

филиал

ВПИ
В о л г Г Т У

**Химия,
химические процессы и
технологии**

1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАН В РЕАКЦИЯХ С ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Бутов Г.М., Дьяконов С.В., Паршин Г.Ю., ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Мохов В.М., ВолгГТУ

Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с рядом полигалогенпроизводных метана (галоген – бром, йод), проходит по связи углерод-галоген с образованием 1,3-дизамещенных производных адамантана. Также осуществлено взаимодействие с рядом алкил-, арил- и аллилгалогенидов (в случае бромистого аллила также получен 1-аллил-3-бромадамантан, реакция 1,3-дегидроадамантиана с хлористым бензилом приводит к получению смеси продуктов присоединения по связям углерод-водород и углерод-хлор в близком процентном соотношении, что, по-видимому, связано с высокой реакционной способностью как атома галогена, так и протона метиленовой группы).

Реакции 1,3-дегидроадамантиана с моно-, ди- и полихлорэтанами, в ряде случаев протекали как по связи углерод-галоген, так и углерод-водород в различных соотношениях.

Исследовано взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с некоторыми галогенпроизводными карбоновых кислот. Реакции 1,3-дегидроадамантиана с N,N-диалкиламидами α -бромалканкарбоновых кислот протекают с разрывом связи C–Br и приводят к образованию 1,3-дизамещенных производных адамантана.

Также изучено взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с рядом этиловых эфиров α -галогенкарбоновых кислот (галоген – фтор, хлор, бром). Установлено, что в случае фтора реакция протекает исключительно с разрывом связи C–H с образованием монозамещенных производных адамантана. В случае хлора реакция протекает как по связи C–H, так и по связи C–Cl с образованием как моно-, так и дизамещенных производных адамантана, с увеличением количества атомов хлора возрастает доля 1,3-дизамещенных производных адамантана. В случае Br реакция протекает с разрывом связи C–Br с образованием 1,3-дизамещенных производных адамантана.

Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с хлорангидридами карбоновых кислот протекает с разрывом связи C–Cl с образованием 1,3-дизамещенных производных адамантана.

Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с α -бромкетонами из ряда: - бромацетон, α -бромацетофенон, α -бромциклогексанон протекает с разрывом связи C–Br с получением (3-бромадамант-1-ил)алкил- или арилкетонов.

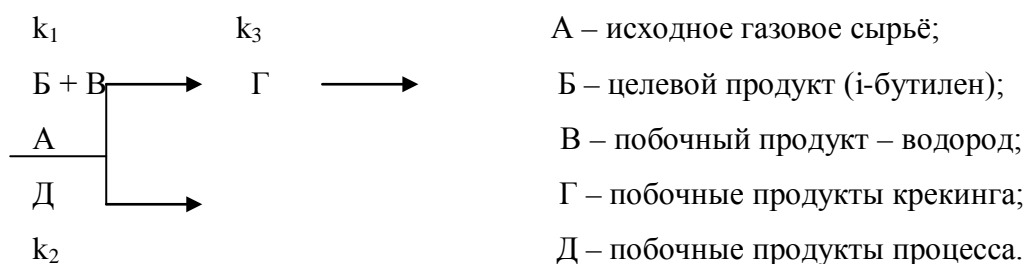
Состав и строение полученных продуктов подтверждены методами тонкослойной хроматографии, ЯМР¹ Н-, ИК- и хромато-масс – спектрометрии.

ПРОБЛЕМЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ

С.А. Заруднев, О.А. Тишин, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Одно из направлений переработки углеводородного сырья – процессы дегидрирования, которые занимают важное место в нефтехимической промышленности. В настоящей работе нами рассматривается процесс дегидрирования изобутановой фракции в «кипящем» слое алюмо-хромового катализатора при температуре 570-610 °С и давлении до 0,5 МПа (до 5 кгс/см²), осуществляемый на промышленной установке РБ-1,2 ОАО «Каучук», г.Волжский.

При теоретическом анализе кинетики процесса использовался метод «технологических группировок», согласно которому, суммарный процесс дегидрирования газового сырья в общем виде можно записать следующим образом:



Для получения грубой модели процесса, нами были приняты следующие допущения: гидродинамический режим работы газо-каталитической системы реактора приближен к режиму идеального вытеснения; возможность протекания обратных реакций гидрирования не учитывается; несмотря на технологический перепад температур по высоте слоя катализатора, температура в зоне реакции постоянна.

Теоретически, при описании процесса дегидрирования изобутановой фракции до изобутилена с помощью «метода технологических группировок», была получена зависимость селективности процесса дегидрирования от степени разложения исходного сырья имеющая вид:

$$\varphi_B = 1 - \left(\frac{k_3}{k_1 - k_2} \right) \times \left(\frac{X_A}{1 - X_A} \right) \quad \text{или} \quad \varphi_B = 1 - \left(\frac{\frac{k_3}{k_1}}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \right) \times \left(\frac{X_A}{1 - X_A} \right), \quad (1)$$

где φ_B – селективность процесса дегидрирования бутан-изобутановой фракции по целевому продукту (изобутилену), доли %;

X_A – степень конверсии исходного сырья, доли %.

В случае, когда скорости образования целевого продукта и его дальнейшего разложения соизмеримы между собой и гораздо больше скорости образования побочных продуктов, выражение (1) принимает вид:

$$\varphi_B = 1 - \left(\frac{k_3}{k_1} \right) \times \left(\frac{X_A}{1 - X_A} \right) \quad (2)$$

Последняя зависимость применима при граничных условиях:

$$0 \leq X_A \leq \frac{k_1}{k_3} \Big/ 1 + \left(\frac{k_1}{k_3} \right) \quad (3)$$

На рисунке 1 представлена графическая интерпретация полученных результатов. При этом отношение констант скоростей – « k_3/k_1 » было определено методом обратной подстановки значений селективности и степени конверсии $\varphi_B \approx 85...87\%$, $X_A \approx 44...45\%$.

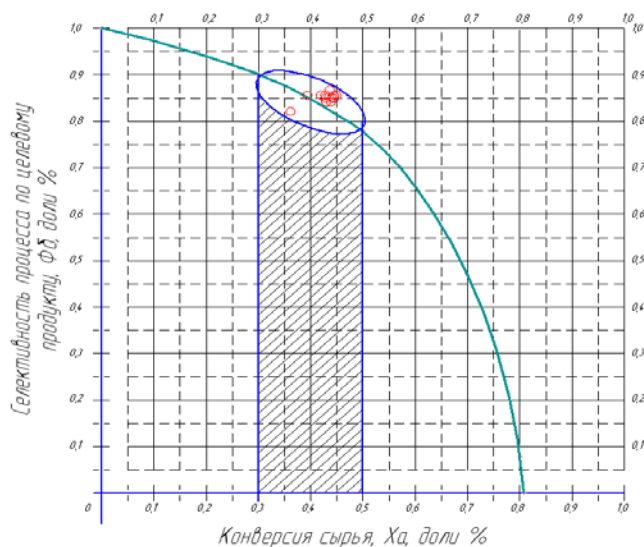


Рисунок 1 – Зависимость селективности от конверсии

Полученные данные позволили определить оптимальные значения селективности и конверсии, при которых достигается высокий выход продукта с минимальными тепловыми и материальными затратами.

Список используемой литературы:

1. Кравцов А.В. Анализ и прогноз эффективности работы реакторного блока процесса дегидрирования n-парафинов с применением математической модели / А.В.Кравцов, Э.Д.Иванчина, В.А.Зуев, И.А.Козлов, А.В.Милишников, Е.Н.Ивашкина, Е.М.Юрьев (Томский политехнический университет, ООО «КИНЕФ») // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. - №2. – С.16-22.

2. Булкатов А.Н. Применение процессов дегидрирования для переработки углеводородного сырья в продукты нефтехимии / А.Н. Булкатов (ЗАО «Управляющая компания Стратегические активы») // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. - №10. – С.30-39.

3. Справочник нефтехимика: Справочник / под ред. С.К. Огородникова. – в 2-ух томах, Т.1. - Л.: Химия, 1988. – 496 с.

4. Постоянный технологический регламент дегидрирования изобутана в производстве МТБЭ отделения И-2 цеха И-2-3 (5-ТР-И-2), ОАО «Каучук», г. Волжский.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИПА РУ

М. Я. Логвинова, А. И. Кузнецов, А. В. Крылов, Е. Э. Потапов, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Модификатор РУ многие годы и в настоящее время является основным и наиболее эффективным модифицирующим агентом для шинной промышленности и промышленности РТИ.

Оказалось, однако, что достоинства модификатора РУ заключаются не только в его высокой эффективности. В процессе изучения его свойств, структуры, механизма действия, исследователям удалось обнаружить такие эффекты и закономерности, которые позволили им, хотя бы и гипотетически сформулировать новые теоретические подходы к решению проблем рецептуростроения резин и созданию новых высокоэффективных ингредиентов, используя представления о «внутри рецептурных взаимодействиях между компонентами резиновых смесей», в результате которых могут быть или созданы новые соединения, или определены оптимальные условия применения традиционных продуктов.

Эти подходы заключаются в следующем:

- во-первых, изучить характер или внутри рецептурных взаимодействий, или взаимодействий, происходящих между компонентами ингредиента на стадии их изго-

товления, определить их влияние на реакционную способность (активация или дезактивация);

- во-вторых, зная характер этих взаимодействия, их энергетику прогнозировать еще на стадии поиска таких веществ их реакционную способность.

В настоящей работе предпринята пока еще предварительная попытка ответить на эти вопросы и развить данные представления.

Структура модификатора РУ изучена достаточно подробно. Проведенные нами рентгеноструктурные исследования позволили уточнить структуру данного молекулярного комплекса. Нами впервые показано с помощью квантово-химических расчетов с использованием метода *DFT* и оригинальной программы «*Priroda*» распределение электронных плотностей на атомах в молекуле ГМТА до и после вступления в процессы комплексообразования. По этим расчетам можно сделать вывод, что энергия водородной связи (или любого другого комплексного характера) между компонентами, распределение зарядов на атомах реагирующих компонентов могут явиться мерой, критерием для будущей модифицирующей активности таких соединений в резинах.

Изменяя термодинамические параметры данной характеристики мы можем влиять на реакционную способность этих соединений в резинах. Для того чтобы этот тезис частично подтвердился, нами были синтезированы впервые аналоги модификатора РУ, в которых уротропиновая компонента заменена на другой азотсодержащий гетероцикл. Исходные азотсодержащие гетероциклы отличаются структурой четвертичного атома азота, поэтому в качестве модели использовались молекулярные комплексы с координацией по различным атомам азота. Термодинамические параметры этих комплексов существенно отличаются друг от друга, включая и степень поляризации четвертичных атомов в этих гетероциклах, что в определенной степени отразилось на их модифицирующей активности в модельных резинах.

В данной работе изучена кинетика разложение данных модифицирующих систем. При термическом распаде модифицирующих систем на основе молекулярных комплексов фенолов и ГМТА наблюдается интенсивное выделение газообразных продуктов. Изучение кинетики этих процессов, а также количественного состава газов позволяет сделать определенные выводы о механизме модифицирующего действия молекулярных комплексов резорцина и ГМТА в резинах, оптимизировать технологию их применения. Ранее считали, что выделение аммиака есть критерий модифицирующей активности. Однако, как показывает наш случай, это не всегда так. При хороших показателях свойств вулканизатов модифицированных РТ и РБУ, данные молекулярные

комплексы совсем не выделяют газообразные продукты аминного типа. Основными побочными продуктами в этом случае являются алкил – и фенил амины.

Общий вывод, который можно сделать на этом этапе исследований заключается в следующем: необходима максимальная степень поляризации четвертичного атома азота в соответствующих гетероциклах, в частности, уротропина, чтобы в максимальной степени облегчить его распад в условиях изготовления резиновых смесей и их вулканизации, а следовательно повысить реакционную способность модифицирующих соединений в резинах.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ НАНЕСЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ

В.Б. Ряснов, В.М. Шаповалов, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

После нанесения полимерного покрытия (расплава) труба подвергается интенсивному охлаждению с наружной поверхности. Охлаждение осуществляется путем орошения водой из лотка. Учитывая низкую теплопроводность полимерного покрытия, его поверхность принимает температуру, близкую к температуре охлаждающей воды. Процесс охлаждения полимера сопровождается существенной усадкой поверхностных слоёв, в то время как внутренние слои остаются в вязко-текучем состоянии. Усадка обусловлена повышением плотности полимера с уменьшением температуры. Усадка покрытия может привести к возникновению напряжений, превышающих предел прочности и трещинообразованию на поверхности. Поскольку температурное поле в покрытии нестационарное, то и температурные напряжения изменяются во времени. Представляет интерес проанализировать изменение напряжений в полимерном покрытии в процессе охлаждения. Вероятно, можно подобрать режим охлаждения, при котором температурные напряжения в покрытии не будут достигать опасной величины, что предотвратит образование трещин.

Для полимеров характерно сложное реологическое поведение, особенно в широком интервале температур. Если в процессе охлаждения поверхностные слои покрытия находятся в состоянии, близком к упругому (модель Гука). Слои покрытия, близкие к поверхности трубы находятся в расплавленном состоянии, которое можно охарактеризовать в первом приближении как вязкую жидкость (реологическая модель вязкой жидкости). Также для полимеров характерна нелинейная зависимость плотности от температуры, поэтому в общем случае коэффициент линейного расширения зависит от тем-

пературы. Но в пределах настоящего рассмотрения будем полагать этот параметр постоянным, не зависящим от температуры.

Более точной реологической моделью поведения покрытия в широком интервале температур является модель Максвелла. Но её применение связано со значительными математическими трудностями. Поэтому используем двухслойную модель механического поведения покрытия. Рассматриваем нижние слои покрытия, находящиеся в расплавленном состоянии, как упругий материал с модулем упругости, близким к нулю. Верхние же слои покрытия, вплоть до границы кристаллизации, как гуковское тело с модулем упругости, изменяющимся с температурой. Температурное поле симметрично относительно оси трубы, но изменяется по длине (по Эйлеру), либо во времени (по Лагранжу). Также будем считать, что поперечные сечения остаются плоскими и осевая деформация отсутствует. Если в начале процесса охлаждения напряжения в покрытии отсутствуют, то по мере охлаждения напряжения возрастают, достигая наибольшего значения в конце охлаждения.

При расчете учитывались первые 20 членов рядов. Точность вычисления собственных чисел 10^{-6} . При малых числах Фурье ряды плохо сходились, что характерно для решений, полученных методом разделения переменных. Однако с увеличением числа Фурье сходимость рядов быстро улучшалась, и кривые распределения температур и напряжений становились достаточно гладкими. При анализе результатов расчёта внутренних напряжений и температуры в покрытии видно, что осевые напряжения увеличиваются линейно от стенки трубы к свободной поверхности покрытия. Распределение тангенциальных напряжений близко к линейному закону. На поверхности трубы тангенциальные напряжения – растягивающие, а на свободной поверхности покрытия – сжимающие. Следовательно, существует цилиндрическая поверхность, на которой тангенциальные напряжения имеют нулевую величину. Радиальные напряжения имеют сжимающий характер, и нелинейно увеличиваются по абсолютной величине от свободной поверхности к стенке трубы.

Также в работе рассматривался случай температурозависимого модуля упругости покрытия. При этом, необходимо отметить, что механическое поведение полимеров с изменением температуры достаточно сложно и, кроме того, зависит от типа полимера. Для покрытия используется не чистый полимер, а композиция: полиэтилен, наполненный углеродом. Он используется для того, чтобы снизить величину термического расширения, а следовательно и величину температурных напряжений. Но в качестве предварительного рассмотрения был выбран случай чистого полимера. ПЭНП способен

кристаллизоваться. Наличие разветвлений ограничивает степень кристалличности (менее 60 %). Температура плавления составляет 108-110 °С. Высокая скорость кристаллизации делает величину степени кристалличности и, следовательно, свойства ПЭ мало зависящими от режима охлаждения. Экспериментальных данных о температурной зависимости модуля упругости в литературе обнаружить не удалось. Поэтому в качестве примера принималось, что модуль упругости в интервале температур $T_{\text{среды}}$ и $T_{\text{плавления}}$ изменяется по параболической зависимости. А выше температуры плавления модуль упругости принимает нулевое значение. Термические напряжения будут минимальны при равенстве коэффициентов линейного расширения покрытия и основы (стальной трубы).

Полученные выражения при составлении математической модели можно использовать для инженерных оценок величины внутренних температурных напряжений в покрытии и в качестве теста при отладке компьютерных программ.

МОРФОЛОГИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, СОДЕРЖАЩЕГО НЕКОТОРЫЕ ПРОТИВОСТАРИТЕЛИ

А.Ф. Пучков, М.П. Спиридонова, В.Ф. Каблов

Известно, что повышение озоностойкости резин на основе БНК, решается различными технологическими приемами: применением в рецептуре резиновых смесей высокого содержания противостарителей; совмещением БНК с поливинилхлоридом (ПВХ) на стадии твердых полимеров при приготовлении резиновых смесей; предварительным совмещением ПВХ с БНК на стадии латекса. Однако, отмеченные методы не всегда эффективны, что может быть выражено частичным совмещением полимеров; снижением морозостойкости; не достаточно длительной защитой от тепла, кислорода и озона. Одним из путей повышения озоностойкости резин на основе БНК является полимерная противостарительная паста ПД-1, представляющая собой ПВХ желатинированный сплавом противостарителей. В данном случае полимерная противостарительная паста не только увеличивает озоностойкость резин, но и обеспечивает более длительную защиту от тепла и кислорода, так как желатинизация ПВХ способствует уменьшению нерационального расхода противостарителя за счет снижения скорости диффузии.

Последние разработки касаются как улучшения технологических, так и эксплуатационных свойств ПД-1. Совершенствование технологии позволило получить пасту практически постоянной вязкости. Для этого процесс образования пластизоля ведут в

узком температурном интервале при интенсивном перемешивании ПВХ и желатинирующей группы. Последующее термостатирование пасты, также в узком температурном интервале, приводит к глубокой и равномерной желатинизации ПВХ. Эксплуатационные свойства пасты повысились в результате использования в желатинирующей группе синергической системы противостарителей. Принципиально система выбранных противостарителей может оказывать самостоятельный желатинирующий эффект, так как это эвтектическая система с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии при нормальных условиях представляет собой высоковязкую жидкость и способна проникать в зерна ПВХ. Использование ПД-1 в резинах заключается в равномассовой замене 5-10 мас.ч. БНК при одновременном исключении из рецептуры всей противостарительной группы, что обеспечивает дополнительный экономический эффект.

**ВКЛАД БОРСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В АДГЕЗИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ
БЛОКИРОВАННЫХ ПОЛИИЗОЦИОНАТОВ**

Туренко С.В., Пучков А.Ф., Каблов В.Ф., ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Несмотря на то, что сегодня предлагается достаточно много новых промоторов адгезии резин к металлокорду, лидирующие позиции по потреблению на шинных заводах России занимают лишь некоторое из них, в частности, стеарат кобальта и манобонд. Содержание металлов переменной валентности (МПВ) в их составе довольно значительно и находится в интервале 9-20 % мас. Относительно высокое содержание металлов переменной валентности обуславливает тот факт, что они являются одними из самых дорогостоящих ингредиентов для резин.

Поэтому исследования в области разработки модификаторов, не содержащих или содержащих незначительное количество МПВ в составе, остаются весьма актуальными.

Как показали исследования, совместное использование блокированных полиизоцианатов с солями МПВ и борсодержащими соединениями (БСС) позволяет получать модификаторы с меньшим, чем в известных промоторах, содержанием металлов переменной валентности. Тем не менее, полученные продукты обеспечивают высокий уровень адгезионных свойств в резинокордных системах и позволяют, в достаточной степени, сохранить их после паро-воздушного, термоокислительного, солевого и теп-

лового старения. Наблюдаемый эффект можно объяснить взаимной активацией соединений, входящих в состав полученных модификаторов. Можно отметить, что использование блокированных полиизоциантов в отсутствие МПВ и БСС не позволяет добиться желаемого результата. При этом, как правило, ухудшаются адгезионные свойства после солевого и паровоздушного старения. В то же время, отсутствие БП в композициях отрицательно сказывается на исходных прочностных показателях резино-кордных систем.

Разработанные модификаторы, представляет собой хелатные комплексы, образованные металлами переменной валентности и бидентантными лигандами - блокированными полиизоцианатами. Борсодержащие соединения, присутствующие на стадии синтеза комплексов, ускоряют образование последних. Кроме того, ЯМР идентифицирует БСС в составе комплексных соединений.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА В РЕАКЦИЯХ С АЛКИЛБЕНЗОЛАМИ

Г.М. Бутов, В.М. Мохов, Е.А. Камнева, К.Р. Саад, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

В литературе отсутствуют данные исследований кинетики реакций с участием 1,3-ДГА, за исключением одной работы по кинетике реакции 1,3-ДГА с кислородом. Поэтому получение каких-то количественных характеристик реакций с его участием является актуальной задачей.

Данная работа является первой попыткой изучения реакционной способности 1,3-ДГА в реакциях с ароматическими соединениями.

Изучение кинетики быстро протекающих реакций представляет некоторую трудность, так как использование хроматографических методов анализа не представляется возможным. В связи с этим реакционную способность оценивают методом конкурирующих реакций, а не прямым измерением скорости.

Эксперимент проводили в следующих условиях: молярное соотношение алкилбензол : бензол : 1,3-ДГА: H_2SO_4 равно 1:1:1: 0,0001, температура реакции 35°C. Состав реакционной массы установлены методом хромато-масс-спектрометрии.

Результаты расчета относительной реакционной способности алкилбензолов в реакциях с 1,3-ДГА по отношению к бензолу: толуол 2,72; этилбензол 2,59; изопропилбензол 2,36; *o*-ксилол 2,83.

На основе полученных экспериментальных данных для данной реакционной серии построена зависимость $\lg k/k_0$ от значений констант Брауна σ^+ .

После математической обработки полученной зависимости получено уравнение, связывающее относительную реакционную способность с σ^+ константами Брауна заместителей в кислотно-каталитических реакциях с 1,3-ДГА:

$$\lg k/k_0 = -5,08 \sigma^+ + 1,01 \quad (r = 0,9915).$$

Таким образом, впервые исследована относительная реакционная способность 1,3-ДГА в каталитических реакциях с ароматическими соединениями. Установлено, что при введении электронодонорных заместителей в ароматическое ядро скорость реакции 1,3-ДГА с субстратом возрастает. Найдена корреляционная зависимость реакционной способности, позволяющая сделать предположение об электрофильном по отношению к субстрату характере реакции.

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ 1% КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ *n*-НИТРОТОЛУОЛА

Бутов Г. М., Зорина Г. И., Курунина Г. М., ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Известно, что *o*- , *m*- , *n*-толуидины применяют в производстве трифенилметановых, тиазиновых, сернистых красителей и азокрасителей, аминотолуолсульфокислот, крезолов; а *n*-толуидин входит в состав многих ингибиторов коррозии и используется для производства фуксина; *m*-толуидин применяют для получения 3-хлортолуола поэтому подбор эффективных катализаторов гидрирования нитротолуолов является актуальной задачей [1].

Данная работа проводится в рамках научно-исследовательской работы кафедры ВХТ «Изучение кинетических закономерностей реакции гидрирования органических соединений на платиновых и палладиевых катализаторах, нанесенных на ОРЗЭ» [2,3].

Целью работы является изучение влияния природы носителя (оксида редкоземельного элемента), концентрации этилового спирта в водно-спиртовой среде и кинетических закономерностей реакции гидрирования *n*-нитротолуола (определение порядка реакции и расчет константы скорости).

Реакцию осуществляли в мягких условиях (температура 20 ± 5 °С, давление водорода – атмосферное), на лабораторной установке, которая позволяет измерять объем поглощенного водорода в единицу времени.

Для исследований был использован метод квантово-химических расчетов молекул *n*-нитротолуола (*n*-н-т) и *n*-аминотолуола (*n*-а-т), в частности, метод DST. Расчет производился по оригинальной программе Д.Ланкова (МГУ, программа «Priroda 202»).

Для того, чтобы можно было воспользоваться уравнениями формальной кинетики для расчета константы скорости и порядка реакции, необходимо, чтобы реакция протекала в кинетической области. Поэтому была проведена серия опытов по гидрированию *n*-нитротолуола на 1% Pt катализаторе, нанесенном на Gd_2O_3 , в которых изменялась скорость перемешивания. Скорость перемешивания варьировалась от 264 до 816 качаний в минуту, при числе качаний равном ~500 кач/мин скорость становится постоянной, поэтому все дальнейшие опыты проводили при скорости равной примерно 500-550 кач/мин.

На рисунке 1 представлена кинетическая кривая гидрирования *n*-нитротолуола на катализаторах 1%Pt/ Gd_2O_3 и 1%Pt/ Al_2O_3 . Кинетическая кривая представлена в виде зависимости скорости (*W*, мл H_2 /мин) и потенциала (*E*, В) от объема поглощенного водорода (*V*, мл H_2). Из рисунка видно, что гидрирование *n*-нитротолуола протекает с постоянно уменьшающейся скоростью. Регулярное уменьшение скорости гидрирования в ходе процесса может быть объяснено тем, что на поверхности катализатора происходит конкурентное взаимодействие исходных молекул *n*-нитротолуола и продуктов реакции - *n*-аминотолуола.

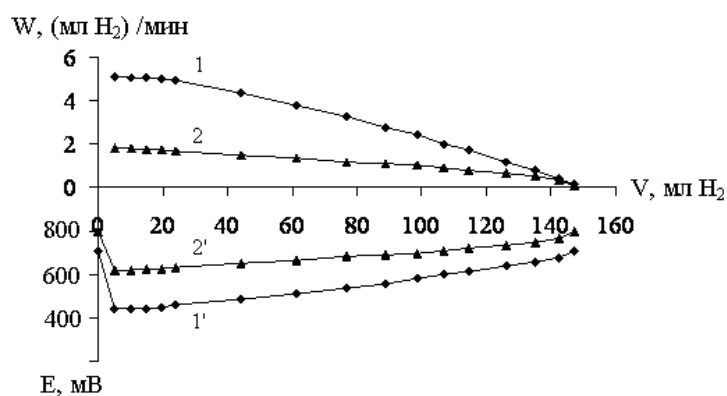


Рисунок 1 – Зависимость скорости (*W*, мл H_2 /мин) реакции гидрирования *n*-нитротолуола на 1%Pt/ Gd_2O_3 (1) и 1% Pt/ Al_2O_3 (2) катализаторах, от объема поглощенного водорода (*V*, мл H_2)

По мере гидрирования *n*-нитротолуола наблюдается возрастание потенциала. Потенциал коррелируется с падением скорости гидрирования *n*-нитротолуола, и к концу процесса он достигает своей первоначальной величины.

На рисунке 2 представлена гистограмма зависимости активности 1% платиновых катализаторов, нанесенных на ОРЗЭ от природы носителя (ОРЗЭ) в реакции гидрирования *n*-нитротолуола. Из гистограммы видно, что для всех изученных катализаторов скорость гидрирования *n*-нитротолуола в 1,3-2,8 раза выше, чем на 1% Pt/Al₂O₃, который взят в качестве катализатора сравнения. Максимальной активностью обладают катализаторы, нанесенные на ОРЗЭ, расположенные в центральной части лантаноидного ряда.

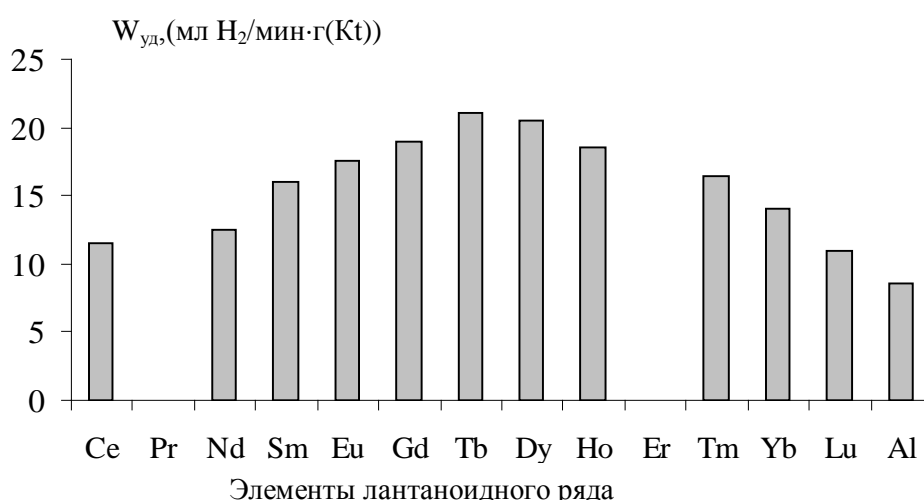


Рисунок 2 – Зависимость активности 1% платиновых катализаторов, нанесенных на ОРЗЭ от элемента носителя в реакции гидрирования *n*-нитротолуола

Так как *n*-нитротолуол практически не растворяется в воде, то провести процесс его гидрирования в водной среде не представлялось возможным. Поэтому сначала следовало подобрать такой растворитель, который его хорошо бы растворял. В качестве растворителя был выбран этиловый спирт. Был приготовлен спиртовой раствор *n*-нитротолуола, параллельно готовились водно-спиртовые растворы, используемые в качестве среды реакции гидрирования. Была изучена зависимость концентрации этилового спирта в водно-спиртовой среде на скорость гидрирования *n*-нитротолуола. Для гидрирования использовали 10, 20, 40, 60, 80 и 100 % растворы этилового спирта. Результаты гидрирования *n*-нитротолуола на 1%Pt/Gd₂O₃ катализаторе в различных водно-спиртовых растворах представлены на рис. 3, из которого видно, что в различных водно-спиртовых растворах скорость гидрирования *n*-нитротолуола различна. Так в 10 % растворе процесс гидрирования заканчивается за 110 минут, в 20 % растворе – за 70

минут и т.д. Причем начальная скорость гидрирования *m*-нитротолуола различна: в первом случае она равна 3,5 мл Н₂/мин, во втором случае 5,4 мл Н₂/мин и т.д. Наибольшая скорость наблюдается в водно-спиртовых растворах, содержащих 10-20 % этилового спирта.

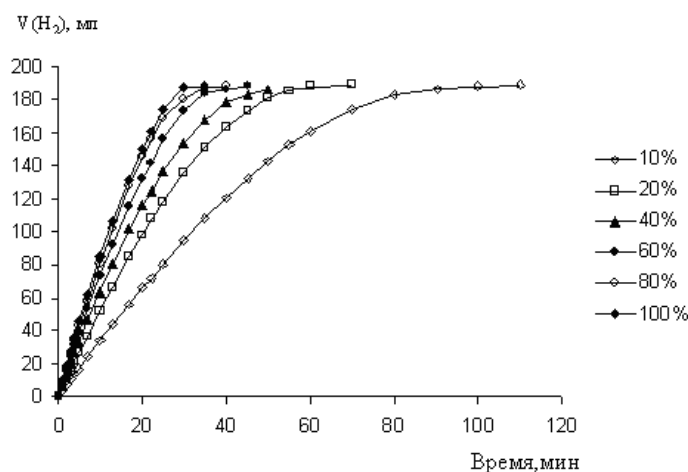


Рисунок 3 – Зависимость скорости гидрирования *m*-нитротолуола (W) на 1%Pt/Gd₂O₃ катализаторе от содержания этилового спирта в водно-спиртовом растворе

Протекание реакции в кинетической области позволило воспользоваться уравнениями формальной кинетики для расчета константы скорости и определения порядка реакции. Для подтверждения расчета константы скорости и определения порядка реакции по кинетическим уравнениям был использован графический способ. Было найдено, что реакция протекает по первому порядку по *m*-нитротолуолу. Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица 1 – Сводные данные по скорости гидрирования *m*-нитротолуола в водно-спиртовых растворах на 1% Pt/ Gd₂O₃ катализаторе

Вода - этиловый спирт	W, мл Н ₂ /мин	W×10 ⁴ , моль Н ₂ /мин	W, мл Н ₂ /(мин·г Кt)	k, мин ⁻¹
100 : 0	0			0
90 : 10	3,5	1,56	17,5	0,0192
80 : 20	5,4	2,41	27,0	0,0302
60 : 40	6,9	3,08	34,5	0,0387
40 : 60	7,8	3,48	39,0	0,0462
20 : 80	8,1	3,62	40,5	0,0459
0 : 100	8,6	3,84	43,0	0,0503

Достоверность полученных результатов была проверена методом математической обработки. Для математической обработки использовали метод наименьших квад-

ратов [4]. Математическая обработка полученных данных показала достаточно высокую точность расчета константы скорости реакции гидрирования *n*-нитротолуола на 1% Pt катализаторах, нанесенных на ОРЗЭ.

Выводы:

1. Проведен термодинамический анализ реакции и квантово-химический расчет молекул *n*-нитротолуола и *n*-аминотолуола.

2. В результате кинетических исследований реакции гидрирования *n*-нитротолуола установлено, что реакция протекает в кинетической области, наибольшей активностью обладают платиновые катализаторы, расположенные в середине лантаноидного ряда, активность 1% Pt/ ОРЗЭ катализаторов в 1.3 – 2.8 раз превышает активность катализатора сравнения 1% Pt/Al₂O₃, определен порядок реакции – первый по *n*-нитротолуолу, оптимальная концентрации спирта в водно-спиртовом растворе составляет 10-20 %.

Литература

1. Беркман Б.Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов. М.: «Химия».- 1964.- 344 с.

2. Бутов Г.М., Зорина Г.И., Курунина Г.М. Гидрирование нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на смешанные носители; оксид алюминия и оксиды редкоземельных элементов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2004. - № 3. - С.33-36.

3. Бутов Г.М., Зорина Г.И., Курунина Г.М. Кинетика гидрирования нитробензола на палладиевых катализаторах, содержащих в своем составе оксиды редкоземельных элементов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2007. - № 3. - С.14-17.

4. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. Пер с нем. - М.: Мир, 1994. - 268с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ БИОСОРБЕНТОВ

Е.Е. Уткина, Д.А. Кондруцкий, В.Ф. Каблов, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

На сегодняшний день наиболее остро стоит проблема загрязнения природной среды, в частности, одного из важнейших природных ресурсов Волгоградской области – водных объектов бассейна р. Волга. Водные объекты испытывают значительную нагрузку по загрязняющим веществам, в первую очередь со стороны промышленных

предприятий города. Для очистки сточных вод предприятий ранее была показана перспективность использования сорбентов на основе хитозана [1].

Основная цель работы заключалась в изучении сорбции биосорбентами на основе хитозана по отношению к ионам Cu^{2+} и нефтепродуктам (НП) и определении сорбционных характеристик. В данной работе предлагается использование хитозана из различного природного сырья с различными физико-химическими показателями.

Исследования различных образцов хитозана иллюстрируют зависимость его свойств от особенностей получения, в частности, от степени деацетилирования, молекулярной массы, природы сырья, специфики подготовки сорбента к работе. Полученные результаты эксперимента позволили рассчитать величину статической емкости сорбентов, степень извлечения загрязнителя из воды (Е) и коэффициент распределения (Кр) (табл. 1 и 2) [2].

Таблица 1 – Определение параметров сорбции ионов меди

Наименование параметра	Образец сорбента на основе хитозана*					
	1	2	3	4	2**	3**
$C_{\text{исх}}$, г/л	1,7056	1,7056	1,7056	1,7056	2,0544	2,0544
$C_{\text{равн}}$, г/л	0,7104	0,3104	0,016	0,7968	0,8032	0,1472
СОЕ, мг/г	149,28	209,28	253,44	136,32	183,70	284,95
Кр, л/г	197,07	612,11	15000	163,15	228,71	1935,81
Е, %	58,35	81,80	99,06	53,28	60,9	92,83

Изучение кинетики сорбции показало, что лимитирующим фактором является диффузия ионов меди внутрь сорбента и высокие сорбционные способности объясняются преобладанием хелатного комплексообразования, обусловленного высокой электронодонорной способностью атомов азота и кислорода, а также небольшой кристаллическостью хитозана в процессе сшивания и наличием первичных аминогрупп. Высокая емкость по отношению к нефтепродуктам также объясняется протеканием процессов комплексообразования нефтепродуктов по амино-группам, с образованием полиядерных соединений, при этом увеличение степени деацелирования сорбента увеличивает сорбцию нефтепродуктов из раствора.

Также нами были проведены эксперименты по исследованию совместной сорбции нефтепродуктов и ионов меди (II) образцом 4. Полученные данные показали, что

при совместной сорбции поглощение нефтепродуктов из воды увеличивается в два раза (таблица 3).

Таблица 2 – Определение параметров сорбции нефтепродуктов

Наименование параметра	Образец сорбента на основе хитозана*					
	1	2	3	4	2**	3**
$C_{исх}$, г/л	6,433	8,55	8,55	6,733	6,97	6,97
$C_{равн}$, г/л	4,733	0,3	4,52	4,065	3,53	3,65
Нефтеемкость, мг/г	0,226	1,144	0,566	0,332	0,491	0,473
Кр, л/г	0,047	3,811	0,125	0,081	0,139	0,130
Е, %	25,65	95,77	36,34	36,81	49,28	47,61

* - полученные из различного сырья, с различными характеристиками.

** - переосажденные образцы.

Таблица 3 – Определение параметров совместной сорбции ионов меди и нефтепродуктов

Наименование параметра	Через 4 дня		Через 7 дней	
	ионы Cu^{2+} , 10^{-3}	НП	ионы Cu^{2+} , 10^{-3}	НП
$C_{исх}$, мг/л	4,153	7,25	4,153	7,25
$C_{равн}$, мг/л	0,682	2,585	0,519	2,09
СОЕ /Нефтеемкость, мг/г	694,15	0,933	724,34	1,025
Кр, л/г	1017,39	0,361	1395,29	0,49
Е, %	83,57	64,34	87,50	71,17

Таким образом, выполненные нами исследования позволяют предполагать, что полученные нами сорбенты найдут широкое применение в решении проблем очистки сточных вод предприятий и водных акваторий нашего региона, загрязненных ионами меди, нефтепродуктами и другими примесями.

Литература

1. Каблов В.Ф., Иощенко Ю.П., Кондр уцкий Д.А. Новые композиционные и сорбционные материалы на основе полисахаридов и белков // Научные технологии. 2004. - № 4. – С. 87-88.
2. Хлынина Л.Г. Использование сапропеля в качестве сорбента для очистки сточных вод. Автореферат диссертации...к.т.н. Волгоград, 2007.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОЦЕЛЕВЫХ БИОМИМЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кондруцкий Д.А., Каблов В.Ф., Судницина М.В.,
Зинеева О.М., Бернацкая А.В., Шаров М.И., ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Современное наукоемкое производство невозможно без использования новых материалов, обладающих, помимо уникальных сочетаний механических, теплофизических, сорбционных и других свойств, способностями выполнять какие-либо функции (функциональные материалы) и/или активно реагировать на изменения внешних условий или внешние воздействия (интеллектуальные материалы). Подобные уникальные сочетания характеристик и свойств материалов достигаются за счет наличия у материала естественно или искусственно упорядоченных или неупорядоченных наноструктур.

Использование биологических объектов и принципов функционирования для организации вещества на молекулярном уровне – биомиметика – является актуальным и интенсивно развивающимся направлением в нанотехнологии.

В основе технологий получения наноструктурированных биомиметических материалов лежат процессы самосборки, позволяющих реакциям идти управляемым образом с непрерывным исправлением ошибок. В основе самосборки лежат такие процессы, как темплатный синтез и темплатная биоминерализация.

Полипептиды успешно используются природными биологическими системами для формирования в процессе самосборки структурных компонентов нанометрового масштаба, например, микротрубочек и микрофиламентов. Способность белков и пептидов формировать морфологически совершенные и функционально сложные структуры, обладающие регулярностью химического строения и способностью к контролируемому комплексообразованию, обуславливает их привлекательность для формирования наноструктурной компоненты гибридных функциональных полимерных материалов.

Использование процессов темплатного синтеза полипептидов на ионах переходных металлов позволяет получать биомиметические селективные сорбционные материалы с адаптивными свойствами по отношению к извлекаемым из водных растворов ионам. При темплатном синтезе происходит образованием уникальных наноструктур с электронным и стерическим строением, соответствующим «отпечатку» темплатного иона.

Микроанализ скола гранулы темплатного сорбента показал существенное различие по атомному составу в различных участках материала. Так разница между мини-

мальным и максимальным значением содержания никеля в произвольно выбранных точках на участке диаметром менее 80 мкм достигает 400 %. Это указывает на специфичность распределения темплатных центров (рисунок 1).

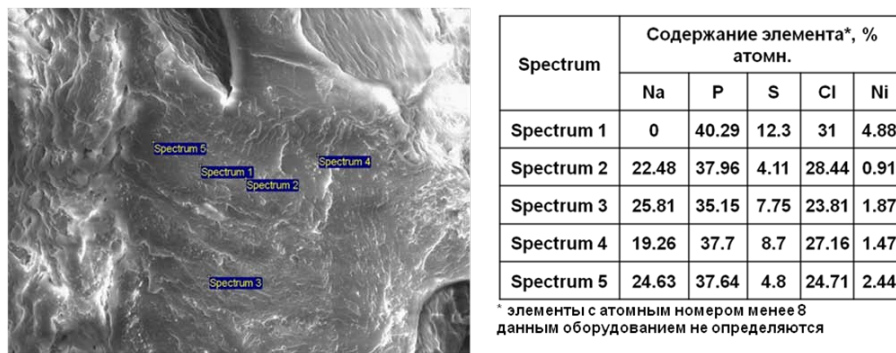


Рисунок 1 – Микроанализ скола гранулы Ni-темплатного сорбента с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA Oxford Instr

Исследование совместной сорбции ионов меди и никеля из водного раствора показало, что Ni-темплатный сорбент проявляют активность к преимущественному поглощению ионов никеля, в интервале рН от 1,5-4,5, проявляя, таким образом, селективность к иону-темплату, «запрограммированную» на этапе темплатного синтеза.

Темплатная биоминерализация (рисунок 2) гидроксоборатов алюминия на полипептидных цепях открывает возможность для получения высокоэффективных интумесцентных огне-теплозащитных материалов, обладающих обратимой цветовой термоминдикацией и повышенной устойчивостью коксового слоя к уносу из зоны воздействия высоких температур движущейся средой, что предположительно обеспечивается армирующим эффектом наночастиц полиборатов алюминия.

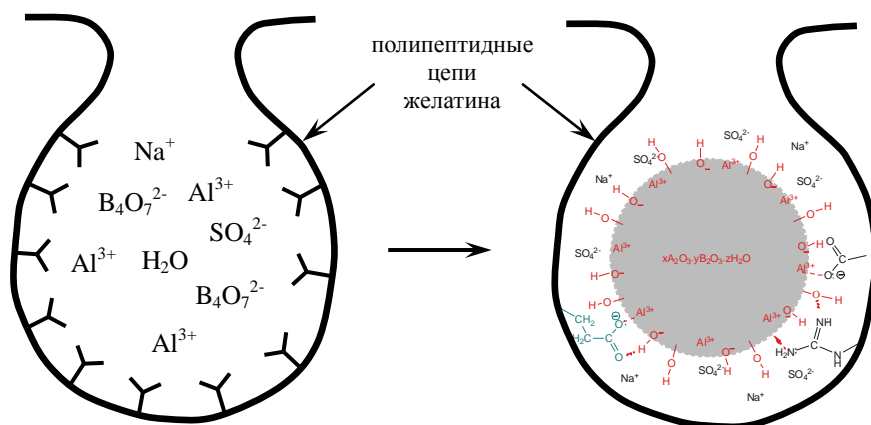


Рисунок 2 – Схема темплатной биоминерализация

Покртия на древесине из биомиметических огне-теплозащитных материалов толщиной 0,3-0,5 мм придают древесине 1 группу огнезащитной эффективности, высо-

кий кислородный индекс (53 %) и рекомендованы для огне-теплозащиты объектов хранения легковоспламеняющихся жидкостей, боеприпасов, взрывчатых веществ и др.

ИССЛЕДОВАНИЕ САНИТАРНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

СУЛЬФЕНАМИДА ДЦ

Бутов Г.М. *, Иванкина О.М. *, Рудакова Т.В. **, Крякунов М.В. **, Васильев П.М. ***

* ВПИ (филиал) ВолгТУ,

** ОАО "Волжский оргсинтез",

*** Волгоградский государственный медицинский университет

Соединения класса сульфенамидов широко используются в качестве ускорителей вулканизации каучуков. Но некоторые из них, например сульфенамид М, при хранении и использовании выделяют канцерогенные нитрозоамины. В связи с этим, весьма перспективным является сульфенамид ДЦ - N,N-дициклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид (САДЦ), получаемый на основе «безопасного» дициклогексиламина, нитрозоамин которого, не обладает канцерогенной активностью. На ОАО «Волжский оргсинтез» совместно с ВПИ (филиал) ВолгТУ была разработана эффективная технология получения данного сульфенамида и произведен выпуск опытной партии продукта [1, 2]. Однако полные данные о потенциальной опасности для работающих при получении и применении САДЦ отсутствовали, поэтому были проведены экспериментальные исследования его санитарно-токсикологических свойств.

Токсикологические исследования проводились на базе токсикологической лаборатории центра Госсанэпиднадзора г. Волжского.

Особенности химической структуры САДЦ (атом азота не входит в состав цикла) предполагают достаточно низкий уровень острой токсичности данного соединения, что, было подтверждено результатами экспериментальных исследований [3]. Основные параметры токсикометрии представлены в таблице 1.

Полученные результаты позволяют дать оценку токсическому действию САДЦ и отнести его к малоопасным химическим веществам по ГОСТ 12.1.007-76.

Канцерогенная опасность САДЦ была оценена методом компьютерного прогнозирования с помощью системы «Микрокосм». Экспериментально в тесте Эймса были изучены мутагенные свойства САДЦ. Тест показал отсутствие мутагенного действия у испытуемого вещества [4]. Установлено полное совпадение оценок двух неэквивалентных типов вредностей, полученных независимо друг от друга принципиально разными

методами: методом компьютерного прогнозирования и экспериментальным методом – тестом Эймса. Данный факт с высокой степенью достоверности позволяет сделать заключение о том, что САДЦ не является канцерогеном для человека (см. таблицу 2).

Таблица 1 – Основные параметры токсикометрии САДЦ.

ЛД ₅₀ в/ж, мг/кг	Местное действие на кожу	Местное действие на слизистые оболочки	Спецефические эффекты	ОБУВ _{рз}
Крысы >8500	умеренное	слабое	Аллергенное действие не выявлено, мутагенное действие не выявлено.	6 мг/м ³ , аэрозоль, 3 класс опасности

Таблица 2 – Оценка канцерогенной опасности САДЦ для человека.

Компьютерная оценка канцерогенной опасности		Экспериментальная оценка мутагенных свойств	Итоговая оценка канцерогенной опасности
Канцерогенная опасность отсутствует	0,773	Мутагенная опасность отсутствует	Канцерогенная опасность отсутствует

Таким образом, данные исследований позволяют характеризовать САДЦ как малоопасное химическое вещество, не обладающее канцерогенной активностью, аллергенным и мутагенным действием. Данные экспериментов были использованы при создании токсиколого-гигиенического паспорта на САДЦ и для разработки гигиенических рекомендаций, направленных на создание безопасных условий труда при организации производства САДЦ.

Литература

1. Патент №2203276 Российская федерация, МПК⁷ С 07 D 277/80. Способ получения N,N-дициклогексил-2-бензтиазолсульфенамида /Старовойтов М.К., Качегин А.Ф., Рудакова Т.В., Белоусов Е.К, Иванкина О.М., Фроликова В.Г., Болонкин Г.С., Гришин Г.С.; заявитель и патентообладатель ОАО «Волжский оргсинтез».– №2000130441/04; заявл. 04.12.2000; опубл. 27.04.2003, Бюл. № 12(1 ч.).–2 с.
2. Иванкина О.М. Некоторые аспекты промышленной технологии получения аминоксодержащей присадки к смазочным маслам- сульфенамида ДЦ /Е.К. Бело-

усов, Г.М. Бутов, О.М. Иванкина, Т.В. Рудакова //Нефтепереработка и нефтехимия.– 2005- №9 – С.32-33. –Библиогр.: С.33.

3. Новикова О.Н. Химическое строение, биологическое действие сульфенамидных ускорителей вулканизации/ Латышевская Н.И., Новикова О.Н., Скаковская М.А.// «Социально-гигиенический мониторинг здоровья населения»: сб. материалов 7-й республиканской научно-практической конференции.-Рязань, 2003.-С.208-210.

4. Васильев П.М. Computer forecast of carcinogenic hazard of rubber sulpho-
namide accelerators/П.М. Васильев, Е.К.Белоусов, О.М. Иванкина, Т.В. Рудакова, О.А. Тишин, Е.В. Цапкова//16 th International Congress of Chemical and Process Engineering "CHISA 2004".- Praha, Czech Republic, 2004- С.1944 - 1945.- Библиогр.:С.1945.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В МИКРОЭМУЛЬСИИ

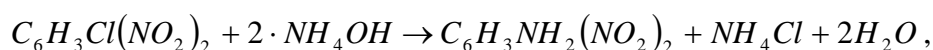
О.А. Тишин, Н.В. Виноградова, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Значительное количество жидкофазных химических процессов осуществляется в условиях ограниченной растворимости одного из реагентов в сплошной фазе. Интенсивное проведение таких процессов предполагает создание устойчивой тонкодисперсной эмульсии труднорастворимого реагента в сплошной фазе. Для осуществления таких процессов широко используются в промышленности аппараты с механическими перемешивающими устройствами. Такое оборудование отличается конструктивной простотой, несложностью в обслуживании и невысокой стоимостью. Одним из существенных недостатков аппаратов с мешалками является невозможность создания с малым размером капель дисперсной, что приводит к значительному увеличению продолжительности процесса. В ряде случаев, когда механизм химической реакции носит сложный характер и возможно образование побочных продуктов, увеличение продолжительности процесса приводит к снижению выхода целевого продукта и загрязнению его примесями. Поэтому актуальной задачей является создание оборудования для осуществления таких процессов и лишенное этого недостатка.

Одним из вариантов решения возможен при использовании малообъемных аппаратов вытеснения [1], снабженных высокоэффективным диспергирующим устройством [2]. Устройство для создания тонкодисперсной эмульсии может служить струйный диспергатор, конструкция которого предложена в работе [3]. Эффективность работы устройства исследована Виноградовой [2] с соавторами.

В настоящей работе приводятся результаты теоретического анализа и экспериментальных исследований работы реактора для проведения химического процесса в тонкодисперсной эмульсии. Реактор состоит из струйного диспергатора и реакторной части. В струйный диспергатор–смеситель отдельными потоками подаются реагенты. Растворимый реагент подается в виде водного раствора, второй труднорастворимый в воде, отдельным потоком. В смесителе – диспергаторе, через который смесь проходит за (0,05–0,1), с происходит образование тонкодисперсной эмульсии, а химическая реакция еще не начинается. Из смесителя приготовленная эмульсия поступает в зону реакции, представляющую собой цилиндрическую трубу с рубашкой, в которой осуществляется химическое превращение. Длина трубы выбирается такой, чтобы на выходе из реактора дисперсная фаза была полностью израсходована. Температурный режим в зоне реакции обеспечивается подачей энергоносителя в рубашку аппарата.

В экспериментальных исследованиях использовалась реакция аммонолиза 2,4–динитрохлорбензола:



мольное соотношение реагентов 1:5 (против 1:2 по стехиометрии).

Кинетику химических реакций изучали интегральным методом в аппарате с механическим перемешивающим устройством. В ходе эксперимента поддерживались изотермические условия. С этой целью в рубашку реактора подавался хладагент. Эта же реакция использовалась для оценки эффективности предлагаемой конструкции реактора.

Проведенные исследования показали, что предложенный реактор является эффективным устройством для проведения химических процессов микроэмульсии. Применение струйного диспергатора позволяет создать тонко дисперсную эмульсию сохраняющую устойчивость в течении нескольких минут, а химический процесс в реакторе завершается за 1,5–2 минуты. Варьируя условия работу диспергатора можно управлять продолжительностью химического процесса, проводимого в реакторе. Проведенный, на основе разработанной математической модели, теоретический анализ показал, что скорость химического процесса существенным образом зависит от размера образующихся капель эмульсии и описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка. На основе математической модели разработана инженерная методика расчета реактора.

Литература

1. **Тишин О.А.** Эмульгирование взаимно нерастворимых жидкостей. / Тишин О.А., Виноградова Н.В., Харитонов В.Н. // Известия ВолгГТУ серия Реология, процессы и аппараты химической технологии.–2008 г. в печати.
2. **Тишин О.А., Дарманян А.П., Романов С.Н.** Гидродинамика и эффективность работы статических смесителей. // Реология, процессы и аппараты химической технологии. Межвузовский сборник научных трудов. Волгоград: изд. ВолгГТУ, 1993 г., с. 51–56.
3. **Попов В.Ф., Виноградова Н.В.** Прогноз распределения капель по размерам при эмульгировании жидкостей в турбулентном потоке. // Химическая промышленность, 1984 г., №1, с. 53–55.

ТЕЧЕНИЕ ВОЛОКНОПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ОБОРУДОВАНИИ

В.М. Шаповалов, С.В. Лапшина, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Как показывают экспериментальные исследования, одним из механизмов разрушения волокон наполнителя является контакт соседних волокон в условиях деформации матрицы. Сделаем предварительную оценку возможности разрушения, обусловленного контактным давлением соприкасающихся волокон. Имеем, так называемую, контактную задачу. Отметим некоторые особенности контактных задач. Граница между частями площадки контакта изменяется по мере возрастания в них сил. В ряде случаев условия взаимодействия контактирующих тел определяются наличием смазки между ними. При этом если оба контактирующих тела рассматриваются как абсолютно жесткие, то давление взаимодействия определяется методами гидродинамической теории смазки. Если же тела упругие, то приходится совместно использовать аппараты теории упругости и гидродинамической теории смазки. Если скорости относительного движения тел невелики, то гидродинамическими явлениями можно пренебречь.

Наибольшие напряжения (растягивающие) возникают внутри тела (волокна). Эта теория подтверждается опытами с такими хрупкими материалами, как стекло, фарфор и др. Проверка прочности материала должна производиться для опасной точки, которая лежит на некотором удалении от поверхности под центром окружности контакта. Его величина при контакте двух цилиндров с осями расположенными перпендикулярно определяется по формуле:

$$\sigma_{\max} = 1.5 \frac{P}{\pi ab} \quad (1)$$

где $a = \alpha \sqrt[3]{\frac{3P(1-\mu^2)}{E^* \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)}}$; $b = \beta \sqrt[3]{\frac{3P(1-\mu^2)}{E^* \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)}}$, R_1, R_2 – радиусы цилиндров, P – сила, E^* – модуль упругости, μ – коэффициент Пуассона.

В рассматриваемом случае радиусы цилиндров (волокон) равны $R_1=R_2=R=d/2$; оси цилиндров расположены перпендикулярно и $\alpha=\beta=1$. При этом имеют место следующие соотношения между компонентами напряжений:

$$\sigma_1=\sigma_2=-0.18\sigma_{\max}; \quad \sigma_3=-0.8\sigma_{\max}; \quad \tau_{\max}=0.32\sigma_{\max}. \quad (2)$$

Если использовать энергетическое условие пластичности (четвертая теория прочности), то условие отсутствия предельного состояния материала в опасной точке имеет вид

$$\sigma_1 - \frac{\sigma_{в \text{ раст}}}{\sigma_{в \text{ сж}}} \sigma_3 \leq [\sigma]_{\text{раст}} \quad (3)$$

где $[\sigma]_{\text{раст}}$ – допустимое напряжение при растяжении, $\sigma_{в \text{ раст}}$, $\sigma_{в \text{ сж}}$ – пределы прочности при растяжении и сжатии.

Для хрупких материалов (стекла) может быть использована первая теория прочности или теория наибольших нормальных напряжений. Если принять $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3$, то безопасное состояние будет в том случае, если $\sigma_{\max} = \sigma_1 \leq \frac{\sigma_{отр}}{R_*} = [\sigma]_p$, где $\sigma_{отр}$ – постоянное для данного материала сопротивление отрыву, для многих хрупких материалов $\sigma_{отр}$ равно напряжению в момент разрушения при растяжении $\sigma_{вр}$, $[\sigma]_p$ – допускаемое напряжение на растяжение, R_* – коэффициент запаса прочности.

Подставив (2) в (3), имеем

$$-0.18\sigma_{\max} + \frac{\sigma_{в \text{ раст}}}{\sigma_{в \text{ сж}}} \times 0.8\sigma_{\max} = [\sigma]_{\text{раст}},$$

откуда находим
$$\sigma_{\max} = \frac{[\sigma]_{\text{раст}}}{-0.18 + 0.8 \frac{\sigma_{в \text{ раст}}}{\sigma_{в \text{ сж}}}}.$$

Подставив в эту формулу σ_{\max} из уравнения (1), получим выражение для усилия P_m и радиуса контакта в случае предельного состояния материала волокна.

$$P_m = \frac{9\pi^3(1-\mu^2)^2 R^2}{1.5^3 4E^{*2}} \left[\frac{[\sigma]_{раст}}{-0.18 + 0.8\sigma_{в\text{ раст}}/\sigma_{в\text{ сж}}} \right]^3, \quad a = \sqrt[3]{\frac{3P_m d(1-\mu^2)}{4E^*}}$$

Проводя анализ контактных напряжений волокнистых наполнителей из различных материалов можно сделать вывод, что для стали значение усилия P_m является величиной небольшой и радиус площадки контакта намного меньше радиуса волокна. При этом формируется концентратор напряжений, который может ускорить разрушение волокна при любом виде нагружения. Для стекла радиус площадки контакта равен приблизительно половине радиуса волокна. Для капрона усилия для создания максимального контактного напряжения на два порядка больше чем у стали, радиус пятна контакта составляет приблизительно $\frac{1}{4}$ от радиуса волокна.

ИЗУЧЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

ИЗ ПОЧВЫ БИОСОРБЕНТАМИ

Н.Г. Кокорина, Е.Е. Уткина, А.А. Околелова, А.Б. Голованчиков, В.Ф. Каблов,

ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами является очень распространенным явлением. К настоящему времени уровень загрязнения почв нефтепродуктами составляет около 10 млн. м³ в год [1].

Наиболее эффективный и доступным методом быстрого сбора нефти при аварийных разливах является сорбция – использование различных сорбентов, которые образуют за счет процессов сорбции агломераты при контакте с нефтью [2]. Сбор и удаление нефти и нефтепродуктов с любой поверхности с помощью сорбентов осуществляются несколькими способами: методом простого расстилания (типа «промокашки»), нанесением формованных или дисперсных сорбентов, а также с помощью специальных валков с нанесением на рабочую поверхность сорбирующего материала.

Для производства сорбентов используется различное сырье. В России существуют собственные технологии производства нефтяных сорбентов из местного сырья и отходов [3]. Особую группу составляют биосорбенты.

В настоящей работе изучались сорбционные свойства природных биополимерного сорбента – хитозана, при очистке почв на заправочных станциях, загрязненных различными компонентами (бензином, горюче-смазочными материалами).

Для исследования были использованы образцы сорбентов в твердом виде и в виде раствора, которые сорбировали нефтепродукты из различных видов почвы. Для анализа брали пробу почвы массой 50 г и помещали 0,1 г мелкоизмельченного сорбента (образец 1) и 0,1 % раствор сорбента (образец 2). Сорбцию проводили в течение 2-х и 4-х суток. Полученные данные представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Результаты анализа почвенных экстрактов после 2-х дневной очистки

Наименование параметра	Глина			Песок		
	Исходный	Образец 1	Образец 2	Исходный	Образец 1	Образец 2
С _{нп} , мг/г	69,667	3,950	6,867	66,334	35,7	37,828
Нефтеемкость, мг/г	-	32,858	62,800	-	14,417	8,506

Проведенные исследования показали, что хитозан достаточно эффективно очищает почву от нефтепродуктов. Сорбционная способность хитозана объясняется его химической структурой. Химическая реакционная способность хитозана обусловлена наличием в его макромолекуле свободных аминогрупп. Большое количество водородных связей, которые способен образовать хитозан, определяют его способность связывать большое количество органических водорастворимых веществ. Обилие водородных связей между молекулами хитозана приводит к его плохой растворимости в воде, но хорошо набухает и растворяется в органических кислотах, причем он способен прочно удерживать в своей структуре растворитель, а также растворенные и взвешенные в нем вещества. Поэтому в растворенном виде хитозан обладает намного большими сорбционными свойствами, чем в нерастворенном.

Таблица 2 – Результаты анализа почвенных экстрактов после 4-х дневной очистки

Наименование параметра	Глина			Песок		
	Исходный	Образец 1	Образец 2	Исходный	Образец 1	Образец 2
С _{нп} , мг/г	69,667	0,923	2,796	66,334	13,900	19,284
Нефтеемкость, мг/г	-	34,537	66,871	-	26,217	47,050

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности очистки почвы от нефтепродуктов с помощью сорбентов на основе хитозана. Поскольку он является природным биосорбентом, то внесение его в почву не требует его сбора, поскольку он способен биологически разлагаться, повышая самоочищающую способность почвы и грунтовых вод.

Литература

1. Киреева Н.А . Микробиологические процессы в нефтезагрязненных почвах . – Уфа : БашГУ , 1994. – 172 с .
2. Дектярев В.А., Лакина Т.А. Сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов, способ его получения. Патент РФ № 2166362.
3. Аренс В.Ж., Гридин О.М. Эффективные сорбенты для ликвидации нефтяных разливов. // Экология и промышленность России.-1997, №3.- С. 8-11.

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ МАСЛОБЕНЗОСТОЙКИХ ПЛАСТИКАТОВ Пониженной ГОРЮЧЕСТИ

Т.В. Крекалева, С.Н.Бондаренко, В.Ф.Каблов, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Одной из наиболее быстро развивающихся областей химической промышленности является производство полимерных материалов. Существенным фактором, сдерживающим внедрение разнообразных полимерных материалов, является их пожарная опасность, обусловленная горючестью. Воспламеняемость многих полимерных материалов даже более высокая, чем у древесины и некоторых природных волокон. Горение полимеров сопровождается растеканием и разбрызгиванием горячего расплава, образованием большого количества дыма и выделением токсичных летучих продуктов. К полимерным материалам с повышенной пожарной опасностью относят полиолефины, стирольные пластики, полиэфирные и эпоксидные смолы, пластикаты и другие материалы на основе поливинилхлорида (ПВХ).

Основные области применения ПВХ – производство электроизоляционных материалов, изготовление различных строительных деталей, покрытий для полов, производство волокна, обуви и других бытовых изделий.

Для снижения горючести полиолефинов, полистирола и стирольных пластиков, поливинилхлорида, эпоксидных смол, целлюлозы, полиуретанов и других полимеров широко применяют фосфорсодержащие соединения. В эту группу входят весьма разнообразные по своему типу соединения: от красного фосфора до фосфорсодержащих полиэфиров.

На наш взгляд эффективным антипиреном для пластиков на основе ПВХ может являться фосфорборсодержащий олигомер (ФБО). ФБО получают на основе борной кислоты и диметилфосфита.

Целью данной работы является разработка рецептур маслобензостойких пластиков с пониженной горючестью и повышенной стойкостью к воздействию бензина, масел и алифатических углеводородов.

Основой для получения необходимой рецептуры явился пластикат гранулированный маслобензостойкий Люкспласт-М (ТУ-40-461-806-62-07). В пластикат вводилась древесная мука обработанная водным раствором ФБО.

На основании полученных данных был проведен поиск оптимального качественного и количественного состава смеси ингредиентов композиции пластиков.

Таблица 1 – Свойства пластиков

Показатели	Люкспласт-М	МТ
1. Условная прочность при разрыве, МПа	11,4	13,4
2. Относительное удлинение при разрыве, %	290	292
3. Изменение массы в масле, %	0,21	0,1
4. Изменение массы в бензине, %	5,9	4,3
5. Твердость по Шору,	72,0	89
6. Плотность, г/см ³	1,22	1,13
7. Потери массы при при 160 °С в течении 6 часов, %	2	1,4
8. Горючесть: метод А, с	15	2

Фосфорборсодержащий олигомер в процессе горения по-видимому способствует протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции и образованию в результате этих процессов так называемой «коксовой шапки», которая имеет пористую структуру и низкую теплопроводность, что препятствует проникновению теплового потока к внутренним слоям пластика, и тем самым замедляет выделение в зону горения продуктов деструкции с одновременным резким снижением их концентрации в газовой фазе.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НЕЙРОСЕТЕВОЙ ИМИТАЦИОННОЙ МОДЕЛИ

А.Ю. Александрина, Е.А.Шевченко, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Соотношения «структура – свойство» и «структура – активность» являются объектом значительного теоретического интереса в химии. Основная цель исследований в этой области - разработка алгоритмов прогнозирования (в том числе с использованием нейронных сетей [1]) различных физико–химических свойств, различных видов биологической активности, технологической активности соединений по данным о строении молекул.

Основой для применения методов распознавания образов для прогнозирования свойств (активности) соединений является постулат "близкие структуры имеют близкие свойства". Предполагается наличие определенной обучающей выборки, с помощью которой проводится «настройка» математической модели с целью явного или неявного выявления структурных параметров (или их совокупности), важных в контексте заданного типа активности. Каждому элементу обучающей выборки (органическому соединению) поставлен в соответствие вектор значений признаков; для каждого элемента выборки определен класс принадлежности («активные соединения», «неактивные соединения»).

В соответствии с методикой [2] и алгоритмом [3] разработана имитационная модель прогнозирования технологической активности органических соединений на основе нейросетей. Обучение нейросети проводится в следующей последовательности.

1. Признаки текущего элемента обучающей выборки подаются на входные синапсы обучаемой нейронной сети. В качестве признаков выступают структурные фрагменты соединения и комбинации структурных фрагментов.

2. Нейронная сеть производит заданное количество тактов функционирования, при этом вектор входных сигналов распространяется по связям между нейронами и модифицирует их, настраивая на увеличение пропускной способности на соответствующих синапсах (если элемент выборки относится к классу «активные соединения») или на уменьшение (если элемент выборки относится к классу «неактивные соединения»).

3. Для всех элементов обучающей выборки повторяются п.1-2.

4. Формируется тестовая выборка органических соединений, каждому элементу которой поставлен в соответствие тот же вектор признаков, что и в обучающей выборке, и определен класс активности.

5. Признаки элемента из тестовой выборки подаются на входные синапсы нейронной сети.

6. Измеряются сигналы выходных нейронов.

7. Производится интерпретация выданных сигналов и вычисляется оценка, характеризующая различие между выданным сетью ответом и «правильным» ответом, характеризующим элемент тестовой выборки как «активное соединение» или «неактивное соединение».

8. В зависимости от величины ошибки вычисляются поправочные коэффициенты для каждого синаптического веса матрицы связей, после чего осуществляется подстройка синаптических весов.

9. Для всех элементов тестовой выборки повторяются п.5-8.

Разработанная имитационная модель процесса прогнозирования имеет модульную структуру. Интерфейсный модуль обеспечивает фиксацию всех поступающих воздействий от пользователя. Модуль статистики ведет фиксацию правильности прогнозирования, образуя тем самым массив состояний нейросети, располагающих к верному или неверному ответу. Прогнозирующий модуль обрабатывает полученный массив, производит расчет степеней связности и критерия оценки процесса прогнозирования. Модуль построения гистограмм отвечает за вывод полученных результатов в удобной для просмотра форме. Для оценки корректности результатов модуль статистики и прогнозирующий модуль взаимодействуют между собой по двусторонней схеме.

Литература

1. Гальберштам Н.М. Нейронные сети как метод поиска зависимостей «структура - свойство органических соединений»/ Н.М. Гальберштам, И.И. Баскин, В.А. Палюлин, Н.С. Зефилов // Успехи химии.- 2003.- Том 72, № 7.- с. 706-727.

2. Александрина, А.Ю. Методика оценки функциональной активности добавок к полипропилену на основе компьютерного моделирования зависимости «структура-свойство» / А.Ю. Александрина, В.Д.Васильева, В.Е.Дербишер, Е.В.Дербишер // Пластические массы. - 2008. - № 5. - С. 20-23.

3. Шевченко, Е.В. Разработка алгоритма прогнозирования свойств соединений с использованием технологии быстрых нейронных сетей/ Е.А.Шевченко, А.Ю.Александрина // XII Региональная конференция молодых исследователей Волго-

градской области, г. Волгоград, ноябрь 2007 г.: тез. докл./ ВолгГТУ и др. – Волгоград, 2007.-с. 217.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ОБОРОТОВ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕГО УСТРОЙСТВА В АППАРАТАХ С МЕШАЛКАМИ

Тишин О.А. Девкин А.В., ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Аппараты с перемешивающими устройствами являются одним из наиболее распространенных видов технологического оборудования. Применение такого оборудования обусловлено его универсальностью и возможностью использования для проведения различных процессов химической технологии. Одним из вариантов использования аппаратов с мешалками – химический реактор.

Основой проектирования реакторов является математическая модель процесса. Математическая модель химического реактора представляет собой систему уравнений материальных балансов по веществам участвующим в процессе и тепловых балансов для рабочего объема аппарата и его теплообменных элементов. Эти уравнения дополняются системами уравнений (алгебраических) для расчета кинетических коэффициентов входящих в балансовые уравнения и расчета теплофизических свойств веществ. К числу кинетических коэффициентов относятся: коэффициент переноса массы (определяет скорость перемешивания), коэффициент массоотдачи между частицами дисперсной и сплошной фаз, коэффициент оценивающий влияние условий перемешивания на скорость химического процесса, коэффициенты теплоотдачи от перемешиваемой жидкости к стенке аппарата и коэффициенты теплоотдачи в теплообменных устройствах реактора.

Значения всех кинетических коэффициентов [1, 2] (за исключением констант скоростей химических реакций) зависят от числа оборотов мешалки, поэтому выбор числа оборотов перемешивающего устройства имеет решающее значение при расчете аппарата с перемешивающим устройством.

В зависимости от физической природы процесса необходимо выполнить одно или целый набор условий, обеспечиваемых разными числами оборотов мешалки. Из всего набора выбирается наибольшее число оборотов.

Влияние скорости вращения мешалки для ряда условий имеет экстремальный характер. Например: по определяемым соотношениям можно определить число оборо-

тов обеспечивающих полное суспендирование частиц твердой фазы ($n_{свсп}$), а выполнение других требований, требует больших чисел оборотов $n > n_{свсп}$. Выбор в пользу n может привести к сепарации частиц твердой фазы, что не желательно.

Предложенная методика проверена на процессе синтеза тиациланилида (ТАА). ТАА, флотореагент, применяемый для извлечения руд цветных металлов. ТАА получается при взаимодействии жидкого ациланилида с пятисернистым фосфором (подается в виде твердой фазы). Плотности твердой и жидкой фаз различаются более чем в два раза. Исследования проводились на лабораторной установке (объемом 0,0003 м³), пилотной установке (объемом 0,1 м³), и промышленном аппарате (объемом 6,3 м³). В качестве условия масштабного перехода было использовано условие полного суспендирования. Были рассчитаны эффективные константы скорости реакции, коэффициент массопереноса, тепловые и гидродинамические коэффициенты. Проверка показала, что применяемый алгоритм учитывает условия масштабирования и даёт приемлемые результаты.

Расчётные значения числа оборотов мешалки в условиях поддержания полного суспендирования в объёме реактора 4 и 5 с⁻¹ для пилотного и промышленного аппарата соответственно. При указанных значениях чисел оборотов остальные условия выполнялись автоматически.

Результаты расчетов показали, что скорость массопереноса многократно превосходит скорость химической реакции, и скорость перемешивания при выбранных условиях масштабирования (полное суспендирование) не может оказывать влияния на скорость химического превращения.

Расчётные значения числа оборотов мешалки в условиях теплообмена указывают на то, что скорость теплообмена от смеси реагента к греющему агенту выше скорости химической реакции, и составляет 3 и 4 с⁻¹ для пилотного и промышленного аппарата соответственно.

Литература

1. **Тишин О.А.**, Определение условий предварительной смешанности в аппаратах с мешалками./ Тишин О.А., Дорохов И.Н. Журнал прикладной химии, 2002 г., т.75, № 11, стр.–1877–1880.

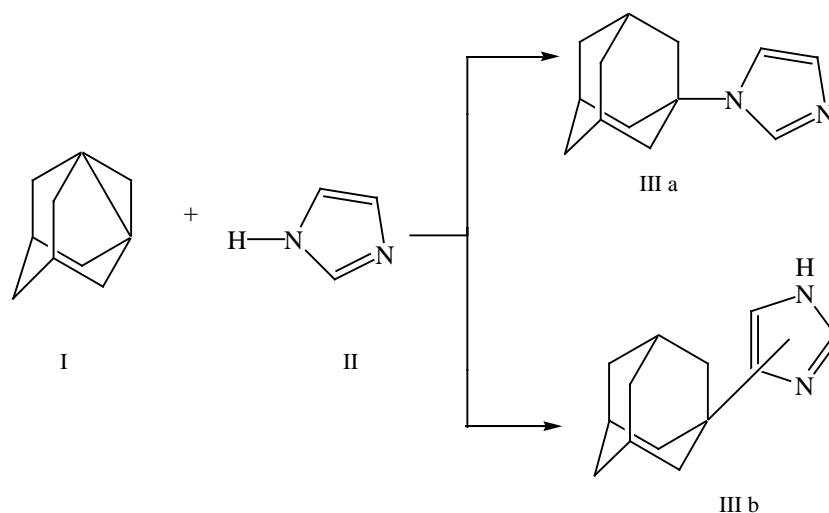
2. **Тишин О.А.** Определение условий обеспечивающих в аппаратах с мешалками распределение времени пребывания, соответствующее модели идеального перемешивания.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА РЕАКЦИЮ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С ИМИДАЗОЛОМ

О.А.Панюшкина, Г.М. Бутов, Г. Ю. Паршин, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Ранее нами разработан одностадийный метод синтеза адамантилсодержащих азолов [1], основанный на адамантировании гетероциклов 1,3-дегидроадамантаном.

В продолжении исследований было изучено влияние температуры и природы растворителя на реакцию 1,3-дегидроадамантана (I) с имидазолом (II):



В изучаемом ряду азолов, имидазолы менее протоноподвижные ($pK_a=14-14,52$), поэтому адамантирование в мягких условиях (в течение 2-4 часов при температуре 35-40 °С в среде диэтилового эфира) приводит к соответствующим продуктам с выходом не более 10-15 %.

Адамантирование в более жестких условиях (в расплаве исходных имидазолов, при температуре 100-110 °С и продолжительности реакции 4-5 часов) приводило к соответствующим адамантилсодержащим имидазолом с выходом 86-88 %.

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

Как показали проведенные исследования, селективность реакции весьма чувствительна к температуре. Обнаружено, что при увеличении температуры реакции с 70 до 100 °С выход возрастает с 35 до 88 %. Дальнейшее повышение температуры (до 120 °С) ведет к снижению выхода целевого соединения до 45 %, что по видимому связано с

протеканием побочной реакции С - адамантилирования. Наличие побочных продуктов С- адамантилирования подтверждено методом масс-спектрометрией.

Реакция оказалась не значительно чувствительна к полярности растворителя. Удалось осуществить присоединения в среде гексана (68 °С), кипящего диэтилового эфира и в отсутствии растворителя (в расплаве). Данные анализов показали практически равные выходы целевого продукта. Однако проведение синтеза в расплаве позволяет увеличить селективность основной реакции. Применение неполярных и слабополярных растворителей, по-видимому, не значительно снижает подвижность протона имидазола и делает данное соединение нереакционноспособным по отношению к 1,3-ДГА.

Литература

1. **Бутов, Г. М.** Новые методы синтеза (адамантил-1-ил) азолов / Г. М. Бутов, Г.Ю. Паршин, О.А. Панюшкина, В. М. Мохов // Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений «Азотсодержащие гетероциклы». Т. 2 / Под ред. В. Г. Карцева- М: МБФНП (ICSPF), 2006. – С. 60.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОМИДА

Е. А. Перевалова, А. Воронина, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Привитая полимеризация широко используется для получения новых веществ с заранее заданными свойствами. Это направление является наиболее перспективным для изменения физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и позволяет направленно изменять как химический состав, так и структуру полимера, придавая известным ранее соединениям новые свойства.

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

Ранее нами был разработан способ получения привитых сополимеров поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата. Данное модифицированное волокно

характеризуется статической обменной емкостью 3,0-3,5 мг-кв-г⁻¹ и обладает способностью сорбировать вещества кислого характера.

С целью расширения области применения данного материала были проведены исследования по изучению возможности получения на основе такого модифицированного волокна хемосорбента, обладающего активностью по отношению, как к анионам, так и к катионам. В качестве прививаемого мономера нами был выбран глицидилловый эфир метакриловой кислоты.

Условия проведения привитой полимеризации подобраны таким образом, что получение целевого продукта не сопровождается образованием гомополимера глицидилметакрилата и позволяют синтезировать волокно с достаточно высоким содержанием привитого полимера (до 20-25 % от массы исходного волокна). Были изучены хемосорбционные свойства полученного модифицированного волокна по отношению к катионам металлов.

Дальнейшие полимераналогичные превращения в привитых цепях полимера с использованием этилендиамина привели к получению волокна, содержащего в своей структуре группы этилендиамина ($\alpha_{\text{ЭДА}} = 10-15$ масс.%), придающего волокну комплексообразующие свойства. Изучена сорбционная активность хемосорбента по отношению к катионам меди. Сорбционные свойства материала изучались на модельных растворах, содержащих 1 г/л ионов меди (II). Проведенные исследования показали, что волокно, содержащее в своих привитых цепях фрагменты ЭДА, является более эффективным хемосорбентом по отношению к ионам меди, чем волокно, модифицированное только полиглицидилметакрилатом. Также были изучены физико-механические показатели модифицированного волокна, которые показали незначительное уменьшение прочностных характеристик.

Таким образом, в ходе исследований был получен полиамфолит на основе поликапроамидного волокна, который в дальнейшем может быть использован как волокнистый хемосорбент, для извлечения катионов из растворов и очистки различных сред от газов кислого характера.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДА ЦИНКА С ЦЕЛЬЮ ЕГО АКТИВИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

А.Ф. Пучков, Е.В. Талби, Каблов В.Ф., ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Оксид цинка – кристаллическое вещество, применяемое в резиновых смесях в качестве активатора серной вулканизации каучуков. На его поверхности адсорбируются сера, ускоритель и жирная кислота, образуя действительные агенты вулканизации. Поэтому представляло интерес исследовать возможность изменения кристаллической структуры и поверхности частиц оксида цинка с целью повышения его активирующей способности.

В работе исследуется кристаллическая структура оксида цинка, находящегося под влиянием расплава ϵ -капролактама – стеариновая кислота. Под действием температуры и механических усилий из тройной системы ϵ -капролактама – стеариновая кислота – оксид цинка в зависимости от взятого соотношения компонентов образуется стеарат цинка, избыточный оксид цинка (30-50 % мас.) и ϵ -капролактама, который, в свою очередь, адсорбируется на поверхности оксида цинка.

В результате определения характеристик тонкой структуры методом аппроксимации (рентгеноструктурный анализ) установлено, что происходит изменение размеров кристаллов оксида цинка. Так, кристаллы исходного оксида цинка (69-70 нм) и оксида цинка из тройного сплава (65-70 нм) находятся на одинаковом уровне. Однако в поле сдвиговых напряжений при переработке с каучуком кристаллы оксида цинка, подверженные действию ϵ -капролактама со стеариновой кислотой, разрушаются до 25-40 нм, в то время как кристаллы исходного оксида цинка при введении в каучук остаются на прежнем уровне – 67-72 нм.

Это связано с расклинивающим действием, которое оказывает на кристаллы оксида цинка расплав ϵ -капролактама – стеариновая кислота, обладающий высокой проникающей способностью. Кроме того, расплав ϵ -капролактама – стеариновая кислота будучи ПАВ, диффундируя по поверхности кристалла, окружает его, способствуя понижению поверхностной энергии кристалла.

Как показали экспериментальные данные, в результате воздействия на кристаллы оксида цинка расплава ϵ -капролактама – стеариновая кислота, обладающего высокой проникающей способностью, в композиции появляется нанодисперсия оксида цинка (до 10 нм), которая в свою очередь действует как своеобразный абразив на кристаллы оксида цинка.

На фотографиях (рисунок 1), полученных с помощью электронного микроскопа, видно воздействие расплава ϵ -капролактама – стеариновой кислоты на кристаллы оксиды цинка. Агломераты исходного оксида цинка имеют более острые грани в отличие от оксида цинка из тройного сплава.

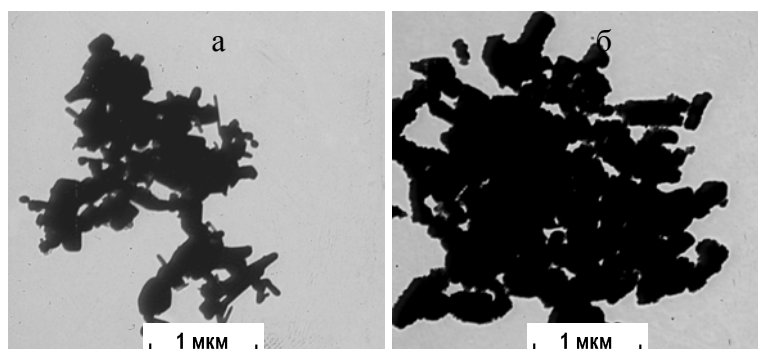


Рисунок 1 – Фотографии частиц исходного оксида цинка (а) и оксида цинка из тройного сплава (б). Электронный микроскоп Tesla BS-500

Эффект сглаживания острых граней кристаллов оксида цинка необходимо учитывать, когда речь идет о вредном влиянии этого вещества на здоровье человека. Известно, что частицы оксида цинка в виде остроконечных «ершей» при вдыхании вызывают тяжелые заболевания.

ϵ -Капролактама, окружая частицы оксида цинка, придает им более округлую форму. Это видно на рельефе поверхности частиц сплава ϵ -капролактама – оксид цинка (рисунок 2).

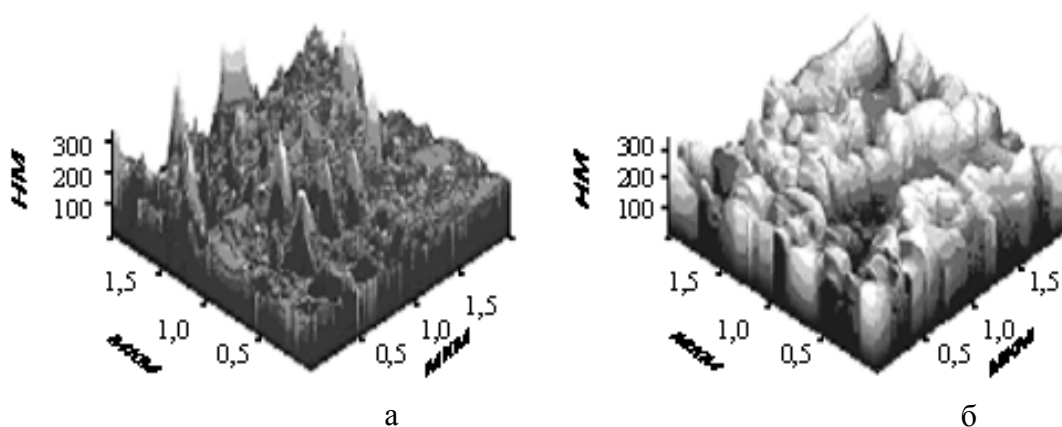


Рисунок 2. Рельеф поверхности частиц оксида цинка (а) и частиц сплава ϵ -капролактама – оксид цинка (б). Сканирующий зондовый микроскоп Solver P47H

Полученный тройной сплав с возросшей дефектностью кристаллов оксида цинка и его частицами наноразмера отличается от механической смеси компонентов тройного сплава, введенных в резиновую смесь обычным способом. Это проявляется в

повышении условного напряжения при заданном удлинении, скорости вулканизации и максимального крутящего момента.

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ РЕАКТОРА СИНТЕЗА АНИЛИНА

О.А. Тишин, Е.В. Климова, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Процесс синтеза анилина осуществляется в каталитическом кожухотрубном реакторе. Химическое превращение сопровождается выделением большого количества энергии, что приводит к значительным температурным неравномерностям как вдоль, так и поперек трубки. И соответственно температурный режим для разных участков трубки неодинаковый. Каждый катализатор может работать в определенном температурном диапазоне, выход за пределы которого сокращает срок службы катализатора.

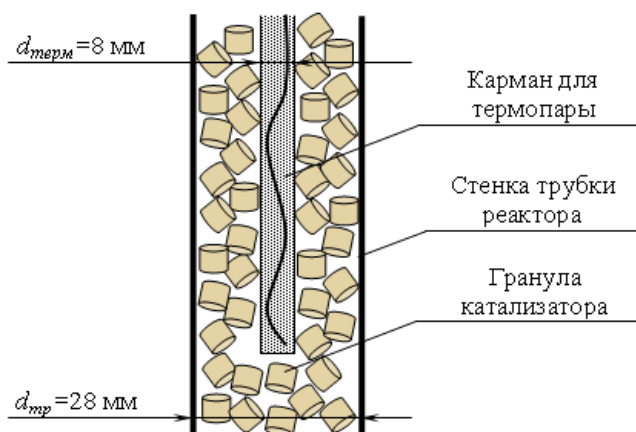


Рисунок 1 – Трубка реактора с термомпарой

Для контроля температуры в трубном пространстве реактора установлены термомпары на разной глубине слоя катализатора. Температурный датчик имеет определенные геометрические размеры, карман для термомпары не может быть меньше 8 мм. Диаметр штатной трубки равен 26 мм, а трубки, в которой установлена термомпара – 28 мм. При этом эквивалентный диаметр зерна равен 5.42 мм. Таким образом, размер измерительного устройства сопоставим с размером трубки (см. рисунок 1). Условия осуществления процесса значительно отличаются от условий в штатных трубках. Карман термомпары уменьшает количество катализатора в трубке и увеличивает пористость. В кольцевом пространстве пористость катализатора значительно выше, чем в штатной трубке. Условия теплоотдачи так же меняются. Все это приводит к тому, что количество прореагировавшего нитробензола на единицу объема меньше чем в штатной трубке,

уменьшается интенсивность тепловыделений, и температурные условия синтеза отличаются от условий в штатной трубке. Вследствие этих причин система измерения температуры будет давать показания, отличающиеся от значений температуры в штатных трубках. Для оценки величины возможных отклонений осуществлен анализ температурного режима работы реактора синтеза с помощью математической модели. Исследования процесса проводились на компьютерной модели реактора, созданной авторами [1, 2]. Основным поставщиком тепла является реакция превращения нитробензола в анилин, поэтому в математическую модель включены уравнения для определения текущего значения концентрации нитробензола, температуры в каталитической трубке и температуры энергоносителя в межтрубном пространстве. Анализировалось поведение реактора в стационарном режиме. На рисунке 2 изображены результаты расчета температурного профиля вдоль трубки реактора синтеза анилина. Как видно из графика существует разница температур в штатной трубке и трубке с термопарой.

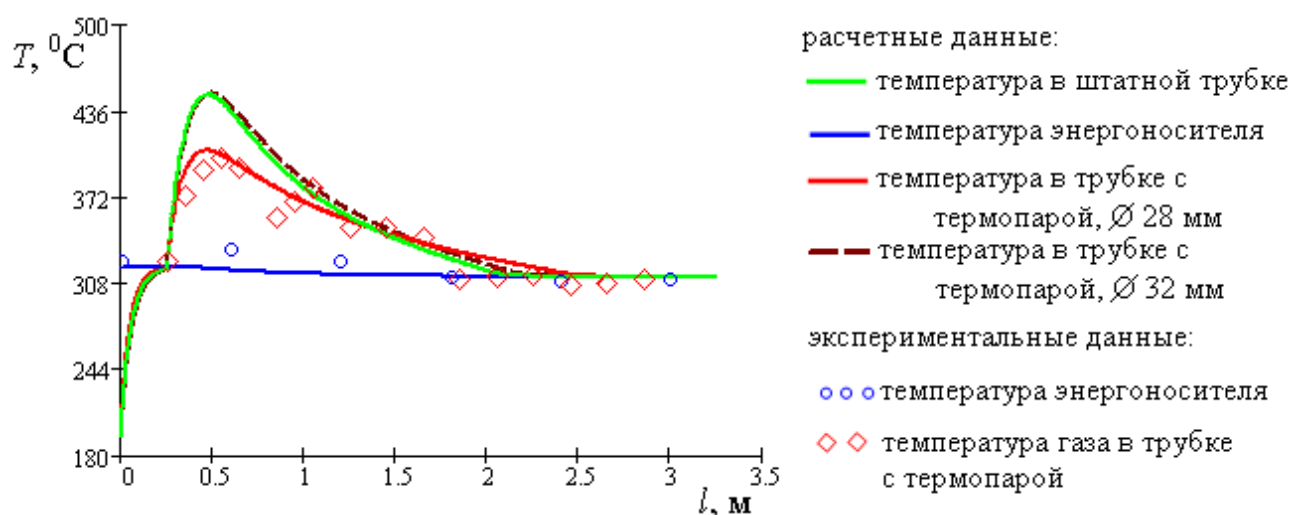


Рисунок. 2 – Изменение температуры вдоль трубки

Одной из возможных причин такого расхождения может быть неправильный выбор диаметра трубки, в которой установлена термопара. Оценка влияния диаметра трубки под термопару позволила установить, что использование в реакторе для этих целей трубки диаметром 32 мм дало возможность получить профили температур, совпадающие с профилем температур в штатной трубке. Скорость движения газовой фазы в штатной трубке и трубке с термопарой определялась из условия равенства их гидравлического сопротивления. Таким образом, при проектировании каталитических реакторов необходимо помимо определения количества и диаметра штатных трубок рассчитывать и диаметр трубок под термопару, для того чтобы иметь правдивую информацию

о ходе процесса. В эксплуатируемом реакторе необходимо вносить коррекцию в показания системы измерения температуры.

Литература

1. **Тишин, О.А.** Моделирование промышленного процесса синтеза анилина / О.А. Тишин, Е.В. Климова, Т.В. Рудакова, В.А. Иванов // Известия ВолгГТУ. Реология, процессы и аппараты химической технологии. Межвузовский сборник научных статей. – Волгоград: РПК «Политехник», 2009.

2. **Tishin, O.A.** Evaluation of technological factors influence on the efficiency of the reactor's operation of aniline synthesis / Tishin O.A., Klimova E.V., Rudakova T.V., Ivanov V.A. // 18th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2008. Praha. Czech Republic. 24-28 August 2008. – 301 p. (p. 141)

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С УЛУЧШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ

А.В. Булгаков, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

В последнее время в связи с созданием новых технологий значительно возрос интерес к полимерам, обладающим повышенной стойкостью к действию химических реагентов, огня и погодных условий.

Большинству этих требований отвечает хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ), который применяется для создания резин с уникальными свойствами, а также, для создания покрытий, грунтовок, эмалей и герметиков.

Проблема получения синтетического клея, способного склеивать любые материалы, образуя прочные, надежные, долговечные, химически, биологически и атмосферостойкие соединения, способные работать в широком интервале температур является актуальной.

Целью данных исследований работы является разработка рецептур композиций на основе хлорсульфированного полиэтилена с повышенными адгезионными показателями к различным подложкам.

В ходе работы изучалось влияние природы и содержания модифицирующих добавок на основе глицидилового эфира метакриловой кислоты и анилина на адгезионные свойства композиций на основе ХСПЭ.

В качестве объекта исследования использовались 20%-ные растворы ХСПЭ в толуоле. Для модификации композиций применялись аминоксодержащие соединения на

основе глицидилового эфира метакриловой кислоты и анилина. Модификация макромолекулы ХСПЭ разработанными промоторами адгезии подтверждена Фурье-спектральными исследованиями. Адгезионные показатели композиций исследовались на стандартных вулканизатах на основе различных каучуков.

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

Следует отметить, что в большинстве случаев зависимость между величиной адгезионной прочности и содержанием в композиции функциональных групп, как правило, имело экстремальный характер.

В результате проведенных исследований установлено, что введение аминоксодержащих промоторов адгезии в незначительных количествах, порядка 0,5 – 3,0% от массы клея, в композиции на основе ХСПЭ, позволяет достичь высоких прочностных показателей клеевого крепления вулканизатов на основе различных каучуков, в сравнении с широко известными товарными клеями на основе полихлоропрена серии 88.

Мы предполагаем, что причиной повышения адгезионных показателей исследованных композиций является увеличение концентрации полярных групп при введении в состав указанных модификаторов. Модификация макромолекул ХСПЭ способствует увеличению их подвижности и более глубокой диффузии отдельных участков во внутренние слои вулканизата, что приводит к упрочнению клеевого крепления.

Кроме того, по данным сканирующей электронной микроскопии модифицированная пленка ХСПЭ имеет более развитую поверхность, что, по-видимому, связано с повышением полярности, а следовательно и подвижности макромолекулы пленкообразующего полимера.

Таким образом, исследованные аминоксодержащие соединения, являются эффективными модификаторами адгезии композиций на основе ХСПЭ.

Применение разработанных композиций в качестве клеевых составов и покрытий позволит получать конструкционные изделия с повышенной адгезионной прочностью.

ВЫБОР РЕЖИМА РАБОТЫ СИСТЕМЫ РЕАКТОР-РЕКТИФИКАЦИОННАЯ КОЛОННА

О.А. Тишин, В.Н. Харитонов, Н.Ю. Бердникова, Е.В. Климова, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Эффективность химических производств и ее повышение достигается снижением затрат сырья и материалов, энергии и снижением количества отходов. Оптимизация процессов на всех технологических стадиях позволяет снижать затраты на производство химической продукции. Как правило, что бы достичь экономического эффекта проводят оптимизацию стадии химического превращения (реактора) и связанной с ней стадии разделения реакционной смеси и выделения продуктов реакции. Но оптимизацию проводят отдельно по этим стадиям. Тогда как стоит их рассматривать совместно тем более, если эти стадии связаны в рециркуляционном цикле. Их взаимное влияние значительным образом сказываются на результаты оптимизации, и учет этого позволяет добиться большей эффективности проектируемого производства [1].

Для примера рассмотрим производство морфолина, формальдегида, анилина и то каким образом влияет расход реакционной смеси на его расходные нормы сырья и энергозатрат. Технологические схемы получения этих продуктов в основном похожи. Их получают синтезом в каталитических реакторах из смеси паров сырья и газов с дальнейшей конденсацией катализата для выделения газов и ректификацией катализата для выделения продукта, и не прореагировавшего сырья. Экономическое использование газов и не прореагировавшего сырья осуществляется за счет работы циркуляционного контура.

Значения степени превращения и выход морфолина рассчитывались по модели реактора синтеза морфолина с учетом изменения активности катализатора [2, 3]. Проведены расчеты для системы реактор синтеза морфолина – ректификационная колонна случая с учетом стадии разделения и без её учета. Результаты расчета рисунок 1 показали, что расходные нормы изменяются от времени по причине снижения активности катализатора, но характер изменения зависит от расхода реакционной смеси. Для реактора расходные нормы растут как с течением времени, так и с увеличением расхода, а если учитывать стадию разделения характер зависимости изменяется. С увеличением расхода падение норм сменяется их увеличением. Причем изменение норм по времени имеет минимум. Таким образом, снижение активности катализатора неизбежно ведет к повышению расходных норм сырья и энергии, и как следствие поддержание значения норм примерно на постоянном уровне приводит к необходимости постепенно снижать

расход реакционной смеси, но это ведет к уменьшению производительности всей системы. В результате проведенного анализа системы выявлена возможность выбора режима работы реактора, при котором расходные нормы поддерживаются на минимальном уровне, и оценить продолжительность пробега реактора между операциями регенерации катализатора.

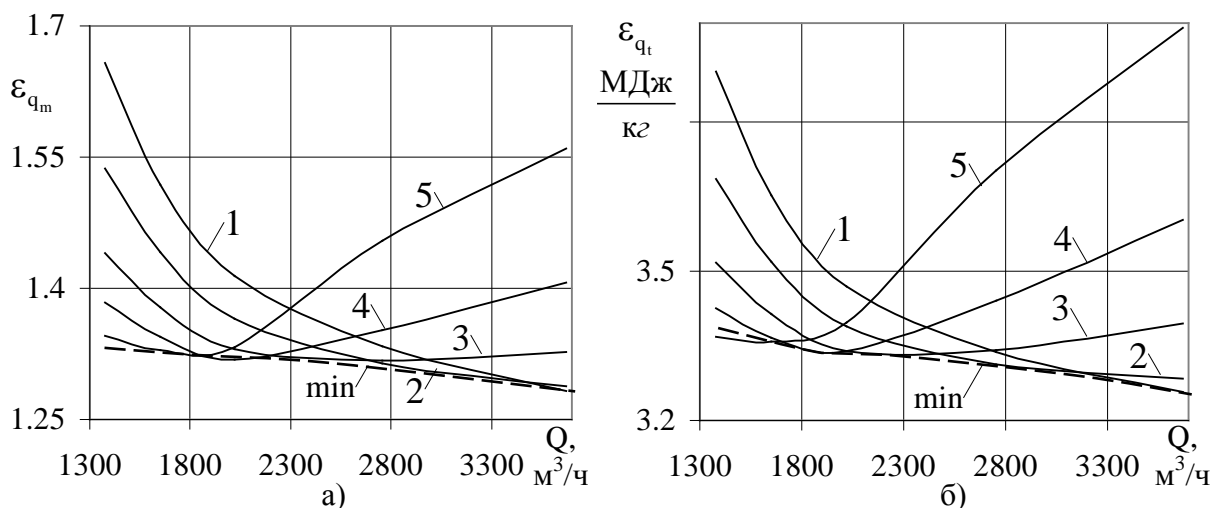


Рисунок 1 - Изменение расходных норм ДЭГ (а) и энергетических затрат (б) от расхода реакционной смеси в различные моменты времени (сутки) $T_H = 206^\circ\text{C}$, $T_{m,тр.0} = 230^\circ\text{C}$, $v_{m,тр.} = 0.01\text{м/с}$: 1- $\tau = 0$, 2- 100, 3- 200, 4- 280, 5- 360

Литература

1. Системный анализ процессов химической технологии.- М.: Наука, 1976-
Дорохов И.Н., Меньшиков В.В. Интеллектуальные системы и инженерное творчество в задачах интенсификации химико-технологических процессов и производств./ Дорохов И.Н., Меньшиков В.В.; [отв. Ред. Н.Н. Кулов]. – 2005.-584 с. - ISBN 5 – 02 – 033673 – 4 (в пер)
2. **Тишин О.А.** Математическое моделирование промышленного процесса синтеза морфолина / Тишин О.А., Старовойтов М.К., Белоусов Е.К., Рудакова Т.В., Харитонов В.Н., Качегин А.Ф.// Вестник ТГТУ общетематический выпуск. –2002, т.8, N 2.- с. –290-294
3. **Тишин О.А.** Модель промышленного реактора синтеза морфолина с учетом изменения активности катализатора / Тишин О. А., Рудакова Т.В., Белоусов Е.К.// Математические методы в технике и технологиях. - ММТТ-19: сб. трудов 19 Международ. научн. конф. В 10-ти т. Т.9 Секция 10 /под общей редакцией В.С. Балакирева .- Воронеж, Воронеж. гос. технол. Акад. 2006. 181. ISBN 5-89448-431-6,- с. 5-7

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЗВЕНЬЯ ПЕПТИДОВ

М.В. Судницина, Д.А. Кондруцкий, В.Ф. Каблов, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Сегодня с развитием науки и ростом человеческих потребностей всё больше становится очевидной необходимость создания принципиально новых сорбционных материалов, обладающих уникальными свойствами, неприсущими обычным и уже привычным для нас синтетическим полимерам, получаемым, как правило, из нефтяного сырья, запасы которого ежегодно сокращаются. В то же время, существует исключительное многообразие природных полимеров с так необходимым и желаемым комплексом свойств. Одним из источников возобновляемого сырья могут служить легко доступные благодаря возможности использования отходов пищевой промышленности белки и полипептиды, обладающие значительной реакционной способностью и функциональностью.

Целью данной работы было разработать способ получения селективных сорбентов на основе полипептидов и исследовать их свойства.

Для получения новых селективных сорбентов предложено вводить сильные комплексообразующие фосфорсодержащие группы в структуру полипептидной цепочки по реакции фосфометилирования аминокислотсодержащих групп фосфорноватистой кислотой в присутствии формальдегида, а также использовать возможности темплатного синтеза.

Источником полипептидов служил гидролизат желатина, полученный с использованием фермента трипсина, а также ихтиокол – коллаген из плавательных пузырей морских рыб. Синтез осуществляли при постоянном перемешивании и нагревании последовательным введением в водный раствор пептидов фосфорноватистой кислоты и формальдегида. Продолжительность реакции один час. Продукт отделяли на фильтре с последующей промывкой водой, растворами соляной кислоты и щёлочи и снова водой.

О полноте протекания реакции и величине полной обменной ёмкости материала можно судить по количеству фосфора, содержащегося в продукте. Установлено, что продукт с наибольшим содержанием фосфора (1,13 %) удастся получить в кислой среде ($\text{pH}=3$) при мольном соотношении NH_2 -группы пептида : формальдегид : фосфорноватистая кислота соответственно 1:6:3. Но поскольку с использованием пептидов гидролизата желатина целевой продукт получается в виде вязкого раствора, что затрудняет его отделение от реакционной смеси и делает невозможным использование как сорбен-

та, в качестве исходного реагента для синтеза предложен ихтиокол, который, являясь пространственно сшитым полимером, лишь частично набухает в водной среде. Для сокращения потерь продукта, связанных с переходом ихтиокола в раствор, предложено вводить дополнительное количество гипофосфита натрия для увеличения ионной силы раствора, что приводит к эффекту “высаливания” субстрата и образованию продукта в виде округлых гранул диаметром 1,5-2,5 мм.

Исследование продукта ИК-Фурье спектроскопией выявило характеристические колебания связей, образованных атомами Р и С (связь Р-С), Р и О (связь Р=О), что подтверждает предложенную схему реакции конденсации путем образования связей Р-С с участием связи Р-Н, а не через образование сложных эфиров фосфорноватистой кислоты.

Определение статической обменной ёмкости (СОЕ) по ионам меди из 0,1 н. раствора сульфата меди (II) показало, что СОЕ возрастает пропорционально росту содержания фосфора.

Для придания селективности к ионам необходимого металла и «программирования» сорбционных свойств материала был исследован темплатный синтез на ионах никеля, приводящий к никель-темплатным фосфорсодержащим полипептидам (Ni-T-ФСП).

Селективные свойства материала изучались при конкурирующей сорбции из 0,1 н. растворов сульфата меди (II) и хлорида никеля (II) на образцах Ni-T-ФСП с содержанием фосфора 0,54 % масс. в зависимости от рН среды (рН=1-4,5). Для оценки вклада в СОЕ функциональных групп аминокислот был получен сшитый формальдегидом ихтиокол.

Установлено, что Ni-T-ФСП имеет преимущество в сорбции “родных” ионов никеля, комплементарных его сорбционным центрам, во всем интервале рН.

С использованием современных инструментальных методов (ИК-Фурье-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия) предложена структура и изучено химическое строение фосфорсодержащих полипептидов. Сканирующая растровая электронная микроскопия показала микро - наногетерогенную структуру продукта, обеспечивающую высокую удельную поверхность и доступность центров комплексообразования и ионного обмена.

Учитывая трудности утилизации отработавший свой срок сорбционных материалов, была изучена биодеструкция Ni-T-ФСП в водно-солевой вытяжке почвы. По результатам экспериментов степень биодеструкции составила 62 %.

Полученные селективные сорбционные материалы могут использоваться для разделения смеси ионов в процессах гидрометаллургии, извлечения ионов металлов из сточных вод предприятий различных отраслей промышленности и других смежных областях.

РАЗРАБОТКА ПРОПИТОЧНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТЫ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Д.Г. Гоношилов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов, ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Большинство выпускаемых промышленностью химических волокон и текстильных материалов легко воспламеняемые. В связи с этим большое внимание в последние годы уделяется проблеме снижения горючести различного рода волокон, которые широко применяются как в чистом виде, так и в смеси с различными полимерами в тех областях, где вопросы пожарной безопасности чрезвычайно актуальны: оформление салонов автомобилей, самолетов, спецодежда, утеплители для промышленного и жилищного строительства, резинокордные композиты (транспортные ленты, рукавные изделия).

Одним из наиболее эффективных способов снижения горючести материалов, призванных на порядок повысить эффективность мер по обеспечению огнезащиты, являются химические способы огнезащиты. Они разнообразны и включают широкую гамму составов для пропиток и покрытий, обладающих высокой сопротивляемостью к действию огня и высокой температуры.

В производстве резинокордных композитов наиболее широкое распространение получили поликапроамидные волокна. Однако наряду с ценным комплексом свойств, которыми они обладают, к их существенному недостатку следует отнести повышенную горючесть и пожароопасность, что существенно снижает стойкость указанных изделий к воздействию открытого пламени.

С целью устранения данного недостатка были разработаны новые огнезащитные составы для пропитки поликапроамидных волокон на основе фосфорборсодержащего олигомера, триэаноламина и карбоксиметилцеллюлозы.

Процесс пропитки поликапроамидного волокна проводили в течение 15 минут при нормальных условиях, после чего обработанное волокно сушили до постоянной массы. Затем осуществляли их термостатирование в течение 30 минут при 100 °С.

С целью определения эффективности разработанных огнезащитных составов и определения оптимальных условий обработки проведены исследования по изменению основных физико-механических показателей волокон в зависимости от рецептуры пропиточных составов. В результате проведенных исследований установлено, что обработка полиамидных волокон огнезащитными составами способствует повышению их огнестойкости и улучшению основных физико-механических показателей. Причем, использование дополнительной стадии термообработки приводит к росту прочностных показателей волокна.

Повышение прочности волокна обусловлено, вероятно, локализацией микродефектов на его поверхности при обработке пропиточным составом. Так как микродефекты являются первопричиной разрушения волокна при воздействии на него внешних напряжений.

Целесообразность использования в пропиточном составе карбоксиметилцеллюлозы объясняется ее способностью препятствовать вымыванию антипирена при воздействии на модифицированные волокна воды, за счет взаимодействия карбоксиметилцеллюлозы с фосфорборсодержащим олигомером, с образованием водонерастворимых продуктов.

При изучении стойкости пропитанных волокон к термоокислительной деструкции выявлено, что после обработки полиамидных волокон пропиточными составами наблюдается значительное уменьшение потери массы при воздействии температуры.

Исследование горения пропитанных волокон показало, что при воздействии на них источников открытого пламени и последующего его удаления происходит мгновенное самозатухание волокон.

Вероятно, причиной повышения огнестойкости поликапроамидных волокон является наличие тонкой огнезащитной пленки на поверхности волокон, которая ингибирует их горение за счет образования вспененного слоя при воздействии открытого пламени.

Так как полиамидные волокна широко используются в производстве резинокордных изделий, например транспортерных лент и рукавов, было исследовано изменение их прочности связи с резиной на основе хлоропренового каучука в зависимости от рецептуры пропиточного состава. Изучение влияния огнезащитных составов на адгезию полиамидных волокон к резине на основе хлоропренового каучука показало, что модифицированные волокна обладают повышенными адгезионными показателями и прочность связи с резиной возрастает.

Адгезия поликапроамидного волокна к резине возрастает, по-видимому, за счет появления новых полярных функциональных групп на поверхности волокна, которые вступают в физическое взаимодействие с хлоропреновым каучуком.

Таким образом, установлено, что предлагаемые пропиточные составы могут широко применяться для получения трудногорючих волокон с улучшенным комплексом свойств.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С ИЗОЦИАНАТАМИ

Першин В.В., Бутов Г.М., Бурмистров В.В., ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Применение адамантансодержащих изоцианатов и аминов приводит к улучшению свойств полимерных материалов и к получению биологически активных препаратов.

Поэтому проблема синтеза новых и поиска рациональных методов получения уже известных изоцианатов и аминов является актуальной.

Для решения данной проблемы нами исследовано взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с изоцианатами.

1,3-Дегидроадамантан относится к классу напряжённых пропелланов и широко используется для введения адамантильного радикала в молекулы веществ путем его присоединения по связям О-Н, S-Н, N-Н, С-Н и другим группам, содержащим подвижный водород. До сих пор, однако, очень слабо изучены реакции данного углеводорода с изоцианатами.

1,3-Дегидроадамантан является более перспективным алкилирующим агентом, нежели галогенпроизводные адамантана, в силу описанных выше особенностей, а при наличии метильных заместителей имеется возможность получения тех же самых продуктов, какие были получены при использовании 1-метил-3-бромадамантана и 1,3-диметил-5-бромадамантана. Также использование этого реагента позволяет получать некоторые адамантансодержащие изоцианаты, синтез которых другими методами многостадийен или невозможен.

Проведены реакции 1,3-дегидроадамантана с алифатическими, ароматическими и адамантансодержащими изоцианатами. Установлено: В реакции с гексаметилендиизоцианатом наблюдается образования 2-х изомеров, что связано с наличием нескольких реакционных центров; реакция с бензилизоцианатом протекает по метиленовому мостику, обладающему С-Н кислотностью; ввиду высокой стерической затрудненности 1-

изоцианатометил-3,5-диметиладамантана требуется применение избытка 1,3-дегидроадамантана.

Преимущество предложенного способа состоит в простоте стадии синтеза и выделения, так как отсутствует HBr , следовательно не требуется длительной нейтрализации и очистки, в результате которой теряется большое количество синтезированных продуктов, а также значительно большим выходом.

Данные реакции 1,3-дегидроадамантана осуществлялись в среде 3-5- кратного мольного избытка исходных изоцианатов при температуре 50-60 °С в течение 4-6 часов.

Строение синтезированных изоцианатов подтверждается данными хромато-масс-спектрологии, а также химическим превращением их в соответствующие этилуретаны.

МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ГИДРОСООРУЖЕНИЙ, ПОДВЕРГАЮЩИХСЯ ОБРАСТАНИЮ МОЛЛЮСКОМ ДРЕЙССЕНА

Булгаков А.В., Костин В.Е., Соколова Н.А., Хлобжева И.Н., ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Обрастание поверхностей оборудования и гидросооружений, находящихся под водой, моллюском дрейссена является серьёзной проблемой. Наличие на поверхностях организмов-обрастателей приводит к значительному снижению технических характеристик оборудования, создаёт дополнительную нагрузку на конструкции сооружений, значительно ускоряет процесс разрушения материала.

В настоящее время основным методом профилактики обрастания поверхностей является применение противообрастающих покрытий. Как показывает практика, эффективность использования известных универсальных противообрастающих покрытий весьма ограничена. Поэтому, актуальной задачей является создание эффективных, экологически безопасных и долговечных противообрастающих защитных покрытий. Важным критерием эффективности лакокрасочных покрытий, обеспечивающим защиту не только от обрастания, но и от коррозионного разрушения, является адгезия к субстрату. Кроме того, само покрытие должно быть устойчивым к внешним воздействиям окружающей среды, в том числе и симбиотической биокоррозии, возникающей при обрастании конструкционных материалов моллюском дрейссена.

Для обеспечения возможности сравнения эксплуатационных свойств различных противообрастающих защитных покрытий для металлических материалов разработана методика испытаний. Методика включает в себя подготовку поверхности образцов для испытания, нанесение защитных противообрастающих покрытий, мониторинг состояния покрытия, регистрация результатов испытания (промежуточных и конечных) в «паспорте» образца.

Для проведения модельных экспериментов предлагается использовать образцы из материала Ст.3 размером 100×100 мм, предварительно подготовленные согласно инструкции нанесения покрытия. Выбор стали марки Ст. 3 в качестве подложки для нанесения покрытий является предпочтительным с точки зрения доступности, низкой стоимости, невысокой коррозионной стойкости, что облегчает обнаружение признаков коррозии материала.

Подготовка поверхности образца обычно заключается в зачистке и обезжиривании. После этих операций определяется масса и шероховатость поверхности образца по параметру Ra. Фотографируется общий вид и фрагмент поверхности под микроскопом.

Если на поверхность образца перед нанесением защитного противообрастающего покрытия требуется нанесение грунта, то после этого снова производится взвешивание образца. Далее наносится защитное покрытие и производится повторное взвешивание и определение шероховатости поверхности перед испытанием на коррозионную стойкость. Фотографируется общий вид образца и фрагмент поверхности под микроскопом после нанесения покрытия.

Каждым видом защитного покрытия покрывается три образца. Первый образец не подвергается воздействию агрессивной среды и является эталонным, второй - подвергается воздействию агрессивной среды, но без наличия организмов-обрастателей, третий – подвергается воздействию агрессивной среды с находящимися в ней организмами – обрастателями.

После проведения испытаний оценивается состояние защитного покрытия образцов визуально и с помощью микроскопа, определяется наличие и вид коррозии покрытия и материала образца (если они имеются), фиксируется наличие обрастания на третьем образце, определяется масса и шероховатость поверхности всех образцов. Данные, полученные в результате мониторинга, заносятся в «паспорт» образца.

Полученные в ходе таких исследований данные для различных защитных покрытий обрабатываются и анализируются. На основе предложенной методики можно объективно определить эффективность того или иного защитного покрытия и сделать

заключение о целесообразности защиты металлических материалов гидросооружений от биообрастания и симбиотической биокоррозии.