизаторах, не имеющих защитной футеровки, препятствующей воздействию агрессивной среды на материал аппарата.

Также на всех стадиях отмечен крайне низкий уровень автоматизации, что является причиной роста влияния человеческого фактора на производстве. Данный аспект особенно актуален сейчас, когда существует огромный опыт автоматизированного контроля стадий производства.

Итак, в результате проведенного анализа, выявлено, что основными недостатками действующего производства хлорпарафинов являются нарушение принципов наилучшего использования энергии и оборудования на стадии подготовки сырья и синтеза продукта, а также несоответствие выбранного метода производства постоянно растущему спросу на хлорпарафины, так как выбранный метод не позволяет обеспечить рынок требуемым количеством продукта.

В результате чего было предложено использовать химический инициатор – 2,2-азобисизобутиронитрил на стадии синтеза хлорпарафина. Данное нововведение позволит увеличить константу скорости реакции, как следствие сократить время хлорирования до 10 ч и ещё более снизить температуру протекания химической реакции до 90°C.

Произведённые расчёты показали, что затраты на инициатор окупятся за счёт повышения производительности по хлорпарафину.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кафаров, В.В. Системный анализ процессов химической технологии. Основы стратегии / В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов. – М: Наука, 1976. – 500 с.

2. Основной технологический регламент цеха № 21 ОАО «Каустик». Производство хлорпарафинов и абгазной саяной кислоты.

3. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза : учеб.пособ. Для вузов / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов – М : Высшая школа, 2003. – 536 с.

## **МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ КРЕМНЕКИСЛОТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ШИННЫХ РЕЗИН**

В.Ф. Каблов, профессор.

В.П. Шабанова, доцент;

В.И.Аксенов, доцент.

Д.А. Питушкин, студент (ВХТ-501)

ВПИ (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ

Кремнекислотные наполнители (ККН) являются перспективными заменителями технического углерода для шинной промышленности. Однако, полная замена технического углерода на ККН невозможна из-за своеобразной структуры поверхности их частиц. При изготовлении резиновых смесей с использованием ККН наблюдается сильный разогрев и значительное повышение вязкости. Неудовлетворительная степень диспергирования ККН в резиновых смесях, и недостаточное взаимодействие их с полимером приводит к получению резин с большим разбросом показателей по прочности.

Кроме того, замена технического углерода на ККН приводит к снижению скорости вулканизации резиновых смесей.

Модификация ККН дорогостоящими кремнийорганическими соединениями не приводит к необходимым результатам.



Нами предложены новые многофункциональные модификаторы ККН, которые позволят улучшить технологические свойства резиновых смесей и повысить скорость их вулканизации.

Модификацию ККН проводили физическим, химическим и механохимическим способами.

В качестве химических модификаторов использовали различные азотсодержащие органические и неорганические соединения, простые полиэфирполиолы.

Проведен термодинамический анализ реакции модификации ККН. Разработаны условия проведения химической и механохимической модификации ККН (температура, время, порядок введения, соотношение реагентов, тип растворителя) для протекторных резин.

Предварительная механическая активация ККН повышает эффективность химической модификации.

Особый интерес вызывает проведение модификации ККН на стадии изготовления резиновых смесей. Эффект модификации подтвержден данными ИК-спектроскопии, термогравиметрии.

Эффективность действия ККН на свойства резиновых смесей начинается с дозировки 5 - 10 масс.ч. на 100 масс.ч. полимеров.

При изготовлении резиновых смесей снижаются вязкость, температура и время изготовления резиновых смесей. Модифицированный ККН легко и быстро вводится в резиновую смесь, и в дальнейшем ускоряет введение не модифицированного.

Повышение когезионной прочности резиновых смесей свидетельствует об увеличении взаимодействия полимера с ККН.

Введение модифицированного наполнителя или модификация его на стадии изготовления резиновых смесей повышает скорость вулканизации в зависимости от типа бутадиен-стирольного каучука на 5 - 15 % без уменьшения индукционного периода, приводит к получению более однородных по физико-механическим механическим показателям резин.

## **КЛЕЕВЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХЛОРИРОВАННОГО НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА**

Провоторова Д.А., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф.  
ВПИ (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ

Эпоксидирование, представляющее собой частный случай химической модификации, является весьма эффективным способом улучшения свойств каучуков. Благодаря высоким прочностным, адгезионным и диэлектрическим характеристикам материалов на основе

эпоксицированных каучуков последние применяются в различных отраслях техники в качестве покрытий, замазок, адгезивов, компаундов и т.п.

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

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

В данной работе рассматривалась возможность озонирования хлорированного натурального каучука (ХНК) с целью улучшения адгезионных свойств клеев на его основе.

Для озонирования был взят ХНК трёх марок: CR-10, CR-20 и S-20.

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

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

Таким образом, озонирование позволяет повысить прочность крепления вулканизатов, поэтому является целесообразным методом модификации ХНК.

Меняя один из параметров в процессе озонирования, можно добиться такого содержания эпоксидных групп, при котором показатели адгезионной прочности будут максимальными.

## **ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА**

М. С. Лобанова, В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко  
ВПИ (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ

Среди многообразия огнезащитных материалов встает задача оптимального выбора средств, обеспечивающих безопасность конструкций при воздействии открытого пламени применительно к конкретным объектам.

Методы по повышению огнезащиты конструкций основаны на использовании негорючих материалов, которые предотвращают возгорание и препятствуют распространению огня.

В настоящее время все отчетливей проявляется тенденция использования мер пассивной огнезащиты с помощью составов терморасширяющегося типа. Под воздействием пламени терморасширяющиеся покрытия резко увеличиваются в объеме – в несколько раз, с образованием вспененного слоя, представляющего собой закоксовавшийся расплав негорючих веществ (минеральный остаток), который покрывает защищаемые поверхности, заполняет щели и отверстия, изолируя очаг пожара. Этот слой имеет низкую теплопроводность и высокую устойчивость по отношению к огню. Эффективность материалов терморасширяющегося типа определяется тем, что для защиты от огня достаточно нанесения очень тонких покрытий – толщиной от нескольких десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров.

Основные преимущества данного типа огнезащитных материалов:

- обеспечение довольно большого ряда значений пределов огнестойкости;
- маленькие толщины покрытий – до 4 мм, небольшой расход и соответственно небольшие нагрузки на конструкции;
- высокие декоративные качества.

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

В настоящее время в мире в гражданском и промышленном строительстве находят все более широкое применение конструкционные и армирующие материалы на основе непрерывного стекловолокна, в том числе стеклопластики. Основным преимуществом стеклопластиков является повышенная прочность (для однонаправленных стеклопластиков ~ в 2 раза) и низкая плотность (~ в 4 раза) по сравнению с металлом. Кроме того, стеклопластики не подвергаются коррозии, и срок службы изделий, армированных стеклопластиком, в 2 и более раза превышает срок службы металлических изделий.

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

С целью устранения данного недостатка нами были разработаны новые огнезащитные покрытия для стеклопластика на основе перхлорвинилового смолы.

Исследуемые составы представляет собой 15 % растворы перхлорвинилового смолы марки CPVC в органических растворителях бутилацетат: ацетон в соотношении 1:1, с различным содержанием в качестве антипирена фосфорборхлорсодержащего соединения (ФБЭ).

Установлено, что наиболее оптимальное содержание ФБЭ составляет 8,5 – 11,5 % от массы исходной композиции.

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

Испытания покрытий проводились путем воздействия на обработанный образец стеклопластика источника открытого огня.

При этом фиксировалось изменение температуры на необогреваемой поверхности опытного образца с течением времени до момента достижения предельного состояния опытного образца стеклопластика и величина образовавшегося кокса.

За предельное состояние материала было принято появление черного пятна на необогреваемой стороне опытного образца – потеря целостности покрытия.

В результате испытаний установлено, что оптимальная толщина покрытия составляет 0,7 мм, при этом коэффициент вспучивания достигает 8,5 при различных содержаниях ФБЭ, а время достижения предельного состояния опытных образцов увеличивается в среднем в 2 раза.

В ходе работы также было исследовано влияние антипирена ФБЭ на физико-механические свойства покрытий. Из полученных данных следует, что величина когезионной прочности пленок разработанных составов практически не изменяется при введении в композиции антипирена ФБЭ. Кроме того, данное покрытие обладает водостойкостью - не происходит вымывания ФБЭ из состава покрытия.

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

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

## **МЕЖВУЗОВСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПО РАЗРАБОТКЕ РЕЦЕПТУР И ОПРЕДЕЛЕНИЮ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ КОМБИКОРМОВ НА ОСНОВЕ МОЛЛЮСКА ДРЕЙССЕНЫ**

В.Е. Костин, декан; Н.А. Соколова, ст. преподаватель;

Л.Е. Чен, студент ВПИ (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ.

В.В. Гамага, доцент, С.Н. Родионов, зав. лабораторией, ФГОУ ВПО ВГСХА

Для пресных водоемов южной части России одним из агрессивных организмов-обрастателей являются моллюски рода Дрейссена. Дрейссена обитает на глубине до 10 – 20 м (возможно и более), плотность моллюсков в скоплениях достигает подчас 10000 экземпляров на 1м<sup>2</sup> при биомассе 7

кг на ту же площадь. Обрастание дрейссеной может вызвать затруднения с подачей воды по трубопроводам, оно разрушающе действует на конструкционные материалы, усиливая их коррозию, создаёт дополнительные нагрузки на элементы гидротехнических сооружений.

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

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

Размеры гранул комбикорма диаметром 4 мм и длиной 6-8 мм являются наиболее универсальными для кормления подопытных животных. Плотность гранул  $\rho=1,35 \text{ г/см}^3$ . Такая плотность обеспечивает плавное погружение гранул в воде, что вместе с низкой размокаемостью позволяет использовать комбикорм для кормления различных видов рыб и раков. Полученный комбикорм в виде гранул отлично сохраняется в течение продолжительного времени при комнатной температуре и нормальной влажности без потери питательных и технологических качеств, что подтверждено лабораторными исследованиями для опытной партии комбикорма, хранившейся в указанных условиях в течение 1 года.

Анализ химического состава корма проводился в лаборатории «Анализ кормов и продукции животноводства» ВГСХА». Лабораторные исследования проводились с целью изучения пищевой ценности различных кормов. Пищевая ценность исследуемых кормов изучалась по следующим показателям: аминокислотный состав, содержание сырого протеина. Анализ аминокислотного состава, сырого протеина, сырой клетчатки, золы и жира проводился в лаборатории «Анализ кормов и продуктов животноводства» ФГОУ ВПО ВГСХА.

Полученный комбикорм сравнивался с готовым промышленным полнорационным специализированным комбикормом, выпускаемым компанией «Tetra» для кормления золотых рыбок (Tetra Goldfish). В результате проведенных исследований было выяснено, что содержание протеина в полученном корме примерно в 2 раза меньше, чем в предлагаемых промышленных кормах для кормления золотых рыбок (для раков протеина достаточно). В промышленном корме общий протеин составляет 41-44 %, а в разработанном комбикорме – всего 20,3 % от массы сухого вещества. Содержание протеина является одним из основных факторов прироста биомассы гидробионтов. Эксперимент продолжался два месяца, в каждой партии, опытной и контрольной, было по 4 представителя. В ходе эксперимента установлено, что прирост массы тела золотых рыбок, потребляющих экспериментальный корм, оказался примерно в 2 раза ниже, чем у золотых рыбок, потреблявших готовый промышленный корм. Прочие условия (объем аквариумов, состав воды, содержание растворенного кислорода, график кормления, освещение и др.) одинаковые. Гибель подопытных гидробионтов и отклонение в их поведении в ходе эксперимента не отмечалось. В настоящее время проводятся исследования, целью которых является увеличение доли протеина в экспериментальном корме до значения 40% при минимальном увеличении его себестоимости.

Таблица

Прирост массы гидробионтов

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

## ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРИЛАДАМАНТАНЫ С ДВУМЯ АТОМАМИ АЗОТА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Г. М. Бутов<sup>1</sup>, Б. Лысых<sup>1</sup>, В. М. Мохов<sup>2</sup>, И.Л. Далингер<sup>3</sup>, С.А. Шевелев<sup>3</sup>, Л.Д. Конюшкин<sup>3</sup> (<sup>1</sup>ВПИ (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ; <sup>2</sup>ВолгГТУ, <sup>3</sup>ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, г. Москва)

Адамантилсодержащие гетероциклические производные адамантана активно исследуются как потенциальные лекарственные препараты [1,2].

Основными способами получения N- и C-адамантилсодержащих азолов является кислотно-катализируемое адамантирование азолов различными функциональными производными адамантана [3], а также конденсация адамантилсодержащих дикарбонильных соединений с гидразином [4].

Однако данные способы характеризуются относительно невысокими выходами целевых продуктов, а также использованием сильноокислых сред.

Кроме того, известные способы получения адамантилсодержащих дикарбонильных соединений сложны и многостадийны.

Проведенные нами ранее исследования показали, что перспективным путем синтеза N-адамантилзамещенных азолов и дикарбонильных соединений является использование в качестве исходного реагента напряженного [3.3.1] пропеллана, 1,3-дегидроадамантана (1,3-ДГА), имеющего большое сродство к протону.

Нами впервые в мягких условиях в отсутствие катализаторов осуществлено взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с рядом азолов (**I**, **IV**): 4-метил-(**IIa**) и 4-бромпиразолами (**IIb**), 3(5)-метилпиразол (**IIc**), 3,5-диметил- (**IId**) и 3-метил-5-фенилпиразолами (**IIe**), 3,5-дифенилпиразолом (**IIf**), 1-метилпиразолом (**IIg**), а также с имидазолом (**IVa**) и 2-метилимидазолом (**IVb**).

Реакция 1,3-ДГА с N-незамещенными азолами **IIa-d**, **IIf**, протекает преимущественно по NH-связи азолов (до ~70-90%).

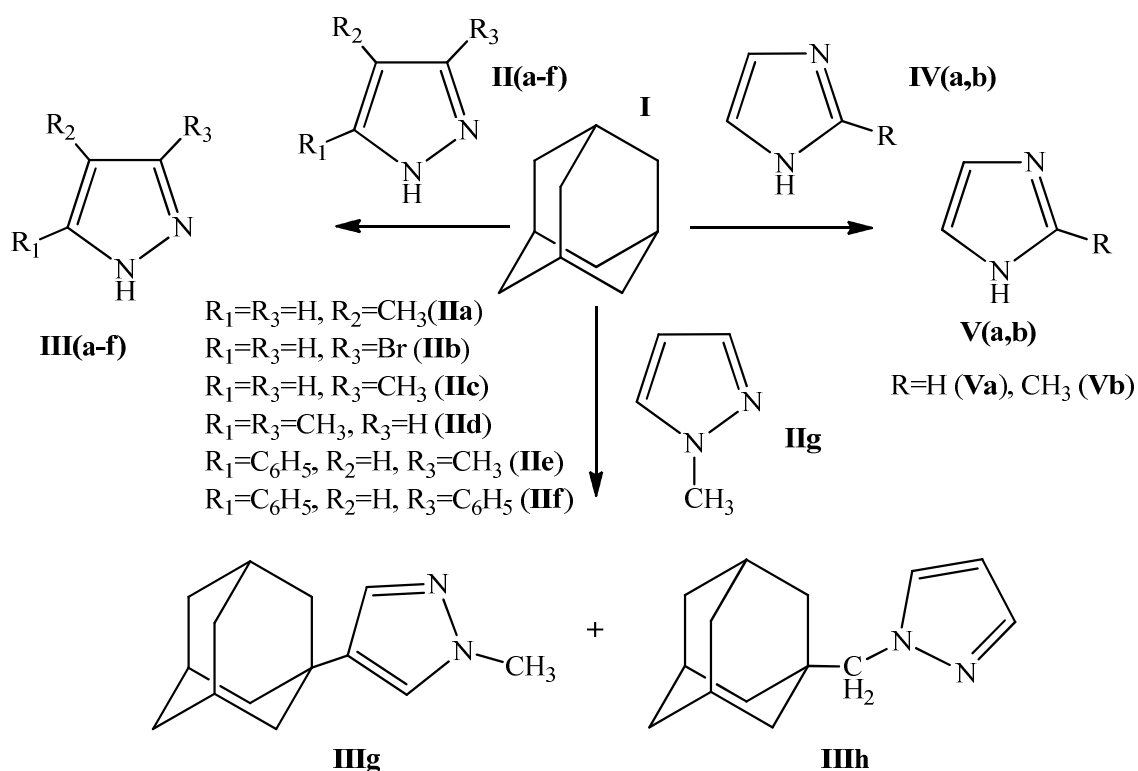
Однако, наряду с продуктами N-адамантилирования (**IIIa-d**), образуются также продукты C-адамантилирования атомов углерода кольца.

Установлено, что направление адамантирования дизамещенного 4-(адамант-1-ил)-3,5-R-пиразолов зависит от природы радикала R.

При адамантировании 3,5-диметилпиразола образуются продукт N-адамантилирования (80%) и продукт C-адамантилирования пиразольного кольца (19%).

При частичной замене метильной группы на фенильную (в случае **IIe**), помимо продуктов N-адамантилирования (70%) и C-адамантилирования (25%), обнаружено необычное адамантирование по метильной группе исходного азола, приводящие к образованию 3-(адамант-1-илметил)-5-фенилпиразола ( $\approx 4\%$ ).

Соотношение полученных продуктов 17,5:6,6:1. Все образовавшиеся в этой реакции продукты существуют в виде 3-х пар изомеров.



Для несимметричных побочных продуктов реакции – 3,5-*R*-1*H* пиразолов, существование изомеров связано с прототропной таутомерией 1*H*-незамещенного пиразола. Существование двух изомеров 1-(адамант-1-ил)-3(5)-метил-5(3)-фенилпиразола, по-видимому, обусловлено участием в реакции с 1,3-ДГА обоих таутомеров исходного пиразола **IIIe**.

В случае 3,5-дифенилпиразола наблюдается исключительно *N*-адамантилирование исходного пиразола (90%).

Реакция 1,3-ДГА с *N*-замещенным пиразолом **IIIg**, с применением кислотного катализатора, протекает преимущественно *C*-адамантилирование пиразольного кольца по 4-положению (**IIIg**). Также образуется продукты адамантилирования метильной группы 1-метил-1*H*-пиразола (**IIIh**). Соотношение получаемых продуктов 2:1.

При взаимодействии 1,3-дегидроадамантана с имидазолом и 2-метилимидазолом в массе при температуре 100 °С в течении 5ч были получены соответствующие адамантилсодержащие имидазолы (88% и 89% соответственно). Было установлено, выход получаемых продуктов зависит от строения исходного имидазола, наличие метильного заместителя во 2-положении имидазольного кольца снижает выход получаемого адамантилзамещенного имидазола.

Состав и строение продуктов реакции установлено методами ИК-, масс- и хромото-масс-спектроскопии, спектроскопии ЯМР 1*H*, 13*C*.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Small Organic Compounds Enhance Antigen Loading of Class II Major Histocompatibility Complex Proteins by Target the Polymorphic P1 Pocket.



Sabine Höpner, Katharina Dickhaut, Maria Hofstätter, Heiko Krämer, Dominik Rückerl, J. Arvid Söderhäll, Shashank Gupta, Viviana Marin-Esteban, Ronald Kühne, Christian Freund, Günther Jung, Kirsten Falk and Olaf Röttschke // *The Journal of Biological Chemistry*, vol.281, №50, 2006, 38535-38542.

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

3. В.Г. Цыпин, М.С. Певзнер, Е.Л. Голод. Окислительное алкилирование азолов. VII. Адамантилирование азолов в условиях окислительного генерирования 1-адамантильных карбокатионов.// *ЖОрХ*.-2001.-Т.37.-Вып № 12.- с .1843-1847.

4. A. Gonzales, J. Marquet, M. Moreno-Mañas. Metal complexes in organic synthesis. Preparation of  $\alpha$ -(1-adamantyl)- $\beta$ -dicarbonyl compounds and 4-(1-adamantyl)-3,5-disubstituted pyrazoles and isoxazoles. // *Tetrahedron* Vol. 42, No. 15. pp. 4253-4257,

## СИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА НА ОСНОВЕ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА

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

<sup>1</sup>ВПИ (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.И. Ломоносова

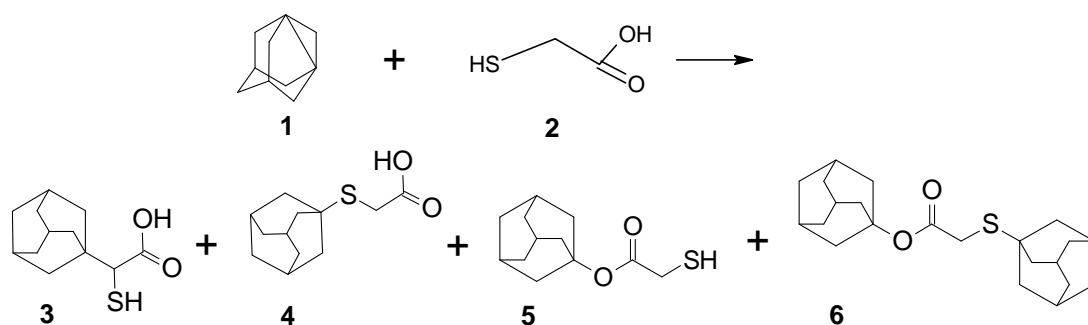
Серосодержащие соединения, содержащие адамантический фрагмент, могут найти применение в различных областях: в качестве полупродуктов в синтезе биологически активных веществ, в качестве объектов супрамолекулярной химии и др.

Перспективным путем синтеза серосодержащих производных адамантана является использование в качестве исходного реагента тетрацикло [3,3,1,1,<sup>3,7</sup>,0,<sup>1,3</sup>] декана (1,3-дегидроадамантана, 1,3-ДГА), который является представителем класса напряженных пропелланов.

Наличие неустойчивой пропеллановой связи, соединяющей инвертированные четвертичные углеродные атомы, делает это соединение чрезвычайно реакционноспособными в реакциях присоединения с раскрытием пропелланового цикла. В качестве серосодержащих субстратов в работе были использованы тиогликолевая и тиоуксусная кислоты, диметилтрисульфид, некоторые алкилтиурамы.

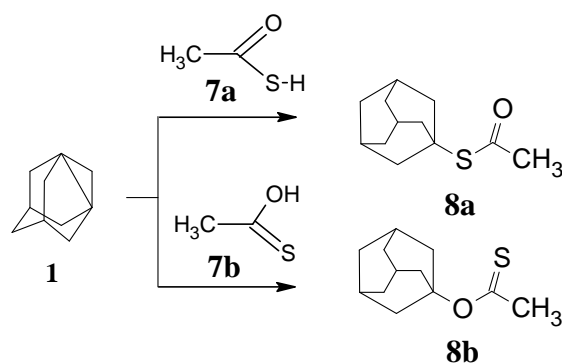
В литературе описаны реакции тиогликолевой кислоты с 3-(адамант-1-ил)-3-хлорпропеналем. В результате взаимодействия образуется 5-(адамант-1-ил) тиофен-2-карбоновая кислота и продукт

декарбоксилирования : 2-(адамант-1-ил)тиофен [1]. Нами была осуществлена реакция 1,3-ДГА с тиогликолевой кислотой. Методом хромато-масспектрометрии установлено, что при взаимодействии 1,3-ДГА (1) с тиогликолевой кислотой (2) образуются 1-адамантил (меркапто)уксусная кислота (3), (1-адамантилтио)уксусная кислота (4), 1-адамантилмеркаптоацетат (5) и адамантиловый эфир (1-адамантилтио)уксусной кислоты (6):



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

Тиоуксусная кислота (7a,b) может существовать как тиольной, так и в тионной форме. Было установлено, что взаимодействие 1,3-ДГА с тиоуксусной кислотой приводит к образованию S-эфиров (8a) и O-эфиров (8b) в соотношении 1:0,5.

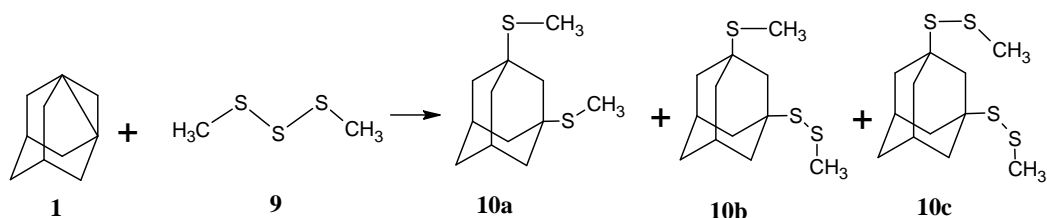


Суммарный выход продуктов составляет примерно 60%.

Реакции 1,3-ДГА с тиогликолевой и тиоуксусной кислотами протекают по ионному механизму.

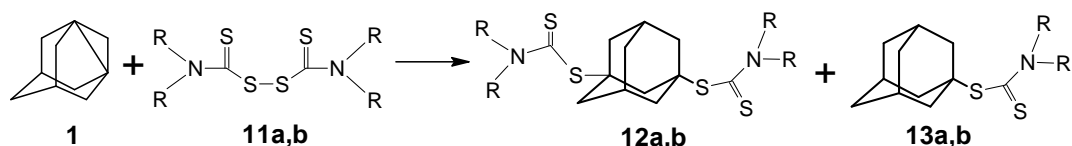
В литературе описаны реакции некоторых пропелланов, структурных аналогов 1,3-ДГА, с дисульфидами [2]. Реакции протекали с раскрытием

пропеллановой связи и образованием бис-сульфидов, в которых атомы серы связаны с инвертированными углеродными атомами пропеллана. В данной работе впервые исследовалась реакция 1,3-ДГА с одним из представителей полисульфидов – диметилтрисульфидом (9). Было установлено, что реакция ДГА с диметилтрисульфидом протекает по схеме:



В результате реакции образуется смесь продуктов симметричного и несимметричного строения в соотношении 10a:10b:10c = 1:4,5:1. Суммарный выход продуктов реакции после выделения составил 80%. Строение продуктов реакции установлено методом масс-спектрометрии и ЯМР  $^1\text{H}$  –спектроскопии.

Исследований взаимодействия 1,3-ДГА с тетраалкилтиурамдисульфидами нет. Проведенные синтезы 1,3-ДГА с тетраалкилтиурамдисульфидами показали, что в ходе реакции образуется смесь моно- и дизамещенных производных адамантана. Определение состава и строения продуктов реакции проводилось с помощью хромато-масс-спектрометрии, ЯМР $^1\text{H}$ -спектроскопии. Взаимодействие протекает по следующей схеме:



где 11a- тетраметилтиурамдисульфид ( $\text{R} = \text{CH}_3$ -); 11б- тетраэтилтиурамдисульфид ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ -); 12а -1,3-бис (диметилтиокарбамат) адамантан; 12б -1,3-бис(диэтилтиокарбамат) адамантан; 13а-1,3-диметилтиокарбаматадамантан; 13б -1,3-диэтилтиокарбаматадамантан.

Установлено, что при взаимодействии 1,3-ДГА с (11а) дизамещенный продукт (12а) образуется с выходом 91%, а выход монозамещенного продукта (13а) составляет 7%. Реакция 1,3-ДГА с (12б) идет в основном с образованием дизамещенного продукта (12б). Его выход составляет 96%. Монозамещенного продукта (13б) образуется менее 1% [3].

Таким образом, проведенные исследования открывают путь к синтезу труднодоступных серосодержащих моно - и 1,3-дизамещенных

производных адамантана, в которых атомы серы связаны с узловыми углеродными атомами. При этом продукты получаются в одну стадию. Синтез подобных структур методами комбинаторной химии, как правило, трудоемок и многостадийен.

#### Литература

1. В.П. Литвинов Реакция 3-(адамант-1-ил)-3-хлорпропеналя с тиогликолевой кислотой/ В.П. Литвинов, В.И. Шведов, В.С. Дермугин, В.С. Богданов // Изв. АН СССР. Сер.хим., 1984. №10. с.1581.
2. K. M. Majerski, Z. Majerski, B. Rakvin, and Z. Veksli. Free-Radical Reactions of a [3.1.1]Propellane, 2,4-Methano-2,4-didehydroadamante./ J. Org. Chem. 1989,54, 545-548.
3. Иванкина О.М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с тетраалкилтиурамдисульфидами / Д.А. Питушкин, О.М. Иванкина, Г.М. Бутов // Научный потенциал студенчества в XXI веке: матер. IV междунар. науч. конф. студ., аспирантов, молодых ученых. Т. 1. - Ставрополь, 2010. - С. 81-83.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ РОТОРНОГО ВЫПАРНОГО АППАРАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОЙ СИСТЕМЫ ARM WINMACHINE**

С.В. Лапшина, доцент.

Л.А. Бочарова, студентка группы ВТМ -521

ВПИ (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ

Аппараты со свободно стекающей пленкой могут быть эффективно использованы как массообменные, и в ряде случаев для проведения газожидкостных реакций.

Особо следует отметить перспективы применения роторно-пленочных аппаратов как теплообменников в процессах получения различных полимеров, обладающих высокой вязкостью.

Преимуществами рассмотренного пленочного аппарата являются кратковременный контакт раствора с поверхностью нагрева и некоторый рост коэффициента теплопередачи.

Недостатками пленочных аппаратов с подвижным ротором являются их сравнительно 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 также 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.

При проектировании роторно-пленочного испарителя особое место уделяется проведению прочностных расчетов, как наиболее сложных и трудоемких.

Для сокращения времени расчета и исключения влияния человеческого фактора разработана методика прочностного расчета основного элемента аппарата – ротора в среде САПР APM WinMachine.

APM WinMachine – наукоемкий программный продукт, созданный на базе современных инженерных методик проектирования, численных методов механики и математики.

Ротор аппарата представляет собой сложную конструкцию, состоящую из вала, ступицы насаженной на вал, опоры и непосредственно самих лопато

Расчет сборочного элемента ротора производился при помощи метода конечных элементов (МКЭ).

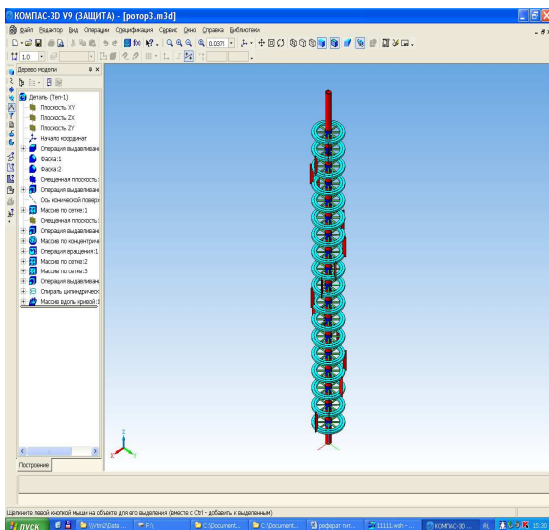


Рис.1 Модель ротора

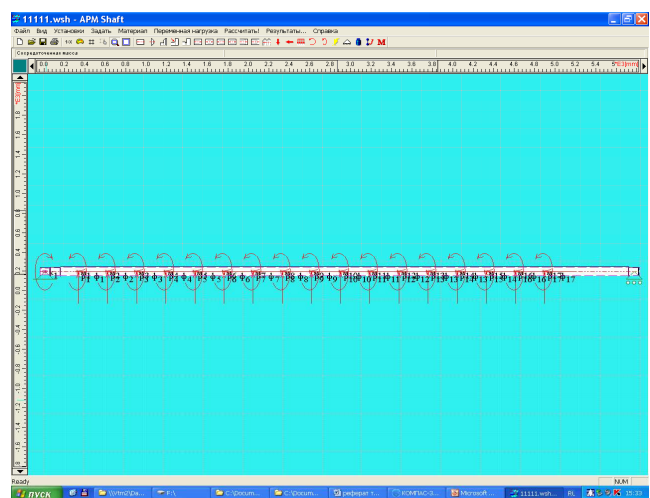


Рис.2 Модель ротора APM Studio  
В

В нашей стране для реализации МКЭ разработана САД/САЕ система APM WinMachine, созданная в Научно – техническом центре «Автоматизированное проектирование машин» (НТЦ АПМ).

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

После чего на расчет вал ротора отправлен в модуль APM Structure 3D. 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 ступицы, опоры и лопаток, учитывалось влияние рабочей среды на элементы конструкции.

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

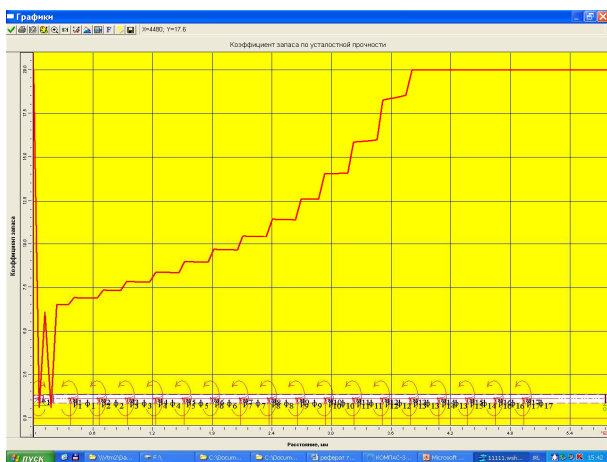


Рис.3 Результаты расчета

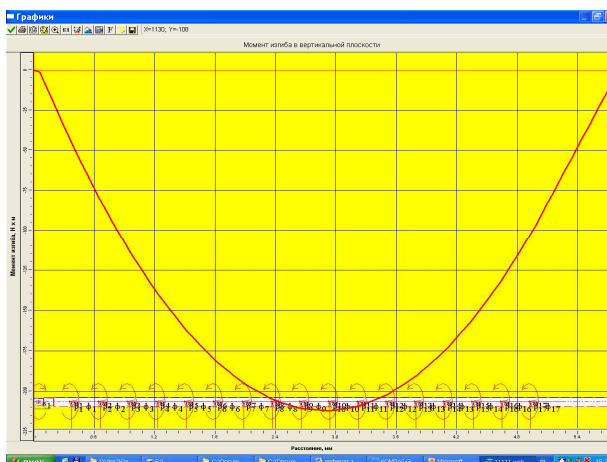


Рис.4 Результаты расчета

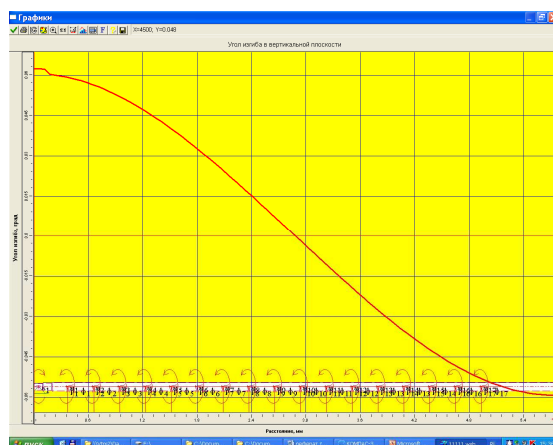


Рис.5 Результаты

## РАБОТА ТЕПЛООБМЕННИКА В НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ

А.В. Истомин, студент.

В.М. Шаповалов, профессор ВПИ (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ

Теплообменники являются одним из самых распространенных аппаратов химической промышленности. Большинство из них работает в стационарном режиме. Между тем в условиях эксплуатации имеют место регулярные отклонения параметров (температуры, расходы, состав теплоносителей). Для устойчивой работы теплообменников используется система автоматизации, которая снижает влияние внешних возмущений на выходные характеристики теплообменника, т.е. его качественные показатели.

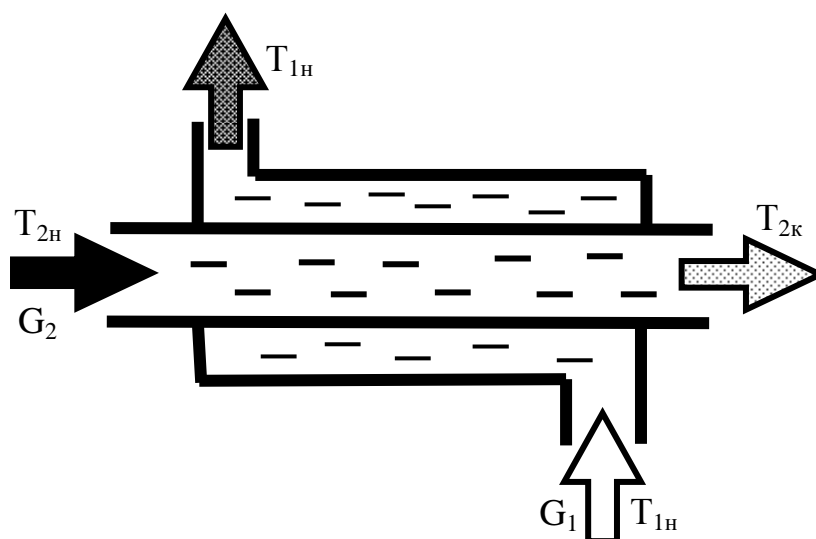


Схема теплообменника

Интерес представляет анализ влияния различного рода возмущений на выходные параметры аппарата. Знание динамических характеристик теплообменника необходимо для подбора приборов автоматического регулирования и их настройки.

Составим математическую модель работы теплообменника в неустановившихся режимах. Схема теплообменника типа «труба в трубе» представлена на рисунке. Результаты можно распространить на кожухотрубчатый теплообменник, если под центральной трубой понимать трубный пучок. На рисунке показан случай противотока, но расчётные выражения построены так же и для прямотока. Теплофизические свойства и коэффициенты теплоотдачи теплоносителей постоянны.

Для составления математической модели используется уравнение теплопередачи и теплового баланса.

Уравнение теплопередачи

$$\Phi = K \cdot F \cdot \Delta t_{cp}, \quad (1)$$

где  $\Phi$  – тепловой поток;  $K$  – коэффициент теплопередачи;  $F$  – площадь теплопередающей поверхности;  $\Delta t_{cp}$  – средняя разность температур.

При составлении теплового баланса в первом приближении будем считать, что температура в средней части горячего теплоносителя равна среднему арифметическому значений температур  $T_{2н}$  и  $T_{2к}$ , т.е. может быть представлена как  $0,5(T_{2н} + T_{2к})$  и аналогично – температура подогреваемой жидкости будет равна  $0,5(T_{1н} + T_{1к})$ . Уравнение теплового баланса для жидкостей в трубном и межтрубном пространстве может быть записано следующим образом:

$$\begin{bmatrix} \text{Скорость} \\ \text{изменения} \\ \text{энтальпии} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Приход тепла} \\ \text{с потоком} \\ \text{жидкости} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Отвод тепла} \\ \text{с потоком} \\ \text{жидкости} \end{bmatrix} \pm \begin{bmatrix} \text{Теплопередача} \\ \text{через стенку} \\ \text{трубы} \end{bmatrix} \quad (2)$$

Знак плюс в (2) относится к холодному, а минус – к горячему теплоносителю. Потери в окружающую среду не учитываем.

Рассмотрим случай постоянных расходов теплоносителей. Начальные температуры теплоносителей изменяются во времени.

Выполнен численный анализ модели. Рассмотрен случай синусоидального изменения температуры на входе горячего теплоносителя по синусоидальному закону, а также при ступенчатом изменении (понижении) начальной температуры горячего теплоносителя. Расчеты показывают, что продолжительность переходного процесса в объекте близка к времени пребывания теплоносителя.

### **ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ВЫТЯЖКА МЕТАЛЛОКОРДНОГО БРЕКЕРА РАДИАЛЬНОЙ ШИНЫ**

Каспаров А.А., Растеряев Ю.К., Агальцов Г.Н.,  
ОАО «Сибур-Волжский»

В радиальной пневматической шине (рис. 1) обрезаемые нити корда слоя (или слоев) каркаса охватывают ее всю (от борта до борта) и заворачиваются вокруг проволочных бортовых колец [1].

Нити корда каркаса такой шины разбегаются от бортовых колец радиально, совпадая с меридианами шины.

Радиальный каркас обеспечивает шине максимальную вертикальную упругость, и, тем самым, создает максимальный комфорт транспортного средства. Однако устойчивость геометрии радиального каркаса стремится к нулю.

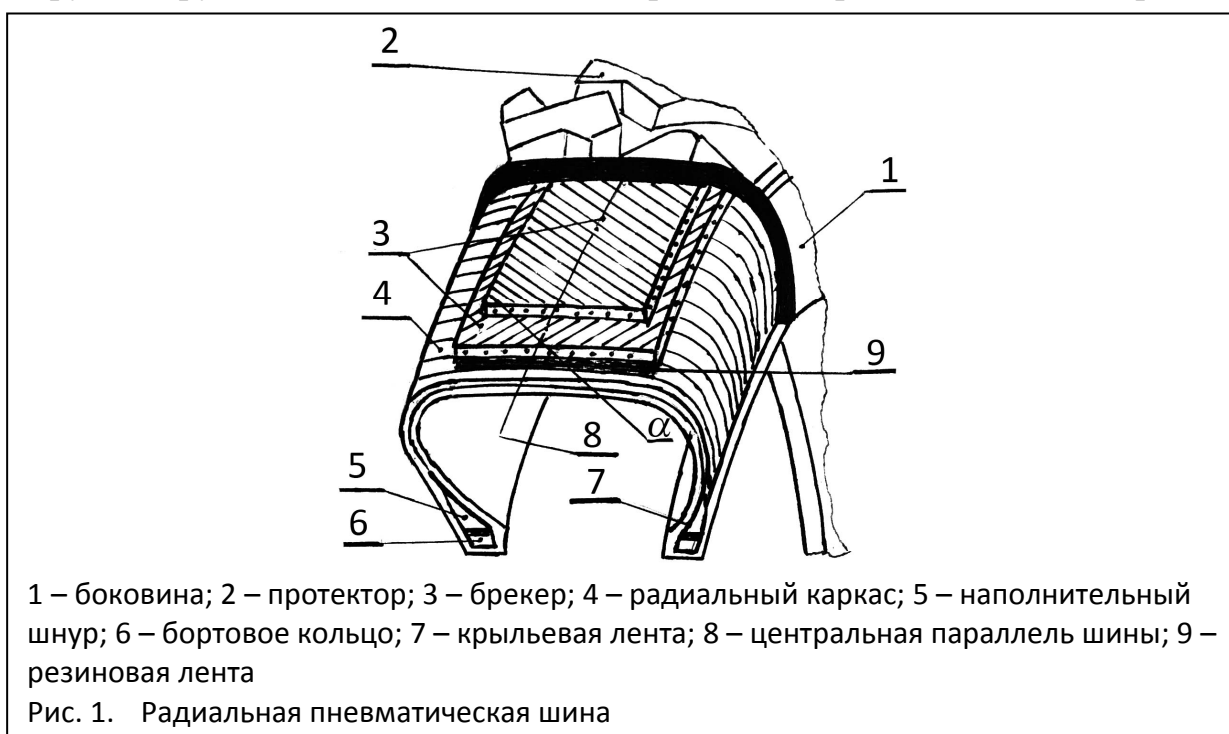
С другой стороны, при накачивании шины воздухом, радиальный каркас будет разрастаться по диаметру. Для устранения этого недостатка радиальный каркас опоясывают брекером.



В шинной промышленности брекером называют силовой элемент радиальной пневматической шины, представляющий собой слоистый резиновый пояс, армированный нитями корда (текстильными нитями корда или металлокордными нитями) с обрезанными концами на его краях (рис. 1).

Брекер сжимает радиальный каркас шины по нормали в зоне беговой дорожки протектора и ограничивает тем самым разрастание шины по диаметру.

Обрезиненные нити корда смежных слоев брекера перекрещиваются друг с другом и составляют с центральной параллелью шины (рис. 1)



малые углы  $\alpha$ .

В различных радиальных шинах углы  $\alpha$  могут колебаться по значениям от  $\pm 11^\circ$  до  $\pm 25^\circ$ , в зависимости от назначения шины.

Такая кордная матрица слоистого брекера обладает достаточной прочностью, чтобы воспринимать на себя большую часть напряжений, которые возникают в зоне короны шины.

Эти напряжения в зоне короны возникают как при нагружении шины внутренним давлением, так и за счет эксплуатационных нагрузок – радиальной и боковой сил, крутящего и тормозного моментов и др.

С другой стороны, такая кордная матрица делает брекер (резинокордный пояс) малорастяжимым в окружном направлении, что при накачивании шины и ограничивает ее разрастание по диаметру.

Брекер не может сколько-нибудь существенно изгибаться в плоскости контакта шины с дорогой, так как обладает достаточно большой боковой изгибной жесткостью, а в силу своего расположения в шине (рис. 1), брекер не может скручиваться. Однако брекер может достаточно хорошо изгибаться в радиальном направлении, сохраняя максимальный комфорт транспортного средства, который достигается за счет радиального каркаса.

Брекер радиальной шины должен иметь необходимый уровень значений изгибных жесткостей в разных плоскостях.

Известно, что интенсивность износа протектора шины определяется величиной работы трения в контакте шины с дорогой и соответственно значением коэффициента сопротивления боковому уводу. Величина коэффициента бокового увода пропорциональна изгибной жесткости брекера [2].

Чем выше значение коэффициента сопротивления боковому уводу, тем выше износостойкость шины.

Брекер обеспечивает устойчивое равновесие радиальной шине и «увод», который необходим при изменении направления движения автомобиля [4].

Число резинокордных слоев брекера зависит от материала нитей корда и назначения шины [1].

Например, для радиальных шин легковых автомобилей это число меняется от двух, если в слоях брекера используется в качестве армирующего материала металлокорд, и максимум до шести в случае сверхкрупногабаритных шин. При этом не следует забывать, что существенно изменяются и характеристики самого армирующего материала.

С целью уменьшения передачи вибраций и обеспечения плавного движения, между брекером и радиальным каркасом прокладывается резиновая прослойка, толщина которой может достигать до нескольких миллиметров [3].

В работах [5-7] разработан уточненный метод расчета напряженно-деформированного состояния (НДС) слоистого резинокордного брекера радиальной шины. Этот метод впервые позволил учесть влияние анизотропии упругих свойств нитей металлокорда, наличия свободных кромок у брекера и обрезанных концов у нитей металлокорда на упругие характеристики и жесткости брекера, на усилия в нитях корда и напряжения в связующей резине, на законы деформирования брекера. Выведены также формулы для расчета боковой изгибной жесткости брекера, от которой зависит износ протектора.

Формулы работ [5-7], которые определяют упругие характеристики и жесткости слоистого брекера, а также связи между их напряжениями и деформациями, являются четко выраженными функциями от таких

параметров, как: упругие константы резин и нитей корда в слоях брекера; ориентации, геометрических размеров и частоты нитей корда в слоях брекера; резиносодержания в слоях брекера; наличия в слоях брекера разных резин и различных кордов (вплоть до текстильных) и других макроскопических параметров брекера. Это дает широкую возможность конструктору для оптимизации параметров брекера на стадии проектирования.

Однако недостаточно только рассчитать конструкцию брекера с оптимальными параметрами, при которых он сможет обеспечить будущей шине во время ее эксплуатации минимально возможную установившуюся температуру в элементах шины, минимальное сопротивление качению шины с эксплуатации оными нагрузками и, следовательно, максимальную топливную экономичность.

Необходимо еще так организовать изготовление брекера, при котором металлокордный брекер будет получаться максимально монолитным, а также иметь одинаковые конструктивные и механические характеристики по всей длине брекера, рекомендованные расчетом [8].

Различают два способа изготовления брекера.

Послойный способ сборки характеризуется тем, что радиальный каркас шины поддувается до определенного заданного диаметра по короне. Затем производится последовательное наложение несущих резинокордных слоёв брекера на поддутый сырой радиальный каркас. Слои брекера при этом собираются на сыром поддутом каркасе стыковкой из предварительно закроенных по ширине и обрезанных под определённым углом резинокордных полотен (полос). Наконец, каждый несущий слой или группа несущих слоёв брекера прикатывается на сформованном сыром радиальном каркасе.

Одно из преимуществ послойного способа сборки брекера состоит в том, что брекер можно собирать любой конструкции с различным расположением резинокордных слоёв и резиновых деталей в нём.

Недостатком послойного способа сборки брекера является то, что сформованный сырой радиальный каркас (особенно в случае крупногабаритных шин) в течение длительного времени (до 20 мин) должен не изменять своих габаритов. Это очень сложно обеспечить, сырой радиальный каркас которых имеет массу 300 кг и более, что сказывается, в свою очередь, на точности воспроизводимости процесса от шины к шине.

Браслетный способ сборки брекера характерен тем, что брекерная кольцевая заготовка собирается отдельно. Затем производится формование радиального каркаса покрышки и соединение его с брекерным браслетом.

Преимущества браслетного способа сборки брекера состоят в следующем. Повышается производительность процесса сборки,

обеспечивается лучшее качество сборки за счёт соединения брекерного браслета со сформованным каркасом в течение короткого периода времени и сырой каркас не успевает изменить свои габариты сверх заданных размеров. Разгружается бортовая зона и поэтому практически исключается вытяжка нитей корда радиального каркаса из-под бортовых колец.

Недостатком браслетного способа сборки брекера является отсутствие возможности изготовления брекера сложной конструкции с определённой целью.

После наложения брекерного браслета на радиальный каркас, производится прикатка брекерных слоёв к каркасу для обеспечения монолитности и исключения воздушных пузырей.

Однако для прикатки металлокордного брекера радиальных крупногабаритных и сверхкрупногабаритных шин требуются значительные усилия, так как нити металлокорда обладают большой жёсткостью и сравнительно большим диаметром. Из-за этого происходит «сдирание» обкладочных резин с нитей металлокорда и последние оказываются «оголёнными». Кроме того, необходимого уровня дублирования слоёв брекера также не достигается. Перечисленные дефекты снижают качество шин.

Для решения этой проблемы в шинной промышленности, при изготовлении брекерного браслета, применяется так называемый процесс суперформования. Суть этого процесса заключается в том, что собранный брекерный браслет растягивается на брекерном шаблоне специальной конструкции.

Конструкция брекерного шаблона сложна в изготовлении и при формовании наблюдается неравномерность в уплотнении кольцевой заготовки по окружному периметру. Это обусловлено тем, что на брекерном шаблоне образуются зоны плотного прилегания кольцевой заготовки из слоёв брекера к поверхности барабана и зоны, где кольцевая заготовка не соприкасается с барабаном. Этот эффект ещё больше усиливается в брекерных заготовках, выполненных из металлокорда большого диаметра и жёсткости. Степень вытяжки брекерных слоев ограничена.

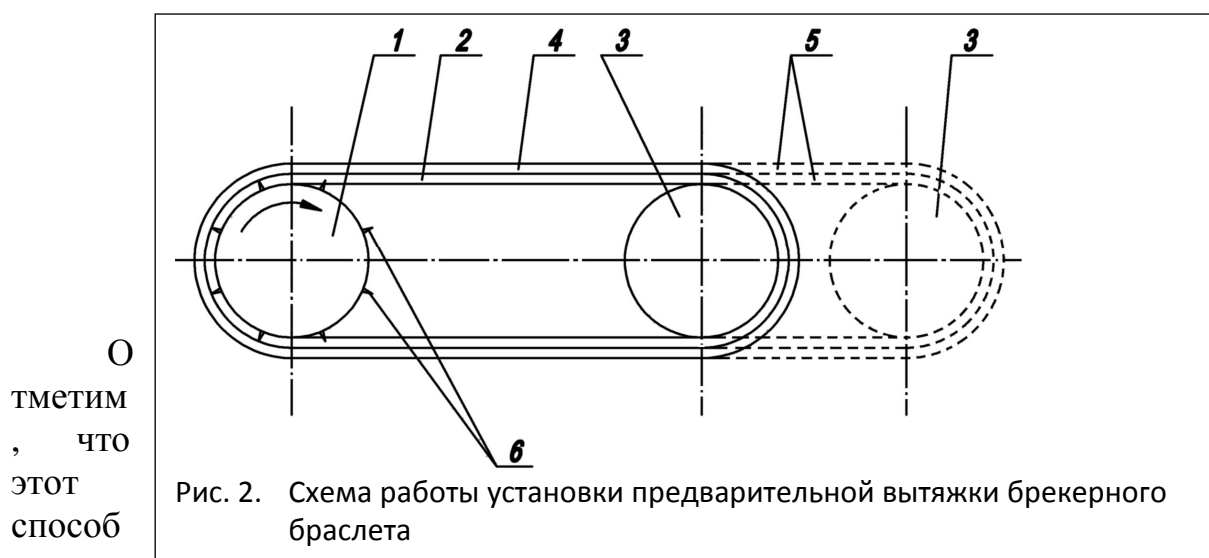
Для обеспечения однородности и монолитности слоёв брекера было предложено оригинальное техническое решение, позволяющее обеспечить равномерную вытяжку в каждом меридиональном сечении брекерного браслета.

Сущность способа изготовления брекерного браслета заключается в том, что при сборке кольцевой заготовки, её растягивают путём параллельного перемещения одного из двух барабанов, одновременно плоскопараллельно перемещают заготовку. На рис. 2 схематично изображено предложенное и реализованное на практике устройство для данного способа изготовления брекерного браслета.

Обработка брекерного браслета осуществляется следующим образом (смотри рис. 2). На приводной барабан 1 (привод вращения не показан) накладывают и закрепляют начало первого слоя 2 брекера, а конец его, обогнув барабан 3, стыкуют с закреплённым на барабане 1 началом. Затем начало второго слоя 4 накладывают на первый состыкованный слой 2 и вращением барабана 1 (вращение показано стрелкой) накладывают второй слой на первый, стыкуют его начало с концом. Все последующие слои, а также необходимые резиновые прослойки накладывают и стыкуют аналогично второму слою 4, получая, таким образом, заготовку 5 из слоёв брекера. В дальнейшем при вращении приводного барабана 1 заготовку 5 одновременно растягивают параллельным перемещением, по крайней мере, одного из двух барабанов. Благодаря вращению барабана 1 кольцевая заготовка 5 перемещается плоскопараллельно и равномерно уплотняется.

Наконец, собранную кольцевую заготовку 5 снимают с барабанов 1 и 3, предварительно возвратив барабан 3 в исходное положение. Брекерный браслет (кольцевую заготовку) устанавливают на сформованный радиальный каркас, прикатывают и далее известным способом накладывают (чаще навивают) протектор. После этого покрывка направляется на вулканизацию.

В целом брекерный браслет получается более монолитным без приложения касательных («сдирающих») усилий к резиновой обкладке металлокорда.



сборки покрышек радиальных пневматических шин был внедрён на опытном производстве ГосНИИ КГШ г.Днепропетровск. На него в Комитет Российской Федерации по патентам и товарным знакам (Роспатент) была подана с приоритетом от 27.09.95 заявка №95116707 на изобретение «Способ сборки покрышек пневматических шин» / Скорняков Э.С., Каспаров А.А., Гитников А.Г., Растеряев Ю.К., Лапкина А.А. Получено положительное решение от 05.03.97.

К основным характеристикам брекера радиальной пневматической шины, которые определяют её выходные показатели, относятся:

1. Жёсткость брекера на растяжение (окружная жёсткость);
2. Жёсткость брекера на изгиб относительно оси  $x$  (или  $z$ ), касательной к меридиональному направлению  $\theta$  шины;
3. Боковая изгибная жёсткость брекера.

Предложенная установка по предварительной вытяжке брекера позволяет улучшить вышеназванные характеристики брекера и тем самым положительно повлиять на выходные характеристики радиальной пневматической шины.

Сравнительные лабораторно-стендовые испытания показали, что радиальные крупногабаритные пневматические шины 21.00R33 (для автосамосвалов грузоподъемностью 42 тн.) с предварительной вытяжкой металлокордного брекера до 4 % и общей вытяжкой до 8 % имеют:

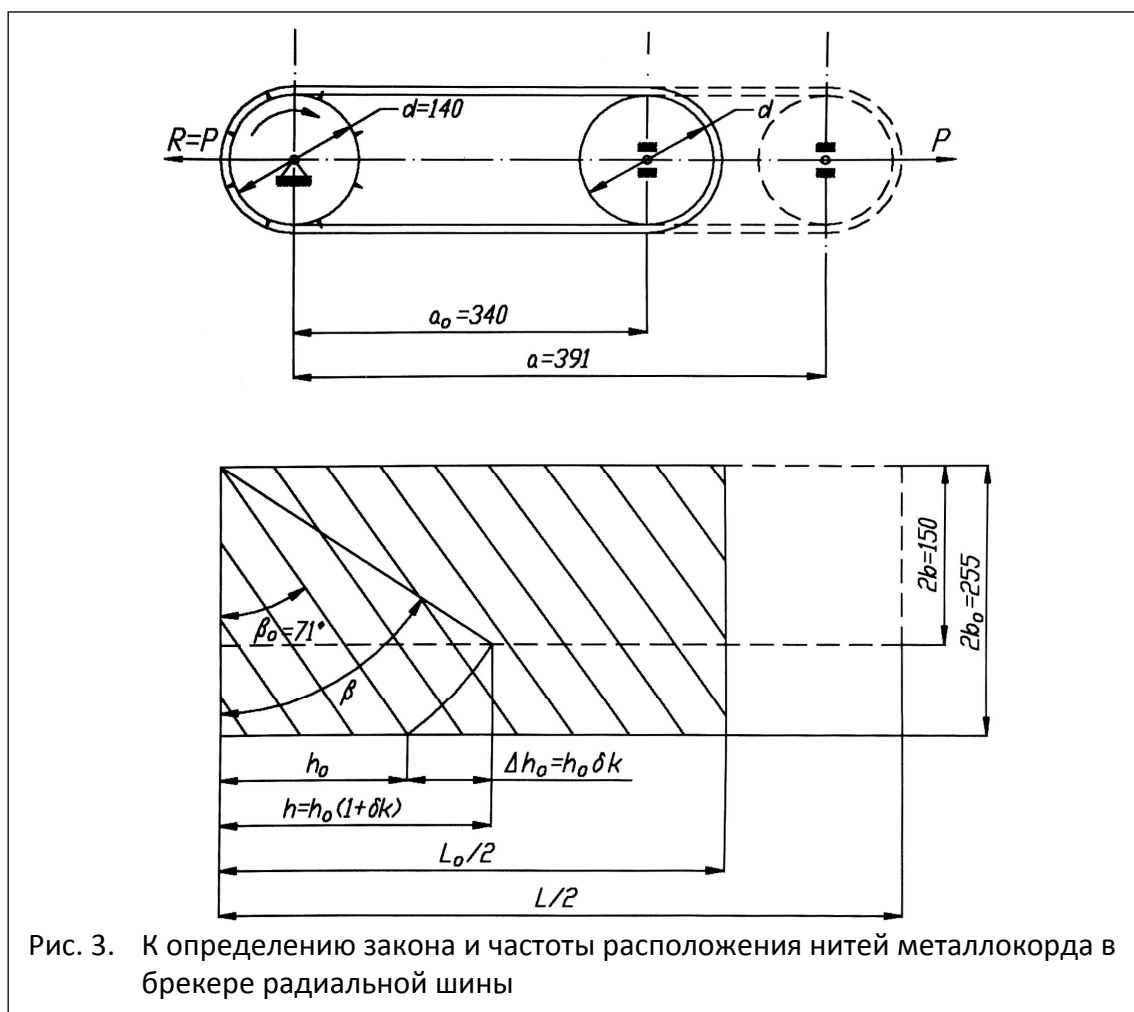
- уменьшенное значение потерь на качение на 15 % (экономия топлива до 3%).
- сниженную температуру, установившуюся по углу протектора, на (7-9) °С.

Таким образом, предварительная вытяжка брекера может рассматриваться как технологический способ снижения потерь на качение и уровня установившейся температуры в протекторе при качении с эксплуатационной нагрузкой радиальной пневматической шины.

Почему радиальная крупногабаритная пневматическая шина с металлокордным брекером, получившим предварительную вытяжку, имеет меньшие потери на качение и меньшую установившуюся температуру по сравнению с радиальной шиной без предварительной вытяжки брекера? Потому, что предварительная вытяжка брекера значительно снизила силовую неоднородность шины в целом. Существенно уменьшились изменения по различным меридиональным сечениям шины ее параметров, как жёсткость брекера на изгиб относительно оси  $x$  (радиальная изгибная жёсткость), боковая изгибная жёсткость, окружная (продольная) жёсткость брекера на растяжение. Это ощутимо снизило у катящегося колеса вынужденные колебания деформаций как в брекере, так и в стенках шины.

Чтобы в дальнейшем можно было проводить исследования напряжённо-деформированного состояния (НДС) крупногабаритной шины, которое вызвано внутренним давлением или внутренним давлением

и местными эксплуатационными нагрузками, необходимо, прежде всего, установить закон изменения хода нитей металлокорда и их частоту в процессе вытяжки брекера.



Для отыскания закона, определяющего ход нитей металлокорда в слоях брекера при его вытяжке, были проведены экспериментально-теоретические исследования. Кольцевую заготовку слоя брекерного браслета располагали на модельной установке по вытяжке брекера (рис. 3).

Начальная длина слоя брекерного браслета, расположенного на модельной установке по вытяжке брекера (рис. 3), составляла

$$L_0 = \pi d + 2a_0 = \pi \cdot 140 + 2 \cdot 340 = 1119,823 \text{ мм.}$$

Начальный диаметр слоя брекерного браслета составлял

$$D_0 = L_0 / \pi = 1119,823 / \pi = 356,45037 \text{ мм.}$$

Конечная длина слоя брекерного браслета после вытяжки составляла

$$L = \pi d + 2a = \pi \cdot 140 + 2 \cdot 391 = 1221,823 \text{ мм.}$$

Конечный диаметр слоя брекерного браслета после вытяжки составлял

$$D = L/\pi = 1221,823/\pi = 388,91834 \text{ мм.}$$

Таким образом, вытяжка по длине слоя брекерного браслета от начального состояния до конечного (готового) состояния составила

$$\delta = \frac{D - D_0}{D_0} = \frac{388,91834 - 356,45073}{356,45073} = 9,1085828 \cdot 10^{-1},$$

то есть приблизительно 9,11 %.

Длина нити металлокорда в слое брекерного браслета составляла

$$\ell = \frac{2b_0}{\cos \beta_0} = \frac{255}{\cos 71^\circ} = 783,24614 \text{ мм,}$$

где  $2b_0 = 255$  мм – измеренная начальная ширина слоя брекерного браслета;

$\beta_0 = 71^\circ$  – измеренный начальный угол нитей металлокорда в слое брекерного браслета (угол закроя), рис. 3.

Измеренная конечная ширина слоя брекерного браслета после вытяжки на величину  $\delta$  составила

$$2b = 150 \text{ мм.}$$

Поскольку нити металлокорда практически нерастяжимы, то их конечный угол согласно рис. 3 будет равен

$$\arccos \beta = \arccos \left( \frac{2b}{\ell} \right) = \arccos \left( \frac{150}{783,24614} \right) = 78,959042^\circ.$$

Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными замерами угла  $\beta$ .

С другой стороны, согласно рис. 3 имеем

$$\sin \beta = \frac{h}{\ell} = \frac{h_0(1 + \delta k)}{\ell}, \quad (1)$$

где  $k$  – коэффициент, учитывающий поворот нитей металлокорда во время вытяжки слоя брекерного браслета на величину  $\delta$ .

Но из рисунка 3 также следует, что

$$\sin \beta_0 = \frac{h_0}{\ell}. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), получаем искомый закон, определяющий ход нитей металлокорда в слое брекера

$$\sin \beta = (1 + \delta k) \sin \beta_0. \quad (3)$$

Из (3), с учётом измеренных параметров, находим коэффициент  $k$

$$k = \left( \frac{\sin \beta}{\sin \beta_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{\delta} = \left( \frac{\sin 78,959042^\circ}{\sin 71^\circ} - 1 \right) \cdot \frac{1}{9,1085828 \cdot 10^{-1}} \cong 0,42. \quad (4)$$



Полное число нитей металлокорда в исходном слое брекерного браслета, находящегося на модельной установке, равно

$$N^* = \frac{\pi \cdot D_0 \cdot \cos \beta_0}{t_0} = \pi \cdot D_0 \cdot i_0 \cdot \cos \beta_0, \quad (5)$$

где  $t_0$  – шаг нитей металлокорда в исходном слое (до вытяжки) брекерного браслета;

$i_0$  – частота нитей металлокорда в исходном слое брекерного браслета.

В готовом (после вытяжки) слое брекерного браслета число нитей сохраняется и

$$N^* = \frac{\pi \cdot D \cdot \cos \beta}{t} = \pi \cdot D \cdot i \cdot \cos \beta, \quad (6)$$

где  $t, i$  – соответственно шаг и частота нитей металлокорда в готовом слое (после вытяжки на величину  $\delta$ ) брекерного браслета.

Сравнивая (5) и (6), а также замечая, что

$$\delta = \frac{D - D_0}{D_0} \quad \text{или} \quad \frac{D}{D_0} = 1 + \delta, \quad (7)$$

определяем, наконец, искомую частоту нитей металлокорда в готовом слое (после вытяжки) брекерного браслета

$$i = \frac{i_0 \cdot \cos \beta_0}{(1 + \delta) \cdot \cos \beta}. \quad (8)$$

Для определения  $\cos \beta$ , входящего в формулу (8), можно с учётом (3) получить

$$\cos \beta = \sqrt{1 - \sin^2 \beta} = \sqrt{1 - (1 + \delta k)^2 \sin^2 \beta_0}. \quad (9)$$

Работа, представленная выше по предварительной вытяжке металлокордного брекера, – небольшой, но важный «винтик» во всей схеме создания шины.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Бидерман В.Л., Гуслицер Р.Л., Захаров С.П., Ненахов Б.В., Селезнев И.И., Цукерберг С.М. Автомобильные шины (конструкция, расчет, испытание, эксплуатация). – М.: Госхимиздат, 1963. – 383 с.
2. Иванов В.П., Пращикин В.Н., Слюдиков Л.Д., Упорина Л.А. Влияние конструкции брекера из металлокорда на эксплуатационные свойства грузовых шин Р // Каучук и резина. – М.: 1971. – №2. – С. 32-35.
3. Rapin M.P. Introduction aux journeys d'études sur le pneumatique // Ingenious de l'automobile. – 1979. – 533, N10. – PP. 557-567.
4. Бухин Б.Л. Введение в механику пневматических шин. – М.: Химия, 1988. – 222 с.
5. Растеряев Ю.К., Каспаров А.А. Теория деформирования брекера // Труды II Международного симпозиума. Том Б. «Механика

- эластомеров». Днепропетровск, июнь 1997. Межведомственный сборник научных трудов «Геотехническая механика», вып. 11. Дніпропетровськ: «Поліграфіст». – 1999. – С. 100-142.
6. Растеряев Ю.К., Каспаров А.А. Упругие параметры и жесткостные свойства брекера радиальной пневматической шины // Простор: Научно-информационный сборник. Вып. №10. – М.: НИИШП, 1996. – С. 30-52.
  7. Растеряев Ю.К., Каспаров А.А. Боковая изгибная жесткость брекера радиальной шины // Простор: Научно-информационный сборник. Вып. №2 - 3. – М.: НИИШП, 1997. – С. 69-81.
  8. Каспаров А.А. Повышение ресурса и снижение сопротивления качению крупногабаритных шин// Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.02.06 – «Динамика, прочность машин, приборов и аппаратуры». М., – 2002, 26 с.

## **БИОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ**

В.Е. Костин, декан; Н.А.Соколова, ст. преподаватель; Л.А. Василькова, аспирант; С.Н. Бондаренко, доцент; В.Ф. Каблов, директор  
ВПИ (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ.

В.В. Гамага, доцент; С.Н. Родионов, зав. лабораторией ФГОУ ВПО  
ВГСХА, г. Волгоград

Природные материалы, такие как тростник, дерево, солома и т.д. применяются в качестве строительных, отделочных и декоративных материалов. Их широкому применению способствуют невысокая стоимость, технологичность, доступность, теплоизоляционные свойства. Кроме того, из этих материалов изготавливают различные элементы декоративной отделки.

Одним из основных недостатков конструкций из природных материалов является их пожароопасность.

Особую опасность представляет то, что они могут загораться при воздействии малокалорийных локальных источников тепла и огня, таких как искра, непотушенные сигареты и спички, угли и т. д.

Поэтому очень важно понизить их горючесть, чтобы увеличить время возгорания и распространение пламени, создать более жесткие условия для воспламенения (более высокие значения температур, потока энергии и т.д.).

Как следует из хроники событий последнего времени, возникающие при воздействии малокалорийных локальных источников тепла и огня пожары наносят огромный экономический ущерб и приводят к человеческим жертвам. Поэтому разработка огнезащитных составов, способных предотвратить пожар или, по крайней мере, уменьшить его последствия, является очень актуальной задачей.

Для природных материалов, таких как тростник или дерево, которые выполняют, в том числе, и декоративные функции, подходит обработка поверхности специальными огнезащитными средствами (пасты, краски, лаки, пропитки на различной основе и т.д.).

При этом к огнезащитным составам для природных материалов предъявляются требования, одним из которых является безопасность для людей и животных.

В ВПИ (филиал) ВолгГТУ разработана технология получения огнезащитных составов, представляющих собой водные растворы фосфорборсодержащих соединений. Огнезащитный состав при нормальных условиях представляет собой вязкую неокрашенную жидкость и является устойчивым химическим соединением, не образующим токсичных веществ при воздействии других веществ или факторов производственной среды.

Исследования на биологическую безопасность различных огнезащитных составов проводились на базе вивария Волгоградской государственной сельскохозяйственной академии, совместно с сотрудниками лаборатории «Анализ кормов и продуктов животноводства». Для эксперимента использовались два огнезащитных состава, разработанных и произведенных в ВПИ (филиал) ВолгГТУ, содержащие 10% и 20% фосфорборсодержащих соединений, а также три огнезащитных состава промышленного производства. Для всех промышленных огнезащитных составов указана безопасность для теплокровных животных. Для определения биологической безопасности был проведен эксперимент на белых лабораторных мышах. Эксперимент проводился на 6 группах лабораторных мышей (1 контрольная группа и 5 опытных) по 5 особей в каждой группе. В состав рационов вводилось зерно, обработанное разными огнезащитными составами. Для обработки использовалось зерно пшеницы. Контрольная группа получала необработанную пшеницу, 1-я опытная группа – пшеницу, обработанную 10%-ным фосфорборсодержащим составом, 2-я опытная группа – 20%-ным фосфорборсодержащим составом, 3-я опытная группа – «OLIMP», 4-я опытная группа – «WOOD MASTER – КСД», 5-я опытная группа – «Сенеж огнебио». Обработка зерна проводилась до полного смачивания приведенными составами с последующим просушиванием. Зерно вводилось в состав рациона рацион в количестве 4,5 грамм на голову ежедневно. Эксперимент проводился в течение месяца. Помимо зерна

пшеницы в состав рациона входили зерно ячменя и овса, сочные и животные корма, хлеб.

Обработанное зерно охотно поедалось мышами, без остатка. Сохранность по группам составила 100 %, за исключением 5-й опытной группы. Через 20 дней в 5-й опытной группе пала первая мышь, еще через 10 дней - вторая. Мыши данной группы отличались истощением и мышечной дистрофией и плохо потребляли воду.

По окончании эксперимента был проведен убой мышей с последующим отбором крови для морфологических исследований, а также внутренних органов (почек, легких, кишечника, печени, селезенки, сердца) для гистологических исследований.

При визуальном осмотре внутренних органов было отмечено, что значительных изменений размеров и других морфологических признаков почек, селезенки у мышей всех опытных групп, кроме 5-й, не выявлено. У одной мыши третьей группы были выявлены опухоли – липомы, образование которых может быть не связано с испытуемым огнезащитным составом. У мышей 5-й опытной группы легкие были белесые, (в то время как в норме должны быть розово-красные), наблюдалась мышечная дистрофия, а также дистрофия некоторых органов.

При визуальном осмотре внутренних органов мышей 1-й и 2-й опытных групп, в кормлении которых использовалось зерно, обработанное фосфорборсодержащими соединениями, явных отклонений от нормы не наблюдалось.

Для полной картины и подтверждения биологической безопасности для теплокровных животных необходимо проведение гистологических исследований внутренних органов и морфологические исследования крови, которые в настоящий момент проводятся в лаборатории «Анализ кормов и продукции животноводства» совместно сотрудниками ВГСХА и ВПИ.

Предварительный анализ результатов исследований показал, что из всех огнезащитных составов определенную биологическую опасность представляет состав №5. Разработанные в ВПИ фосфорборсодержащие огнезащитные составы, по результатам предварительных исследований относительно безопасны для теплокровных.