

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Ярославский государственный технический университет»

**Семьдесят первая всероссийская
научно-техническая конференция
студентов, магистрантов и аспирантов
высших учебных заведений
с международным участием**

Часть 1

Сборник материалов конференции

Электронное издание

Ярославль
Издательский дом ЯГТУ
2018

© Ярославский государственный технический университет, 2018
ISBN 978-5-9914-0668-0

УДК 378:001.891

ББК 74.58

С30

С30 Семьдесят первая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 18 апреля 2018 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч. 1 [Электронный ресурс]. – Ярославль : Издат. дом ЯГТУ, 2018. – 996 с. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

В первую часть сборника вошли материалы, представляющие результаты научно-исследовательской деятельности студентов, магистрантов и аспирантов в области химии и химической технологии, промышленной экологии, физико-математических наук, энергетических машин и наземного транспорта.

Минимальные системные требования:

PC Pentium IV, 512 Мб ОЗУ, Microsoft Windows XP/7,
Adobe Acrobat Reader, дисковод CD-ROM, мышь.

© Ярославский государственный технический университет, 2018

Программное обеспечение:
Microsoft Office Word, Adobe Acrobat

Программное обеспечение для воспроизведения электронного издания:
Adobe Acrobat Reader, браузеры Google Chrom, Yandex

Редакционная коллегия: М.Б. Абрамова, Е.Ю. Вавилова,
В.Б. Доброхотов, Т.В. Клюева, А.В. Колобов, Е.Р. Новиков, А.Н. Попков,
О.Ю. Соловьева, Л.А. Тюкина, С.В. Шкиотов

Редактор: М.А. Канакотина

Инженер по электронным изданиям: Е.В. Александрова

Подписано к использованию/размещению на сайте
17.04.2018/18.04.2018
Объем издания: 15 Мб
Комплектация издания 1 CD-ROM

Ярославский государственный технический университет
150023, г. Ярославль, Московский пр., 88
<http://www.ystu.ru>

Контактные телефоны: 8 (4852) 44-12-70
(4852) 44-68-15

Сборник конференции включает материалы следующих секций:

Часть 1

- 1. Химия и химические технологии**
- 2. Промышленная экология**
- 3. Физика и математика**
- 4. Энергетические машины и наземный транспорт**

Часть 2

1. Машиностроение
2. Автоматизация в производственной и непроизводственной сферах
3. Стандартизация, метрология и сертификация
4. Материаловедение и технология материалов
5. Инженерно-педагогические дисциплины
6. Строительство и архитектура
7. Управление качеством

Часть 3

1. Информационные технологии
2. Экономика и управление
3. Гуманитарные науки
4. Переводоведение и лингвострановедение

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	22
М.Е. Соловьев ЯГТУ – ЯШЗ: 70 ЛЕТ ИСТОРИИ ИННОВАЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ.....	22
Р.И. Попов СТУДЕНТЫ ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА НА УДАРНЫХ КОМСОМОЛЬСКИХ СТРОЙКАХ В 1950-1970-Х гг.	28
СЕКЦИЯ «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»	34
А.А. Голубина, Е.А. Смирнова ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ СЕРЕБРА НЕНАСЫЩЕННЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ И АММИАКОМ.....	34
Т.Г. Макарьина, О.В. Овчинникова, Ж.В. Чиркова СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОФУРАН-5,6-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ФУРО[2,3- <i>F</i>]ИЗОИНДОЛ-5,7-ДИОНОВ.....	38
А.А. Полетаева, А.С. Каленова, А.С. Фролов, Е.А. Курганова СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ 3,5-КСИЛЕНОЛА И АЦЕТОНА	41
Е.М. Яркина, А.С. Каленова, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА <i>ПАРА-ТРЕТ</i> -БУТИЛКУМОЛА.....	44
А.М. Куркин, Р.З. Карпов, И.Г. Абрамов СИНТЕЗ АРИЛТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ – МОНОМЕРОВ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ	48
Е.Н. Малышева, Е.А. Васанов, С.И. Филимонов ОСОБЕННОСТИ ФОРМИЛИРОВАНИЯ 1-АЦЕТОКСИИНДОЛОВ.....	52
Д.Р. Шангареев, Т.С. Сивова, Т.Н. Антонова КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 5-ВИНИЛ-2-НОРБОРНА ВОДОРОДОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ	55
Т.С. Сивова, Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООКТЕНА В ЭПОКСИД МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ	59
В.Л. Баглагин, В.В. Соловьев РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА N-БРОМСУКЦИНИМИДА.....	61
Ю.А. Бубякина, Е.А. Петрова, Е.Ю. Горбовская, В.В. Соловьев РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ВОДОВЫТЕСНЯЮЩЕГО СОСТАВА ДЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ	67
В.Д. Тихомиров, М.С. Красикова, В.В. Соловьев РАЗРАБОТКА СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ.....	73
И.М. Волков, В.В. Соловьев, О.Ю. Соловьева ПЛАСТИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	78

М.К. Анкуда, М.И. Кузьменков, Н.М. Шалухо, Н.Г. Короб ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА	83
Ю.И. Баравскис, И.А. Левицкий БЛЕСТЯЩИЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА.....	86
Н.Н. Блинова, Н.М. Шалухо, А.В. Сушкевич, Д.М. Кузьменков ТВЕРДОФАЗОВЫЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ.....	90
А.З. Богуславская, Р.А. Воронцов, Л.С. Ещенко ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МОЮЩИХ СРЕДСТВ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ	94
К.В. Бородина, А.Д. Битук, Л.С. Ещенко ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНОГО РЕАГЕНТА	97
Р.В. Головач, О.А. Сергиевич, Ю.С. Шинелько, Е.М. Дятлова МАГИТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА	100
К.В. Гриб, А.К. Дигаленя, Н.А. Новик, А.Ф. Минаковский ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНО-КАЛИЙНЫХ БЕСХЛОРНЫХ УДОБРЕНИЙ МЕТОДОМ КОМПАКТИРОВАНИЯ.....	104
М.А. Комаров, М.И. Кузьменков, Н.Г. Короб, Д.М. Кузьменков ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ГИПСА ИЗ КАРБОНАТНОГО СЫРЬЯ И ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.....	108
Г.В. Лазько, И.В. Пищ КЕРАМИЧЕСКИЙ ОБЪЕМНООКРАШЕННЫЙ КИРПИЧ	111
К.А. Логвина, М.И. Кузьменков, А.В. Сушкевич, М.А. Комаров РАЗРАБОТКА СУЛЬФОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ БЕТОНА....	114
В.В. Маскевич, В.А. Галючок, М.В. Дяденко РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ БЕСЩЕЛОЧНЫХ РАДИОЗАЩИТНЫХ СТЕКОЛ.....	117
А.С. Михалков, М.И. Кузьменков, Т.В. Булай, Н.М. Шалухо ПЕРЕРАБОТКА СЕРНОГО ШЛАМА	121
Е.А. Супрунчук, О.А. Сергиевич, А.А. Карниевич, Е.М. Дятлова ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТИТАНСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ	123
М.В. Титок, Д.Д. Канберг, А.Н. Гаврилюк ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО СУЛЬФАТА КАЛИЯ	128
И.В. Апанасенок, А.Н. Шиманская РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМОГРАНИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИРОФИЛЛИТ-КАОЛИНОВОЙ ПОРОДЫ	132
Д.С. Белугин, Е.О. Богдан, Р.Ю. Попов ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ.....	136
И.А. Борисевич, В.Г. Карчевская, В.И. Шатило РАСТВОРИМОСТЬ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ « $CO(NH_2)_2-(NH_4)_2SO_4-NH_4H_2PO_4-H_2O$ » при 0 °С.....	139
А.И. Гончар, В.А. Галючок, Л.Ф. Папко СТЕКЛОГЕРМЕТИКИ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	142

А.В. Летченя, Е.Е. Трусова РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ, ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ИЗНОСОСТОЙКИХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	146
В.С. Мисюк, Е.М. Дятлова, Р.Ю. Попов РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	150
В.И. Мухлядо, Р.Ю. Попов ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ	153
А.Д. Старик, О.Е. Хотянович ВЛИЯНИЕ РАЗЖИЖАЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА МЕЛОВЫХ ШЛАМОВ	156
Д.Д. Тарасенко, Л.И. Хмылко СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В БЕЗОТХОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ.....	160
Д.А. Грук, Н.Н. Гундилович, А.Н. Шиманская ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ.....	164
Е.А. Ерш, А.Н. Шиманская, И.А. Левицкий ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА	168
А.А. Касач, С.К. Клементович, И.И. Курило, Т.А. Шичкова ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И НАЛИЧИЯ ИНЕРТНОЙ ФАЗЫ НА КИНЕТИКУ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА Cu-Sn	172
Д.К. Хасанов, А. В. Самойлов, Б.И. Кутепов СИНТЕЗ Li, K, Ca, Mg и Zn - ФОРМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА У ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ	176
С.В. Молодочкина, Е.В. Ларионова, Д.В. Лошадкин ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МИЦЕЛЛООБРАЗОВАТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА	179
В.Д. Буланина, А.А. Коверда, Е.Р. Кофанов СИНТЕЗ ИМИДОВ НА ОСНОВЕ (1R,2S,3R,4R,5S)-5-ФЕНИЛБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТАН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОИЗВОДНЫХ 3-ТРИФТОРМЕТИЛАМИНОБЕНЗОЛА	181
А.А. Иконникова, К.Л. Овчинников СИНТЕЗ ГЕТАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ АНГИДРИДОВ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРИМЕРЕ 2,3-ДИГИДРОФТАЛАЗИН-1,4-ДИОНА	184
Е.А. Меркулова, А.В. Колобов ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА В СИНТЕЗЕ 2,4-ЗАМЕЩЕННЫХ 3,4-ДИГИДРО-2 <i>H</i> -ТИОПИРАНОВ	187
О.А. Беляева, Е.А. Меркулова, О.С. Горячева, А.В. Колобов О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 3,4-ДИГИДРО-2 <i>H</i> -ТИОПИРАНОВ С ГАЛОГЕНАМИ И ГАЛОГЕНОВОДОРОДАМИ.....	190
Е.М. Денисова, В.М. Закшевская, А.А. Фирстова, Е.Р. Кофанов СИНТЕЗ 2-(5-ФЕНИЛ-4,5-ДИГИДРО-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-3-ИЛ)АНИЛИНА	194
К.А. Кузнецова, А.А. Фирстова, А.Ф. Бетнев СИНТЕЗ 3,4-ДИМЕТИЛФЕНИЛЦИКЛОАЛКАНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ – МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИИМИДОВ.....	197
Д.А. Морозова, А.А. Фирстова, Н.С. Кичева, Е.Р. Кофанов ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА	

НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИМИ ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	200
К.С. Фирсова, М.В. Тарасенко, Е.Р. Кофанов СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОГРУППЫ В 3-ЗАМЕЩЕННЫХ-5-СТИРИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛАХ	204
А.С. Шемятовская, М.А. Юрковская ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕТИЧЕСКОЙ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ.....	207
А.П. Игнатьева, О.В. Ершов СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ГИДРАЗИНОПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНИТРИЛОВ.....	211
Н.С. Мартынова, С.С. Чунихин, О.В. Ершов КОНДЕНСАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ С 5,6-ДИМЕТИЛ-2-ХЛОРПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНИТРИЛОМ.....	213
С.С. Чунихин, А.О. Андреева, О.В. Ершов ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИАНОСОДЕРЖАЩИХ 2-ХЛОРПИРИДИНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ФЕНИЛАЦЕТОНИТРИЛА	215
М.А. Шишликова, О.В. Ершов СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДОНОВ.....	217
Д.А. Безгин, И.Н. Бардасов СИНТЕЗ В ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ И ТВЕРДОФАЗНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ МЕТОКСИФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ 2-ЦИАНОАКРИЛАМИДОВ	219
А.В. Ефремов, Т.Г. Константинова, Л.И. Мухортова, В.П. Эндюьский СУЛЬФИРОВАНИЕ НИТРОХЛОРБЕНЗОЛОВ ГАЗООБРАЗНЫМ ТРИОКСИДОМ СЕРЫ.....	222
Е.В. Мартюшова, К.В. Липин ОДНОРЕАКТОРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 5,5-ДИМЕТИЛ-2-(1,3-ДИТИОЛАН-2-ИЛИДЕН)-ЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДИОНА	226
А.Л. Никифорова, Я.С. Каюков СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛО[3,4-С]ПИРИДИНА В ПРИСУТСТВИИ АММИАКА	228
А.Г. Миловидова, С.В. Федосеев СИНТЕЗ 3,3'-(2-ХЛОРО-1,4-ФЕНИЛЕН)БИС(АЗАНЕДИЛ)БИС(4-ХЛОРФУРО[3,4-С]ПИРИДИН-1(3Н)-ОНА)	230
К.О. Шындыков, Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов ГАЛОГЕНИРОВАННЫЕ ПРОПИЛФОСФАТЫ В РЕАКЦИЯХ С БЕЗВОДНЫМ ДИХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА	233
Д.Р. Алекбаев, Р.И. Галеев, Н.И. Куршев, Я.Д. Самуилов ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМАТОВ ИЗ ПРОСТЕЙШИХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ	236
Э.Ш. Байгускарова, Р.А. Ахмедьянова, Д.Г. Милославский ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫЕ ГРУППЫ, В ПРОЦЕССЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА, СОДЕРЖАЩЕГО $AlCl_3$	239
А.О. Зевакина, Т.М. Богачева, Р.А. Ахмедьянова ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ БУТАДИЕНА-1,3 ИЗ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА И РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА.....	243

О.О. Сазонов, М.Н. Каюмов, С.Э. Дулмаев, И.М. Давлетбаева ИССЛЕДОВАНИЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ.....	246
Э.А. Васильева, Р.Р. Мухамедзянов, Р.А. Ахмедьянова, Т.С. Ситмуратов КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАРГАНЦА В ПРОЦЕССЕ ОКСИЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА	249
Е.С. Пеункова, Б.К. Зуев, С.В. Моржухина ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИЦА МЕТОДОМ ОКСИТЕРМОГРАФИИ	253
А.С. Кузнецова, М.К. Исляйкин МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ БЕНЗИГЕМИПОРФИРАЗИНОВ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ	257
П.Ю. Савко, А.Д. Котов, С.В. Байков, Т.В. Шаронова СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АМИДОКСИМОВ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ	262
П.Д. Гопанюк, А.А. Соколов, Р.С. Бегунов РЕАКЦИЯ S _N Ar 1,5-ДИХЛОР-2,4-ДИНИТРОБЕНЗОЛА С S-, O- и N-НУКЛЕОФИЛАМИ.....	268
Д.А. Громова, Р.С. Бегунов СИНТЕЗ 4А,5В,10,12-ТЕТРААЗАИНДЕНО[2,1-В]ФЛУОРЕН-5,11-ДИОН МОНООКСИМА	271
А.И. Хлопотинин, Р.С. Бегунов ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ПОЛИЯДЕРНЫХ ТЕТРААМИНОВ И ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ	274
Ю.А. Губина, Н.А. Ёлкина, Р.С. Бегунов НОВЫЙ СПОСОБ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛОВ	278
А.А. Рудеева, Л.М. Соболева, Е.И. Филимонова ЭФИРЫ ДИСТИЛЛИРОВАННОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА – СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕРНЫХ КИСЛОТ.....	281
Д.Н. Боровских, А.В. Тарасов, Р.М. Шленев РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ СИНТЕЗА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗО[В,Е][1,4]ДИАЗЕПИН-11(10Н)-ОНА – ИНТЕРМЕДИАТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНАЛОГОВ АЗАЛЕПТИНА. ЧАСТЬ I	285
Д.Н. Боровских, А.В. Тарасов, Р.М. Шленев РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ СИНТЕЗА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗО[В,Е][1,4]ДИАЗЕПИН-11(10Н)-ОНА – ИНТЕРМЕДИАТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНАЛОГОВ АЗАЛЕПТИНА. ЧАСТЬ II.....	289
Д.Н. Боровских, А.В. Тарасов, Р.М. Шленев РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ СИНТЕЗА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗО[В,Е][1,4]ДИАЗЕПИН-11(10Н)-ОНА – ИНТЕРМЕДИАТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНАЛОГОВ АЗАЛЕПТИНА. ЧАСТЬ III.....	292
А.А. Попов, А.В. Тарасов ПОЛУЧЕНИЕ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ	298
Г.Ю. Тараненко, Г.В. Рыбина, А.В. Лебедева, С.С. Среднев ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА РЕАКЦИЮ КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ 1,2-ЭПОКСИЦИКЛОПЕНТАНА	300
К.А. Сорокина, Г.Ю. Тараненко, Г.В. Рыбина, А.В. Решихина ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР В СИСТЕМЕ ЦИКЛОПЕНТЕНКАРБОНАТ – транс-1,2-ЦИКЛОПЕНТАНДИОЛ.....	304

Ю.О. Полозуко, А.Е. Симагина, А.Е. Мешечкина, С.С. Среднев ОКИСЛЕНИЕ 2-ЦИКЛОПЕНТИЛИДЕН-ЦИКЛОПЕНТАНОНА ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА.....	308
А.А. Ветров, Н.А. Ножнин АНАЛИЗ УЗКИХ ФРАКЦИЙ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА.....	312
И.К. Ткаченко, Ю.А. Бубякина, М.С. Красикова, В.В. Соловьев ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ПРОМЫВочНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ СТАНКОВ ИСПОЛЬЗУЮЩИХ СОЖ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ.....	315
И.К. Ткаченко, Ю.А. Бубякина, М.С. Красикова, В.В. Соловьев РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ВОДОВЫТЕСНЯЮЩИХ СОСТАВОВ.....	320
Е.А. Ангели, А.Р. Ханов, Ш.Т. Азнабаев, Р.Р. Фасхутдинов ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ОСТАТОЧНОГО РАФИНАТА СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ.....	324
Л.Ф. Байгускарова, А.Р. Гайсина РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ РАСЧЕТА ВЯЗКОСТИ ТОПОЧНОГО МАЗУТА.....	328
А.Р. Ханов, Е.А. Ангели, Л.А. Насырова, Р.Р. Фасхутдинов СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНОЙ ФРАКЦИИ 420-500 °С.....	330
Е.А. Ангели, А.Р. Ханов, Ш.Т. Азнабаев, Р.Р. Фасхутдинов РАСШИРЕНИЕ РЕСУРСОВ ПРОИЗВОДСТВА БАЗОВЫХ МАСЕЛ.....	335
Д.В. Лесной, С.К. Чуракова РАСЧЕТ СКОРОСТИ ВОЗДУХА В УЗКОМ СЕЧЕНИИ НА СУХОЙ СИТЧАТОЙ ТАРЕЛКЕ ПРОВАЛЬНОГО ТИПА.....	339
В.В. Емельянов, Е.Л. Красных СИНТЕЗ И ВЫДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ПЕНТАЭРИТРИТА И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ C ₂ -C ₅	345
Ю.С. Капралова, Л.С. Григорьева ИЗУЧЕНИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ СВАЛОЧНОГО ГАЗА НА СО ₂ И СН ₄ МЕТОДАМИ АБСОРБЦИИ И МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.....	349
Ю.А. Смирнова, Л.С. Григорьева УДАЛЕНИЕ АММОНИЙНОГО АЗОТА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ РЕАГЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ.....	353
Т.М. Яшичева, Л.С. Григорьева ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА БЕСФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА И АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ.....	356
И.Г. Кольцов, А.А. Ильин, Е.А. Индейкин БЕЛЫЕ ОБОЛОЧКОВЫЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ.....	359
А.А. Чанаева, Е.А. Индейкин ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ ПИГМЕНТЫ ИОНООБМЕННОГО ДЕЙСТВИЯ.....	362
А.С. Воронцова, В.Г. Курбатов СОВМЕЩЕННЫЕ ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАНИЛИН.....	366
Т.В. Грашнева, В.Г. Курбатов СИНТЕЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОГО ПАВ.....	369
Т.А. Пугачёва, В.Г. Курбатов ПИГМЕНТИРОВАНИЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ КЕРНОВЫМИ ПИГМЕНТАМИ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ПОЛИАНИЛИНА.....	372

А.Ю. Савинова, В.Г. Курбатов ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ	375
Н.С. Трофимов, К.М. Голиков, Е.С. Соболева ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЬТОРОПЛАСТОВЫХ ПОКРЫТИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ - СУСПЕНЗИЙ.....	378
Н.С. Трофимов, К.М. Голиков, К.М. Борисова, Е.С. Соболева ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК В СУЛЬФАТНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ НИКЕЛИРОВАНИЯ НА ЗНАЧЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ.....	383
Ю.В. Подвальная, Д.А. Черняев, У.Э. Турубанова, Е.С. Соболева ХУДОЖЕСТВЕННАЯ РЕСТАВРАЦИЯ СТАРИННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СПОСОБОВ ОБРАБОТКИ.....	386
Ю.В. Подвальная, А.В. Павлов ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА АНОДОВ И ДОБАВОК НА ОСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В СПЛАВЕ С НИКЕЛЕМ	388
П.А. Починская, А.С. Вакулко, А.В. Павлов ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ НА СТАЛЬ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	391
С.В. Хомутов, А.С. Мухин, Д.А. Черняев, С.Г. Кошель КОМПОЗИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	393
К.М. Голиков, Н.С. Трофимов, Е.С. Соболева ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ.....	397
С.С. Куликова, А.Ю. Лопаткина, С.И. Карпов СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ БУТАНОЛА И АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД/ЭЛЕКТРОЛИТ	401
А.А. Попков, А.В. Павлов О РОЛИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ БРОНЗЫ НА ЧУГУННЫХ ТОРМОЗНЫХ КОЛОДКАХ.....	405
Е.М. Одинцов, С.И. Карпов АДСОРБИЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛ-ВИНИЛ-ПИРИДИНА НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД / ЭЛЕКТРОЛИТ	407
Р.Р. Буданцева, Ю.Д. Заиченко, А.В. Павлов ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННО-МОДУЛИРОВАННЫХ ПЛЕНОК.....	411
Т.Н. Ефимова, А.В. Павлов О ВЛИЯНИИ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМОВОГО СПЛАВА НА ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ МЕЖДУ МЕТАЛЛИЗИРОВАННОЙ ТКАНЬЮ И ПОЛИМЕРОМ	413
А.Н. Потапчик, А.Л. Егорова ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ПОЛИАМИДНОГО ОТВЕРДИТЕЛЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ НЕПИГМЕНТИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ.....	415
Е.Н. Сабадаха, Д.В. Эсауленко ВЛИЯНИЕ ОКРАШЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ГРИБОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЯ ПРИ 25 %-НОМ СОДЕРЖАНИИ ПИГМЕНТНОЙ ЧАСТИ В ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОМ ЛАКОКРАСОЧНОМ МАТЕРИАЛЕ	419
В.И. Чепрасова, О.С. Залыгина УСТАНОВЛЕНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ	423

В.Н. Гаврилинко, Е.И. Яблонская, А.Л. Егорова, О.О. Витковская ВЫБОР СИККАТИВА ДЛЯ УСКОРЕНИЯ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НОВЫХ АЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖИРНЫМИ КИСЛОТАМИ ТАЛЛОВОГО МАСЛА.....	427
С.С. Автухова, Д.В. Эсауленко, А.И. Глоба ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ АЛКИДНЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИМИДОСОДЕРЖАЩИМ ОЛИГОМЕРОМ.....	431
Н.Н. Рылко, А.В. Лихачева ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭКСПЕРТНЫХ ОЦЕНОК ПРИ ВЫБОРЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПИГМЕНТОВ	434
Р.А. Табарин, С.Ю. Васильева, В.В. Васильев РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛАКРИЛОВЫХ ЛАКОВ И КРАСОК.....	438
Е.А. Федорова, С.Ю. Васильева, П.А. Егоров, В.В. Васильев, О.Е. Насакин, Г.С. Лялин РАЗРАБОТКА АТМОСФЕРОСТОЙКИХ ЛАКОВ НА ОТЕЧЕСТВЕННОМ СЫРЬЕ	441
П.А. Егоров, В.В. Васильев, С.Ю. Васильева, О.Е. Насакин НОВЫЙ ЛАК ПО ДЕРЕВУ НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛАЦЕТОНОВОГО МОНОМЕРА.....	444
А.Р. Калашян, И.В. Голиков МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДОРОЖНОГО БИТУМА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОМ	447
М.С. Воронов, А.В. Тарасов ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ДОЛИ ОТБОРА КЕРОСИНА НА УСТАНОВКЕ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ	451
А.С. Глазунов, И.А. Куликов, Н.М. Прис ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ.....	456
П.Ю. Шишко, Т.Е. Пашенко, С.Г. Кошель ГРАФЕН И ЕГО УДИВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА	459
М.С. Сорокина, М.Е. Соловьев КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЕЙ ЛИПИДОВ	463
Т.А. Белугина, А.А. Трутнева, М.Е. Соловьев МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ФРАГМЕНТОВ КОФЕРМАНТА-А МЕТОДАМИ АДДИТИВНО-ГРУППОВЫХ ВКЛАДОВ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ.....	465
М.С. Игнатьева, А.С. Сизова, Д.Д. Савичева, Е.В. Завьялова, Н.П. Герасимова РАЗРАБОТКА НОВЫХ ГЕРБИЦИДОВ ПРОТИВ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО.....	468
С.Д. Либенко, А.Ю. Воропаева, Е.В. Завьялова, Н.П. Герасимова РАЗРАБОТКА И БИОТЕСТИРОВАНИЕ НОВЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ АНТИТРАНСПИРАНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА.....	471
В.А. Ушаков, В.С. Орехова, Н.П. Герасимова ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ НПВС-СУБСТАНЦИЙ НА ОСНОВЕ МОНОСАХАРИДОВ	475
М.А. Пырова, К.А. Панталева, А.В. Филатов, Н.С. Минеева ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОБУТАДИЕНЫ И МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ	

КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ	478
В.А. Цыганова, Н.А. Федорович, И.С. Коротнева СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ВЛАЖНОЙ ГРАНУЛЯЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТВЕРДЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ.....	482
Е.В. Шуმიлова, Н.В. Аксеновская, С.Л. Сандадзе, А.В. Комин АКТИВНОСТИ НЕПРЕДЕЛЬНОЙ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИЕНА В ПОЦЕССЕ ИХ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ.....	486
Ю.А. Хмелевская, Н.С. Минеева, Э.В. Малафеева, А.С. Данилова ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОЛИГБУТАДИЕНА С МОЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ	489
Ю.М. Маршинина, К.В. Михайлова, Э.В. Малафеева, Н.С. Минеева БОРСОДЕРЖАЩИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОЛИГБУТАДИЕНЫ И ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ С БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ ..	493
Т.В. Белова, С.Ю. Васильева, П.А. Егоров, О.Е. Насакин НОВЫЙ ПОДХОД К ВЫДЕЛЕНИЮ ИНУЛИНА ИЗ ТОПИНАМБУРА	497
Е.С. Илларионова, Е.В. Турусова, А.Н. Лыщиков, О.Е. Насакин ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В АСПИРИНЕ	499
Е.В. Турусова, А.Н. Лыщиков, С.Ю. Васильева, О.Е. Насакин ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫЙ ЙОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ ЕМКОСТИ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	502
М.А. Марьясов, В.В.Давыдова, А.В. Еремкин, О.Е. Насакин ЦИТОСТАТИКИ НА НАНОНОСИТЕЛЯХ	506
А.Г. Бовшис, Е.Д. Южик, М.А. Кушнер, Т.С. Селиверстова БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОРЫ ОЛЬХИ.....	509
М.Н. Каюмов, О.О. Сазонов, С.Э. Дулмаев, И.М. Давлетбаева ОСОБЕННОСТИ ПОРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ	513
А.А. Дюмина, Г.С. Ванян, Г.И. Кострыкина ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРОВ НА ВУЛКАНИЗАЦИЮ НЕНАПОЛНЕННЫХ СМЕСЕЙ НАТУРАЛЬНОГО И ЦИС-БУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКОВ.....	516
Г.С. Ванян, А.А. Дюмина, Г.И. Кострыкина ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ ГРУППЫ НА СТРУКТУРУ ОЛИГОМЕРОВ.....	520
М.М. Осипова, М.Е. Соловьев, А.Б. Раухваргер, В.В. Власов МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ	525
А.А. Саповский, В.М. Макаров, Е.Л. Никитина, О.Ю. Соловьева, А.Н. Цыбанов ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ КАУЧУКА СКИ-3 С КОМПОНЕНТАМИ, ПОДВЕРГНУТЫМИ МЕХАНО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ	527

И.Ю. Дмитриев, Н.С. Михайлова, О.Ю. Соловьева ВЛИЯНИЕ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО СИЛАНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И КРЕМНЕКИСЛОТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ	532
С.А. Иванов, И.Н. Харитонов, М.Ш. Гаситашвили, О.Ю. Соловьева, В.В. Власов ВЛИЯНИЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИКАТОВ	537
М.М. Осипова, В.В. Власов, М.Е. Соловьев МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	541
Л.В. Ляшук, Р.М. Долинская РОТАЦИОННОЕ ФОРМОВАНИЕ – КАК МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	544
А.А. Андреева, И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов ВЛИЯНИЕ ПЕРОКСИДОВ НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ ГИДРИРОВАННОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА	548
А.С. Васильева, Е.Н. Егоров, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ <i>ТРАНС</i> -ПОЛИНОРБОРЕНА НА СВОЙСТВА НЕФТЕНАБУХАЮЩЕЙ РЕЗИНЫ	552
К.Ю. Егорова, М.В. Кузьмин ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ	556
К.Ю. Егорова, М.В. Кузьмин МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА РАЗЛИЧНЫМИ МАРКАМИ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНГЛЕКОЛЕЙ	558
К.В. Ефимов, Д.В. Пелипенко, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов ВЛИЯНИЕ СЭВИЛЕНОВ НА СВОЙСТВА НЕФТЕНАБУХАЮЩЕЙ РЕЗИНЫ	560
М.С. Илларионова, И.С. Спиридонов, Н.И. Кольцов ВЛИЯНИЕ СЭВИЛЕНОВ НА СВОЙСТВА ТЕРМОАГРЕССИВОСТОЙКОЙ РЕЗИНЫ	563
А.П. Петькова, Е.Г. Ефимовский, И.Б. Исаева, Н.И. Кольцов ВЛИЯНИЕ ШУНГИТОВ НА СВОЙСТВА МАСЛОБЕНЗОСТОЙКОЙ РЕЗИНЫ	567
И.А. Федоров, Н.А. Семенова, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов ВЛИЯНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ НА СВОЙСТВА НЕФТЕВОДОНАБУХАЮЩЕЙ РЕЗИНЫ	570
О.А. Лаврентьев, Е.Г. Ефимовский, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов ВЛИЯНИЕ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР НА РЕОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА	574
И.В. Тимофеев, Е.Г. Ефимовский, Н.И. Кольцов ВЛИЯНИЕ СЭВИЛЕНОВ НА СВОЙСТВА ОБУВНОЙ РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ	578
Н.В. Козлова, А.В. Лысянский, Е.В. Белова, А.И. Нигматуллина ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОГЛИНЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМО- И ОГНЕСТОЙКОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ	582
О.А. Панфилова, Н.А. Охотина, С. И. Вольфсон, А.Н. Ибатуллин ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ	

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ	585
А.Р. Ахметов, А.Е. Заикин ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ГИДРИРОВАННЫМ БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛ–БУТАДИЕН–СТИРОЛ	588
Д.И. Мингалиева, Ю.Н. Хакимуллин, Л.Ю. Закирова РАЗРАБОТКА СМЕСЕВЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОвого КАУЧУКА ДЛЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ.....	592
Э.Р. Рахматуллина, М.С. Лисаневич, Р.Ю. Галимзянова, Ю.Н. Хакимуллин ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА НА ЕГО СВОЙСТВА.....	594
Г.И. Фаухутдинова, А.Р.Тагиров, Р.А.Персов, Н.Н. Шишкина СИНТЕЗ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ТДИ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МОДИФИКАЦИИ РЕЗИНЫ	597
Е.А. Питиримова, А.М. Ануфриева, Е.С. Широкова, А.А. Бурков ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ КАК МОДИФИКАТОРЫ СВОЙСТВ КЛЕЕВ	601
М.А. Жаринов, А.А. Шимкин, К.Р. Ахмадиева, Р.Р. Мухаметов ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПОЛИИМИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО ТИПА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ПКМ.....	604
Е.Н. Доманина, И.В. Терехова ИЗМЕНЕНИЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНОГО 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА ПОСРЕДСТВОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ПОЛИМЕРАМИ	608
Д.С. Веселов, А.А. Бакланова, В.К. Леонтьев ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ	616
Д.Ю. Нюнина, Е.О. Скворцова, В.К. Леонтьев ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТЕПЛООБМЕНА В АППАРАТАХ С МЕШАЛКАМИ.....	620
М.А. Сангмамадов, М.С. Игнатьева, О.Н. Кораблева ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ КАВИТАЦИИ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	624
А.М. Ключина, А.Ф. Карлова, В.К. Леонтьев ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕХАНИЧЕСКОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ.....	627
И.С. Огарёв, А.А. Ахмадеев, О.Н. Кораблева Методы интенсификации теплообмена	631
А.А. Попков, Н.А. Федорович, М.А. Юровская, А.Е. Лебедев ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАЕКТОРИИ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ НА ПЕРВОЙ СТУПЕНИ ОЧИСТКИ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЯ-КЛАССИФИКАТОРА.....	635
В.Л. Коньков, О.Н. Кораблева, Л.М. Соболева РАСЧЕТ И ПРЕКТИРОВАНИЕ АППАРАТОВ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА	639
М.М. Осипова, О.Н. Кораблева АДСОРБЕР ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЛИТИЯ ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД.....	643

К.А. Совин, Н.А. Щибрик, О.Н. Кораблева, Е.А. Гирба РАСЧЕТ ФОРСУНКИ РАСПЫЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА	646
А.Е. Сергеева, И.Н. Плотникова ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОДЗЕМНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ И ДОБЫЧИ СЛАНЦЕВОЙ НЕФТИ	650
Р.Ф. Сабиров, А.Ф. Махоткин ПРОБЛЕМЫ БОРЬБЫ С КОРРОЗИЕЙ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	653
В.С. Сушков, А. И М Иялалбалад, Р.А. Гараев, И.Х. Гараев УПРОЧНЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕЛКОДИСПЕРСНЫМИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ	658
Ш.М. Балтаев, В.М. Соколов, Д.А. Аверьянов, Б.И. Бариев, Н.Н. Шишкина ОСОБЕННОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ СЛИВА СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ИЗ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ ЦИСТЕРН	663
Ш.М. Балтаев, Г.С. Галимова, Р.А. Кравцунов, А.М. Мухтаров, Шишкина Н.Н.ОПТИМИЗАЦИЯ СЛИВА СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ИЗ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ ЦИСТЕРН	668
В.М. Тужилова, В.В. Милославская, А.И. Симонов, Е.А. Индейкин ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ВОДРАЗБАВЛЯЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ	673
А.С. Грачёва, А.О. Тихомирова, Е.А. Индейкин СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ ФОТООТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ.	676
А.М. Хватова, Е.А. Индейкин СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГЕТИТА И ШУНГИТА.....	679
СЕКЦИЯ «ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ».....	682
А.А. Курицына, А.В. Никитина, Е.Л. Никитина ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТАЦИИ МЕДИ	682
Д.А. Бабухин, В.В. Полякова, Д.С. Рудакова, О.Н. Шарапов УТИЛИЗАЦИЯ И ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ СТРОИТЕЛЬНОЙ ИНДУСТРИИ.....	685
В.В. Полякова, Д.А. Бабухин, Д.С. Рудакова, О.Н. Шарапов КОМПОСТИРОВАНИЕ, КАК ОДИН ИЗ МЕТОДОВ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ	689
М.Л. Кравченко, А.В. Лихачева ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	694
В.Д. Ленская, Г.И. Касперов ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ – ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	697
Т.С. Хильченко, О.В. Нестер, Р.М. Маркевич АГРЕГАЦИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ АКТИВНОГО ИЛА ПРИ КУЛЬТИВИРОВАНИИ НА СТОЧНЫХ ВОДАХ МОЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА	701
Д.В. Шавко, А.В. Лихачева СРАВНЕНИЕ ВАРИАНТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВильНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	705

Г.И. Гусев, А.А. Гушин, В.И. Гриневич, Ю.М. Лысенкова ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ТИАЗИНОВЫЙ КРАСИТЕЛЬ, ПЛАЗМЕННО-АДСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ.....	709
Н.Ю. Алешина, Н.С. Яманина, В. М. Макаров НОВЫЙ СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ШИХТЫ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ.....	713
М.В. Андрюкова, Н.Л. Маркелова ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ЛЕТУЧИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ	717
М.В. Андрюкова, Н.Л. Маркелова УТИЛИЗАЦИЯ И ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННОГО АКТИВНОГО ИЛА.....	721
М.Ч. Базаров, С.Д. Тимрот ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТЕШЛАМА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ПЕСКА	725
Ю.О. Бакулина, А.Ю. Тончавина, С.Д. Тимрот ПОИСК МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ ПРУДОВ–НАКОПИТЕЛЕЙ НПЗ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА	728
В.О. Вишнякова, В.В. Макарьин ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА	732
Э.В. Галикова, О.П. Филиппова ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ СТОКОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ.....	736
А.А. Ежов, И.М. Задворнов, С.Д. Тимрот ПОЛУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ	740
И.Е. Зыков, Е.Л. Никитина ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАТИОНОВ АЛЮМИНИЯ В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНОЙ ВЕЛИЧИНОЙ pH..	744
Р.Э. Калаев, М.А. Никитинская, Н.Л. Маркелова БОРЬБА С ГОЛОЛЕДОМ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ	747
А.И. Карлин, Р.Э. Калаев, К.М. Муратова ОЧИСТКА ЗАПЫЛЕННЫХ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ.....	751
К.А. Климова, О.П. Филиппова ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ФЕНОЛОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	755
В.Д. Кононова, М.А. Князева, В.В. Макарьин, Г.С. Маскова ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТЕО- И МАГНИТНОЙ АДАПТАЦИИ ЧЕЛОВЕКА..	760
К.А. Лосева, М.А. Кручина, С.З. Калаева, В.М. Макаров СИНТЕЗ МАГНЕТИТА ДЛЯ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ВЗАМЕН ПРИРОДНОГО..	763
С.С. Мухлаева, Е.С. Крамная РОЛЬ МОРСКИХ ВЫДР В САМОРЕГУЛИРОВАНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ЧЕЛОВЕКА.....	769
М.П. Нагибина, С.Д. Тимрот ПОДБОР КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КРАСИТЕЛЕЙ	773
Ю.А. Осипова, Н.Л. Маркелова, С.З. Калаева, В.М. Макаров УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	775
Ю.А. Осипова, С.З. Калаева, Н.Л. Маркелова, В.М. Макаров ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ pH ПРИ ОБРАБОТКЕ ИСПОЛЬЗОВАННОГО МЕДНО-АММИАЧНОГО КОМПЛЕКСА НА НАПРАВЛЕНИЯ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ	779

Ю.Е. Пономарева, Н.С. Яманина ОЧИСТКА ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ КОАГУЛЯЦИИ.....	782
Ю.А. Серебрякова, С.З. Калаева ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ	786
Е.А. Соколов, В.А. Красавин ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В НЕФТЕШЛАМЕ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС СЖИГАНИЯ В УСТАНОВКАХ УЗГ.....	790
Е.А. Соколов, В.А. Красавин ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В НЕФТЕШЛАМЕ	794
К.Н. Щеникова, А.Н. Цыбанов, Н.Л. Маркелова, М.А. Кручина, С.З. Калаева, В.М. Макаров ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИКИ АДсорбцией НА МАГНЕТИТЕ.....	797
Н.А. Юрова, О.П. Филиппова, В.Б. Доброхотов ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АСФАЛЬТОБЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ	802
Н.А. Юрова, О.П. Филиппова, В.Б. Доброхотов ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АСФАЛЬТОБЕТОНОВ	806
И.М. Янин, Н.Л. Маркелова, А.С. Данилова ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА НЕФТЕПРОДУКТА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	810
 СЕКЦИЯ «ФИЗИКА И МАТЕМАТИКА».....	 813
 С.С. Анисеев, А.А. Залуцкий, Н.А. Седьмов КОСМИЧЕСКИЕ ОРБИТАЛЬНЫЕ СТАНЦИИ. ДОСТИЖЕНИЯ И ПОТЕРИ.....	 813
В.А. Банухин, М.А. Глушенко, А.Ю. Соколов ГРАВИТАЦИОННЫЙ МАНЕВР И ЕГО УПРОЩЕННЫЕ МОДЕЛИ.....	817
И.А. Беляев, Е.Н. Школьников, Н.А. Седьмов ГЕНЕРАТОР ТЕСЛА.....	822
М.В. Гуляев, Н.А. Седьмов ФИЗИКА И ДЕТСКИЕ ИГРУШКИ. МЫЛЬНЫЕ ПУЗЫРИ	826
А.А. Гуцин, Н.А. Седьмов ФИЗИКА И ДЕТСКИЕ ИГРУШКИ. СПИННЕР ..	830
М.-А. И. Идилов, А.Ю. Соколов ЛУННЫЙ ЗАГОВОР.....	834
К.А. Комаров, А.Д. Константинов ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ИЗЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ СТЕНДЕ	838
А.В. Коростиль, А.В. Николаев О СМЕЖНОСТИ ВЕРШИН МНОГОГРАННИКА ПИРАМИДАЛЬНЫХ МАРШРУТОВ КОММИВОЯЖЁРА.....	842
А.А. Куделин, А.В. Николаев ЗАДАЧА О ТРЕХМЕРНОМ МУЛЬТИПЛИКАТИВНОМ РЮКЗАКЕ.....	846
Е.Д. Ладин, А.В. Маслова, А.Ю. Соколов РОЛЬ РЕГЕНЕРАТОРА В ДВИГАТЕЛЕ СТИРЛИНГА	850
А.О. Нефедова, К.Н. Ткаченко, А.Ю. Соколов ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ И ДЛИНЫ ПРОВОЛОЧНОГО ПРОВОДНИКА НЕИЗВЕСТНОЙ ДЛИНЫ.....	854

В.С. Пузанов, А.В. Николаев НЕКОТОРЫЕ АЛГОРИТМЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ГОЛОВОЛОМКИ «КАКУРО»	857
Е.А. Романенко, С.И. Охапкин ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМПЛИТУДЫ КОЛЕБАНИЙ НАПРЯЖЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДОЗЫ ФЛИКЕРА	861
Д.Н. Романов, И.А. Кузнецова РАСЧЁТ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТОНКОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЛОЯ В СЛУЧАЕ ЭЛЛИПСОИДАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ.....	865
А.В. Секацкая, Д.А. Куликов СОСТОЯНИЯ РАВНОВЕСИЯ ВТОРОГО РОДА УРАВНЕНИЯ КУРАМОТО-СИВАШИНСКОГО С ОДНОРОДНЫМИ КРАЕВЫМИ УСЛОВИЯМИ НЕЙМАНА	869
Е.И. Сидорова, С.Б. Московский, А.Н. Сергеев ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ И ХАРАКТЕРИСТИК ТРЕШОЛДИНГА ПРИ ОБРАБОТКЕ ДИФРАКТОГРАММ, ОСНОВАННЫХ НА ПРИМЕНЕНИИ ВЕЙВЛЕТ-ТЕХНОЛОГИИ.....	873
А.Ф. Хабибов, С.А. Зотов, А.В. Стыскин АСИНХРОННЫЙ ВЕНТИЛЬНЫЙ КАСКАД ДЛЯ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТА.....	877
А.М. Хизбуллин, А.В. Стыскин СПОСОБЫ ФОРСИРОВАНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОММУТАЦИИ ОБМОТОК В ВЕНТИЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ.....	880
А.М. Червяков, Н.А. Седьмов ФИЗИКА И ДЕТСКИЕ ИГРУШКИ. «УО-УО»	884
 СЕКЦИЯ «ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАШИНЫ И НАЗЕМНЫЙ ТРАНСПОРТ» ... 888	
 Е.А. Александров, А.А. Ивнев КОМБИНИРОВАННАЯ СИСТЕМА НАДДУВА С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПРИВОДОМ НАГНЕТАТЕЛЯ.....	
888	
А.Р. Белов, В.С. Фавстов УТИЛИЗАЦИЯ ТЕПЛА ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ	892
Д.В. Жмак, Ю.Е. Хрящев РАЗРАБОТКА АДАПТИВНОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ЧАСТОТОЙ ВРАЩЕНИЯ КОЛЕНЧАТОГО ВАЛА АВИАЦИОННОГО ДИЗЕЛЯ НА ОСНОВЕ ИССКУСТВЕННОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ.....	895
Д.В. Коваленко, Ю.Е. Хрящев ТРАНСПОРТНЫЙ, ДИЗЕЛЬНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ С СИСТЕМОЙ ЭЛЕКТРОНОГО УПРАВЛЕНИЯ.....	898
В.М. Ратушный, А.И. Яманин НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ДВИГАТЕЛЕЙ С ОТКЛЮЧАЕМЫМИ ЦИЛИНДРАМИ	901
Д.А. Романьчев, Р.В. Горшков ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР СТенок ДЕТАЛЕЙ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ РАЗНЫХ ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ	905
А.И. Стукова, А.П. Перепелин МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОРСУНКАХ ДИЗЕЛЕЙ	909
Р.М. Ашанин, В.В. Гуменный СТАТИСТИКА И АНАЛИЗ ДТП В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ.....	912
А.А. Вагагин, А.Е. Лебедев ЭКСПРЕСС МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ОБЪЕМА (МАССЫ) СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ	916

Н.А. Густов, И.С. Басалов УЧЕБНЫЙ СТЕНД МЕХАНИЗМА ГАЗОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ 16-КЛАПАННОГО ДВИГАТЕЛЯ	919
Т.А. Денисова, В.А. Зюзин, С.Г. Кондаков АНАЛИЗ ДОРОЖНО-ТРАНСПОРТНЫХ ПРОИСШЕСТВИЙ ПО ПРИЧИНЕ ПЛОХОГО СОСТОЯНИЯ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ	922
М.Г. Дратцев, И.С. Басалов РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ИНФОРМИРОВАНИЯ ВОДИТЕЛЕЙ О СОСТОЯНИИ ДОРОГ	925
В.А. Зюзин, Т.А. Денисова, С.Г. Кондаков АНАЛИЗ ДОРОЖНО-ТРАНСПОРТНЫХ ПРОИСШЕСТВИЙ ПО ПРИЧИНЕ УПОТРЕБЛЕНИЯ ВОДИТЕЛЯМИ СПИРТНЫХ НАПИТКОВ ИЛИ НАРКОТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ	928
Ю.А. Колмаков, Б.С. Антропов ИССЛЕДОВАНИЕ НАГРУЖЕННОСТИ ДВИГАТЕЛЕЙ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ АВТОБУСОВ НА МЕЖДУНАРОДНЫХ ПЕРЕВОЗКАХ ПассажиРОВ	931
В.Е. Линкович, И.С. Басалов ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОПУСКНОЙ СПОСОБНОСТИ ПЕРЕКРЕСТКА НА ПЕРЕСЕЧЕНИИ МОСКОВСКОГО ПРОСПЕКТА И УЛИЦЫ НАУМОВА ГОРОДА ЯРОСЛАВЛЯ	935
Е.С. Марасаев, Д.В. Лебедев ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБЛЕМ ЭКСПЛУАТАЦИИ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ПРОХОДИМОСТИ	939
М.Ф. Воронин, И.С. Басалов РАЗРАБОТКА АДАПТИВНОЙ СИСТЕМЫ ОСВЕЩЕНИЯ И ИНФОРМИРОВАНИЯ ПРИ ДВИЖЕНИИ АВТОМОБИЛЯ ЗАДНИМ ХОДОМ	943
П.А. Горячев, И.С. Басалов ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ В ШИНАХ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АВТОМОБИЛЯ	947
В.И. Козлов, Д.В. Лебедев ПРЕИМУЩЕСТВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА АВТОМОБИЛЯХ СИСТЕМ ЭКСТРЕННОГО ТОРМОЖЕНИЯ	950
И.Р. Левин, Д.Б. Шмулевский ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ АВТОМОБИЛЕСТРОЕНИЯ В РОССИИ	953
С.А. Мельников, Д.В. Лебедев ПРИСПОСОБЛЕНИЕ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ТУДОЗАТРАТ ПРИ ТЕХНИЧЕСКОМ ОБСЛУЖИВАНИИ И РЕМОНТЕ АВТОМОБИЛЕЙ	958
А.Е. Соков, М.А. Шишкин, Б.С. Антропов ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРИОДИЧНОСТИ ЗАМЕНЫ КАРТЕРНОГО МАСЛА НА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ	961
М.А. Шишкин, И.С. Басалов РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОБЛЕГЧЕНИЯ ЕЖЕДНЕВНОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ АВТОМОБИЛЯ	966
Р.А. Виноградов, Е.А. Шохичев, Д.В. Фурманов ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОЧЕГО ПРОЦЕССА РОТОРНЫХ МАШИН ДЛЯ РАСЧИСТКИ ТЕРРИТОРИЙ	969
Т.А. Денисова, В.А. Зюзин, И.С. Тюремнов ПРОБЛЕМЫ ОБОСНОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВИБРАЦИОННЫХ КАТКОВ ПРИ УПЛОТНЕНИИ ГРУНТА	973

М.С. Иващенко, И.С. Тюремнов МОДЕРНИЗАЦИЯ ВИБРАЦИОННОГО КАТКА.....	977
Н.Н. Клочко, Д.В. Фурманов ПРОБЛЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОГОЛОВКОВ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ СВАЙ	981
Г.В. Сидоренко, И.С. Тюремнов ТАРИРОВАНИЕ И РАБОТА С ДАТЧИКАМИ ДАВЛЕНИЯ.....	985
Д.С. Сучков, А.Ю. Прусов МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ ШАХТНОГО ПОДЪЁМНИКА.....	989
Д.В. Федорова, И.С. Тюремнов ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВИБРАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ В СООТВЕТСТВИИ С ГОСТ 31191.1 И ГОСТ ИСО 8041-2006	993

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 678.7

ЯГТУ – ЯШЗ: 70 ЛЕТ ИСТОРИИ. ИННОВАЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

М.Е. Соловьев, д-р физ.-мат. наук, профессор
С.В. Гудков, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены основные этапы научного сотрудничества Ярославского государственного технического университета и Ярославского шинного завода в области технологии шинного производства и расчета и конструирования шин.

***Ключевые слова:** каучук, автомобильные шины, технология, конструирование.*

YSYU – YTP: 70 YEARS OF HISTORY. INNOVATIONS AND PERSPECTIVES

M.Ye. Soloviev, Doctor of Physics and Mathematics Sciences,
Professor
S.V. Gudkov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The main stages of scientific cooperation between the Yaroslavl State Technical University and the Yaroslavl Tire Plant in the field of tire production technology and tire design are considered.

***Keywords:** rubber, automobile tires, technology, design.*

Ярославская школа промышленных химиков имеет свои истоки в Ярославском государственном техническом университете, который прошел несколько этапов в своем организационно-структурном развитии. В соответствии с потребностями времени, необходимостью развития смежных отраслей промышленности и, в целом, со стратегией развития региона, менялась структура института и, как отражение в зеркале, его название – Ярославский технологический институт (1953 г.), Ярославский политехнический институт (1973 г.), Ярославский государственный технический университет (с 1994 г.).

В настоящем докладе речь пойдет о теснейших связях между подготовкой инженерных кадров, наукой и производством, о глубокой интеграции учебного, научного и производственного процессов на

примере такого классического тандема для нашего региона, как кафедра «Химическая технология биологически активных веществ и полимерных композитов», ранее - «Технология резины», и Ярославский шинный завод, являющийся сейчас по существу одним из основных подразделений АО «Кордиант». В прошедшем 2017 г. этому сотрудничеству исполнилось 70 лет.

Ярославский шинный завод строился в 1930-1932 годы [1], а пуск его состоялся в 1932 году: в ночь с 6 на 7 ноября была собрана первая покрывка. В 1940 году ЯРАК разукрупнён, и шинный завод стал самостоятельным предприятием, притом орден Ленина, полученный коллективом ЯРАК в 1939 году, был сохранён за шинным заводом. В начале Великой Отечественной войны завод обладал единственным в СССР функционирующим производством шин для авиации, артиллерии, танков, автотранспорта. В ночь с 9 на 10 июня 1943 года в результате крупнейшей для Ярославля бомбардировки завод был полностью разрушен, но уже в конце сентября последствия были ликвидированы, завод восстановлен. В конце войны начались работы по техническому оснащению производства. И в этот сложный для страны период – 1944 год - выходит Постановление Совета Народных комиссаров СССР о создании нашего вуза, который получил название Технологический институт резиновой промышленности [2, 3].

Ярославль, где, как уже отмечалось, были сосредоточены к тому времени крупнейшие центры по производству и переработке эластомеров: первый в мире завод синтетического каучука, крупнейший в Европе резиноасбестовый комбинат (шинный завод) и другие смежные предприятия – остро нуждался в инженерных кадрах. С созданием института были начаты работы по организации и основной выпускающей кафедры – кафедры «Технология резины» (ныне кафедра «Химическая технология биологически активных веществ и полимерных композитов»). Непосредственное участие в организации института принимал профессор А.С. Кузьминский. Кафедра технологии резины мыслилась как одна из основных. Ее создание относят к 1947 году, хотя подготовка к ее оснащению началась с момента образования института. Первым ее организатором и заведующим был опытный инженер шинного завода Василий Евдокимович Ершов [4]. Почти все практические занятия в тот период проводились в лабораториях шинного завода. В 1949 году с помощью шинного завода была создана лаборатория, включающая основное оборудование по производству резины и ее анализу: вальцы, вулканизационный пресс, машины по испытанию резин и другое оборудование. С этого времени лабораторные занятия и научно-исследовательская работа проводились уже в стенах кафедры. В этом же году состоялся первый выпуск инженеров для резиновой

промышленности, которые дополнили ряды специалистов не только в своем регионе, но и возглавили ряд ответственных участков в других городах.

С 1 октября 1949 г. заведующим кафедрой становится профессор Г.И. Глазунов. В этой должности он проработал до 1953 года. К моменту прихода в Ярославский технологический институт Георгий Иванович уже имел большой научно-педагогический опыт. Среднее и высшее образование он получил в Петербурге. Окончил Петербургский технологический институт с отличием по химическому отделению в 1913 году. Работал на Московском заводе резиновой промышленности, где прошел большую практическую школу от химика в заводской лаборатории до заместителя директора по технической части. В последующие годы Г.И. Глазунов занимал ответственные должности на заводе "Каучук" в Москве, на комбинате искусственной подошвы в г. Иваново, на строительстве Регенератно-резинового завода в г. Киеве. За четыре года в нашем вузе Георгий Иванович активно проводил научно-исследовательскую работу со студентами, был одним из инициаторов кафедрального студенческого кружка научного студенческого общества по изучению свойств новейших синтетических каучуков. Георгий Иванович является автором 25 крупных публикаций, в том числе 3 учебников. Им было выполнено 8 крупных промышленных разработок и внедрено в производство.

В 1954 году на постоянную работу в институт переходит Виталий Григорьевич Эпштейн, который с 1956 года становится заведующим кафедрой. Под его научным руководством на кафедре технологии резины действовала отраслевая лаборатория по разработке новых резин и созданию новых процессов технологии резин, организованная Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР. Целый ряд работ профессора В.Г. Эпштейна и его сотрудников был внедрен в производство: выпуск протекторов и других деталей шин методом прямого потока, синтез и применение новых ускорителей вулканизации, применение новых мягчителей для резин и маслонеполненных каучуков и другие. Среди его изобретений – способ вулканизации резиновых смесей, способ изготовления резиновых клеев, способ защиты варочных камер и другие. В 1969 году после тяжелой болезни он ушел из жизни. Кафедру возглавил Николай Дмитриевич Захаров.

С приходом на кафедру Н.Д. Захарова сфера научной работы кафедры заметно расширилась. При его непосредственном руководстве на кафедре выделились два новых научных направления: создание порошковой технологии и создание безотходных циклических технологий. Для решения поставленных задач необходимо было создать

принципиально новое оборудование для измельчения каучуков и резин, а также создать приборы для оценки деформационных и прочностных свойств резин. Научное направление, связанное с переработкой отходов шинного производства, развивалось в тесном сотрудничестве с ЯШЗ [5, 6]. Многие результаты этих работ были внедрены в производство. Одним из важнейших стало создание на ЯШЗ первого в СССР участка по переработке отходов варочных камер и диафрагм. Внедрение этой научной разработки обеспечило получение многомиллионного экономического эффекта на ЯШЗ.

В апреле 1988 года Н.Д. Захаров покинул пост заведующего и остался на кафедре в должности профессора. Должность заведующего кафедрой принял кандидат технических наук, доцент, Лауреат премии Совета Министров СССР Дмитрий Павлович Емельянов, который до этого возглавлял центральную заводскую лабораторию ЯШЗ. Благодаря этому сотрудничество между преподавателями кафедры и ведущими специалистами шинного завода, особенно с сотрудниками ЦЗЛ, стало еще более эффективным. Под руководством Д.П. Емельянова в 1996 г. кафедра выполнила хозяйственных работ на сумму 160 млн. руб.

Последние десятилетия были отмечены широким внедрением в производство средств автоматизации и вычислительной техники, модификацией конструкции шин на основе внедрения технологий автоматизированного проектирования и совершенствованием производства в связи с ужесточением экологических требований как к процессам производства, так и к технологиям эффективной амортизации вышедших из эксплуатации изделий. В этих направлениях на кафедре было выполнено значительное количество научных работ в сотрудничестве со специалистами ЯШЗ [7-12]. Особо следует отметить совместные с ЯШЗ работы по решению таких актуальнейших для шинной промышленности проблем, как обеспечение высокой адгезии резины к металлокорду [13, 14] и создание рецептур для более экологически безопасных так называемых «зеленых» шин, характеризующихся пониженными гистерезисными потерями, пониженным вследствие этого потреблением топлива и обеспечивающих за счет этих эффектов уменьшение вредных выбросов в атмосферу [15-17].

Во всех этих работах активное участие принимали студенты и аспиранты ЯГТУ, докладывавшие результаты своих исследований на аналогичных научных конференциях. После окончания вуза большинство из них трудоустроились на ЯШЗ в качестве инженеров и технических специалистов, а сейчас многие занимают должности начальников различных структурных подразделений ЯШЗ, продемонстрировав быстрый карьерный рост.

Таким образом, научное сотрудничество между ЯГТУ и ЯШЗ, имея уже 70-летию историю, в настоящее время успешно развивается, обеспечивая связь науки и производства в ведущем техническом вузе Ярославля, создавая новые технологии и совершенствуя производство на одном из крупнейших промышленных предприятий нашего города.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярославский шинный завод: Путеводитель по 75-летней истории / Ярославль: Академия развития, 2007. 224 с.
2. Имена и даты. Ярославский политехнический институт и его значение в истории города Ярославля (к 70-летию со дня основания высшего учебного заведения) [Электронный ресурс] // Государственный архив Ярославской области. Режим доступа: <https://www.yararchive.ru/publications/details/191/>
3. *Агаянц А.М.* Пять столетий каучука и резины. М.: Модерн-А, 2002. 432 с.
4. Кострыкина Г.И. Кафедра химии и технологии переработки эластомеров Ярославского государственного технического университета / Г.И. Кострыкина, С.В. Усачев // Каучук и резина. 2007. № 6. С. 35-39.
5. *Воронов В.М.* Влияние пластифицированного продукта переработки варочных камер на свойства шинных резин / В.М. Воронов, С.В. Усачев, Н.Л. Сергеева, О.Ю. Соловьева // Каучук и резина. 1997. № 4. С. 38-40.
6. *Воронов В.М.* Оценка структуры и свойств резин амортизированных варочных камер и диафрагм как источника вторичного сырья для шинного производства / В.М. Воронов, О.Ю. Соловьева, С.В. Усачев, Н.Л. Сергеева, Д.П. Емельянов // Каучук и резина. 1998. № 2. С. 22-27.
7. *Несиоловская Т.Н.* Влияние волокнистых наполнителей на свойства композитов на основе изопренового каучука / Т.Н. Несиоловская, М.Е. Соловьев, Б.В. Котусенко, Н.Л. Сергеева, А.В. Гопцев // Каучук и резина. 1999. № 6. С. 23-26
8. *Погодин С.В.* Применение новых латексов в пропиточных составах для обработки шинного корда / С.В. Погодин, О.Ю.Соловьева, В.Ю. Урядов, Т.В. Сопкова, М.Е. Соловьев // Вопросы практической технологии изготовления шин. М., 2000. № 2. С. 53-56
9. *Соловьев М.Е.* Феноменологическая модель вязкоупругих свойств резин при одноосном растяжении / М.Е. Соловьев, А.Б. Раухваргер, А.А. Капустин // Каучук и резина. 2002. № 4. С. 3-7
10. *Соловьев М.Е.* Численная оценка эффективных упругих коэффициентов композиционных материалов с непрерывными волокнами / М.Е. Соловьев, А.В.Мазин, А.А. Капустин // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46, вып. 3. С. 47-50
11. *Маркелов В.Г.* Моделирование процесса вулканизации толстостенных резиновых изделий / В.Г. Маркелов, М.Е. Соловьев // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50, № 4. С. 95-99.
12. *Mazin A.* Rubber Composition–Properties Relationships during Tire Numerical Simulation and Design Optimization / Alexey Mazin, Alexander Kapustin, Mikhail Soloviev, and Alexander Karanets // Tire Science and Technology: January-March 2017. Vol. 45, No. 1. Pp. 71-84.

13. Пат. 2095378 РФ, МПК С 08 К 3/08. Активатор адгезии / Т.Н. Судзиловская, Г.И. Кострыкина, М.А. Евдокимов, Г.М. Галыбин, Н.Л. Сергеева, Д.П. Емельянов; заявитель и патентообладатель ТОО «Яросл. шин. з-д». № 95101815/04; заявл. 07.02.1995; опубл. 10.11.1997.
14. Пат. 2191786 РФ, МПК С 08 К 3/226 С 08 К 3/36, С 08 К 5/09. Активатор адгезии / Г.И. Кострыкина, И.Ю. Китаев, И.А. Смолин, М.Е. Соловьев; заявитель и патентообладатель Яросл. гос. техн. ун-т. № 200111111895/04; заявл. 27.04.2001; опубл. 27.10.2002.
15. *Цветков М.В.* Вязко-упругие свойства обкладочных резиновых смесей на основе СКИ-3, модифицированных сульфохлоридами бензойной кислоты / М.В. Цветков, Г.И. Кострыкина // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, вып. 4. С. 82-85.
16. *Цветков М.В.* Влияние измельченного вулканизата, модифицированного силанами различного строения, когезионную прочность протекторных резиновых смесей / М.В. Цветков, Г.И. Кострыкина, С.Н. Карвонен, И.Е. Борисов // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, вып. 4. С. 81-82.
17. *Кострыкина Г.И.* Модификация натурального каучука силанами / Г.И. Кострыкина, М.А. Кокорева, М.В. Цветков // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54, вып. 9. С. 85-87.

СТУДЕНТЫ ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА НА УДАРНЫХ КОМСОМЛЬСКИХ СТРОЙКАХ В 1950-1970-Х гг.

Р.И. Попов, канд. ист. наук, доцент,
заведующий музеем ЯГТУ

Ярославский государственный технический университет

В данной статье излагаются основные вехи истории студенческих строительных отрядов, действовавших в 1950-1970 гг. на базе Ярославского технологического и Ярославского политехнического института.

Ключевые слова: комсомол, студенты, студенческие строительные отряды, Ярославский государственный технический университет.

THE STUDENTS OF YAROSLAVL STATE TECHNICAL UNIVERSITY IN KOMSOMOL CONSTRUCTION SITES IN THE 1950-1970-ies

R.I. Popov, Candidate of Historical Sciences,
Associate Professor of the Chair "Humanities»,
Head of the Museum YAGTU

Yaroslavl State Technical University

This article describes the main milestones in the history of student construction teams, acting between 1950 and 1970 on the basis of the Yaroslavl technological and the Yaroslavl Polytechnic Institute.

Keywords: Komsomol, students, student construction teams, Yaroslavl State Technical University.

Осенью 2018-го года в России будет отмечаться 100-летний юбилей комсомола. Созданный с целью распространения коммунистических идей и вовлечения рабочей и крестьянской молодежи в активное социалистическое строительство, ВЛКСМ прошел долгий боевой и трудовой путь, став школой жизни для многих поколений советских людей, мощным молодежным движением, аналогов которому в истории не было.

Одну из форм социализации молодежи в рамках этого движения представляли студенческие трудовые отряды. Исторический опыт их организации для решения важнейших государственных задач, приобретая особую актуальность в современных условиях разработки комплекса мер по развитию движения студенческих отрядов в Российской Федерации, вновь обратил на себя внимание исследователей. Если в советскую эпоху

ученые, работая в русле макроисторического подхода, писали о массовом освоении целины и о советских стройках как о великом подвиге коммунистической партии и советского народа, то на современном этапе историками, свободными от идеологических догм и склонными давать взвешенные академические оценки прошлому, признается целесообразным обращение к одному из микроподходов, сложившемуся в рамках «новой локальной истории» и направленному на всестороннее изучение определенной локальной общности, на создание ее полноценной коллективной биографии. А коллективная биография локальной общности, как известно, служит главным методом «истории снизу». Следовательно, путем создания таких исследований по отдельным регионам вполне возможно подготовить обновленную, гораздо более совершенную базу исторического знания для обобщения на социальном уровне.

Определенную помощь в этом может оказать осмысление исторического опыта участия студентов ЯГТУ в ударных комсомольских стройках СССР в 1950-70-х гг. Примечательным является то, что этот уникальный опыт, имевший множество примеров трудовой доблести и оставивший по себе большое количество свидетельств, до сих пор малоизучен и не отражен в полной мере ни в краеведческой, ни в научной исторической литературе. В этой связи, историческая память о студенческих отрядах Ярославского «Политеха», трудовая слава о которых гремела как по ярославскому региону, так и по всей стране, требует не только своего сохранения, но и гласности, в том числе с целью приобщения к заложенным в ней традициям современного поколения студентов.

Первые студенческие трудовые отряды в нашем вузе стали создаваться тогда, когда он был Ярославским технологическим институтом. Их деятельность, осуществлявшаяся под руководством местного Комитета ВЛКСМ, являлась важным направлением общественно-воспитательной работы и в середине 1950-х гг. была связана с освоением целины. Освоение целинных земель Северного Казахстана, Южного Урала и Сибири было одной из составляющих экономической программы Н.С. Хрущева, принятия которой он добивался на сентябрьском Пленуме ЦК в 1954 г.

Учитывая низкий уровень химизации народного хозяйства страны и невысокие объемы производства минеральных удобрений, им было принято решение ввести в сельскохозяйственный оборот новые земельные ресурсы. К их освоению были привлечены сотни тысяч коммунистов и комсомольцев. Комсомол Ярославля насчитывал в то время порядка 40 тыс. юношей и девушек. Полторы тысячи из них отправились в 1954 г. поднимать целину. А уже в 1956 г. на целине трудились около шести тысяч ярославских комсомольцев. В их числе были и студенты Ярославского технологического института.

Возглавлявшиеся командирами – студенткой V курса технологического факультета М.К. Сапьяник и студентом механического факультета

М.В. Родным бойцы нашего студенческого отряда трудились под Кустанаем, в Северном Казахстане. Вместе с другими отрядами ярославских комсомольцев, они освоили 230 тыс. га целинной земли и построили четыре совхоза: «Актюбинский», «Северный», «Талдысайский» и «Ярославский». Когда в 1958 г. руководство страны стало подводить итоги первого этапа освоения новых земель, результаты которого позволили снять остроту продовольственной проблемы в СССР, было установлено, что из всех студенческих отрядов Советского Союза, трудившихся в те годы на целине, лучшим оказался отряд ЯТИ. Все его бойцы были награждены почетными грамотами, а командиры отряда – М.К. Сапьяник и М.В. Родной – памятными медалями «За освоение целинных земель».

Начало целинной эпопеи совпало с «хрущевской оттепелью», которая, придав импульс творческим порывам всего населения страны, предоставила советской студенческой молодежи возможность проявлять самостоятельность и инициативу. И студенты проявляли ее, потому что ощущали возможность раскрыть свой личностный потенциал и приобщиться к великим событиям, происходившим в то время в СССР в связи с быстрым развитием науки и культуры, началом освоения космоса и целины. Последствия такой инициативы выходили далеко за пределы экономики и проявлялись уже в условиях свободного выбора молодого поколения, его осмысленной гражданской позиции и самостоятельной реализации в решении острых социальных проблем.

Одной из них была проблема обеспечения целинников жильем. Строительство жилья производилось, но, как правило, носило случайный характер и было плохо организовано. Сложность заключалась в том, что короткий строительный сезон совпадал по времени с уборкой урожая. Строить было нужно, а людских ресурсов для возведения жилых домов, детских яслей, зернохранилищ, больниц, школ, домов культуры не хватало. Помощь пришла от студенчества. Уже в 1959 г., по сей день считающимся годом рождения студенческих строительных отрядов, на целинные земли Северо-Казахстанской области отправился отряд студентов физического факультета МГУ в составе 339 человек. Спустя шесть лет на целине трудились около 40 тыс. студентов из 263 советских вузов. Среди них были 180 студентов строительного отряда Ярославского технологического института.

Его созданию предшествовала тщательная организационная подготовка. О начале приема заявлений в формировавшийся отряд студенты информировались через объявление в институтской газете «За технические кадры». Заявления составлялись по определенной форме и направлялись в Комитет ВЛКСМ ЯТИ. Первое такое заявление поступило 10 марта 1965 г. от студента группы М-11 Григория Потапенко. Из числа активистов Комитета был создан штаб, в котором, наряду с записью добровольцев в отряд, налаживалось обучение студентов строительным спе-

циальностям, решались вопросы материального обеспечения, проводилась подготовка к шефской работе на целине. К лету 1965 г. на базе вуза был создан сводный студенческий отряд, состоявший из трех совхозных отрядов, делившихся, в свою очередь, на производственные специализированные бригады. Командирами совхозных отрядов были старший инженер корпуса опытных установок Владимир Сулов, ассистент кафедры автоматизации химических производств Василий Кирик и начальник городского подготовительного целинного штаба при обкоме ВЛКСМ Евгений Сальников. 8 июня 1965 г. они со своими бойцами выехали в Вишневский район Целиноградской области Казахской ССР. Там в двух совхозах «Берсаудском» и «Михайловском» нашими ребятами за 75 рабочих дней были построены и сданы в эксплуатацию девять объектов, в том числе четыре двухэтажных восьмиквартирных дома. Одновременно осуществлялась большая общественно-воспитательная работа. В отряде регулярно выходили «Молнии», «Боевые листки», стенгазета «Искатель», проводились спортивные соревнования. Для местных ребятшек наши студенты организовали пионерский лагерь-спутник, где оборудовали спортплощадку, руководили техническим и спортивными кружками, читали лекции и ставили концерты.

Студенты Ярославского технологического института успешно соревновались с опытными отрядами московских вузов. Объединенный отряд ярославцев был признан лучшим среди отрядов, которыми руководил Московский областной штаб, а Вишневский студенческий строительный отряд, где работали наши студенты, стал лучшим строительным отрядом страны. Отряду ярославских студентов было вручено памятное Красное знамя Целиноградского обкома КПСС, а комсомольской организации Ярославского технологического института – памятное Красное знамя Вишневского райкома партии. Более ста бойцов нашего отряда были награждены почетными грамотами советских партийных и комсомольских органов, а также значками ЦК ВЛКСМ.

Опыт студенческих отрядов ЯТИ, трудившихся на целине, в дальнейшем успешно был использован на региональных стройках и сельской электрификации. Так на трудовом счету студенческого отряда «Энергия» были десятки электрифицированных колхозов и совхозов в разных районах Ярославской области. Отличаясь высокой дисциплиной, активностью и ответственностью за порученное дело, наши студенты постоянно совершенствовали свое мастерство, выступали с рационализаторскими предложениями, добиваясь сокращения времени на сборку и установку опор и вызывая восхищение у профессиональных электролинейщиков. Институтский отряд «Энергия» неоднократно награждался Почетной грамотой и переходящим Красным знаменем обкома ВЛКСМ.

Наряду со студентами-энергетиками ЯТИ на объектах области работали и бойцы студенческого отряда «Строитель», за плечами которых

было строительство клуба в колхозе «Горшиха» Ярославского района, Переславского химического завода, Международного молодежного центра в Ростове, новых учебных корпусов и общежитий нашего института. В 1968 г. студенты ЯТИ освоили новую специальность. Был создан отряд «Связь», который затем в течение семи трудовых семестров вносил весомый вклад в работу институтского ССО. Большую помощь колхозникам Первомайского района оказал впервые созданный в институте отряд «Колосок». Юбилейную десятую трудовую сессию наши студенты сдали на «отлично», а институт занял первое место среди вузовских отрядов области.

Начиная с 1970 г., в Ярославском технологическом институте регулярно формировались выездные отряды, которые работали на крупных стройках Якутии, Казахстане, Томской области и Молдавии. В Казахстане ребята трудились на крупнейших стройках республики – Ермаковской ГРЭС и двух промышленных предприятий – заводах металлоконструкций и ремонтно-механическом. Перевыполнив производственную программу, они были признаны лучшими в Павлодарской области. За отличную работу командир отряда Леонид Осинский и бригадир бетонщиков Георгий Богданов были награждены ленинскими юбилейными медалями «За трудовую доблесть», а Владимир Захаров и Владимир Козлов – медалью «За освоение целинных земель».

В 1974 г. еще один отряд института «Прометей» во главе с Алексеем Маловым и Алексеем Суворовым принял участие в сооружении второй очереди уникальной Вилюйской ГЭС, освоив на сложных скальных и бетонных работах свыше 100 тыс. рублей капиталовложений. За вклад в строительство и массово-политическую работу отряд «Прометей» был награжден памятным Красным знаменем партийной организации «Вилюйгэстроя».

За двадцать лет деятельности студенческие отряды Ярославского «Политеха» выросли как в количественном, так и в качественном отношении, расширилась география и сфера их производственной деятельности, были проведены десятки культурно-массовых и спортивных мероприятий, усилилась шефская работа. Свыше 12 тысяч рублей бойцами ЯТИ были перечислены в фонд города Гагарина, в фонд строительства Дворца пионеров в Ханое, в фонд XI Всемирного фестиваля молодежи и студентов, в фонд солидарности и в фонд Мира за Дни ударного труда. Сколько замечательных дел и патриотических начинаний стояло за этими цифрами, сколько имен студентов, подлинных энтузиастов, умелых организаторов и руководителей движения студенческих строительных отрядов!

Подводя итоги, следует отметить, что эта трудовая инициатива нашей молодежи не нашла продолжения. Очень скоро советским руководством студенческие отряды стали использоваться в качестве одного из средств выполнения плановых показателей. Неслучайно, в 1970-80-х гг. –

в период экстенсивного развития экономики – количество студенческих отрядов на базе Ярославского политехнического института стало возрастать, а их бойцы активно привлекаться к выполнению правительственных задач в качестве дополнительной рабочей силы. Запросы ведомств росли, и только добровольческие основы участия в движении трудовых отрядов были уже не в состоянии обеспечить удовлетворения всех заявок. Это обернулось нарушением принципов добровольности участия и свертыванием культмассовых мероприятий для местного населения. Из повседневной трудовой жизни студенческих отрядов стали уходить дух романтики и чувство сопричастности к выполнению важных государственных экономических задач. Студенческие отряды начали терять свою привлекательность и в 1980-х гг. фактически перестали быть добровольными объединениями, выполняющими важную функцию социализации. Именно это изменение первоначальных целевых и ценностных установок движения ССО, подорвавших его основу и дискредитировавших саму идею искреннего труда на благо Родины, следует учитывать при выработке современной стратегии развития молодежных объединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баишев С.Б.* Вопросы социально-экономического развития Советского Казахстана. Алма-Ата: Казахстан, 1981. 296 с.
2. *Борфа Дж.* История Советского Союза: в 2 т. М.: Междунар. отношения, 1994. Т. 2. 628 с
3. *Брежнев Л.И.* Целина. М.: Изд-во полит. лит-ры, 1978. 758 с.
4. *Верт Н.* История Советского государства. 1900-1991. М.: Прогресс-Академия, 1995. 480 с.
5. *Кирик В.* «Народ приветливый» // За технические кадры. 1965. 21 мая
6. Коммунистическая партия Советского Союза в резолюциях и решениях съездов, конференций и пленумов ЦК (1898-1988). В 16 т. Т. 8 / КПСС; Ин-т Марксизма-Ленинизма при ЦК КПСС; под общ. ред. А. Г. Егорова, К. М. Боголюбова. 9-е изд., доп. и испр. М., 1983-1990.
7. Наш привет, целина! // За технические кадры. 1965. 11 июня.
8. Приезжайте в пусковом году // Вилуйский энергостроитель. 1974. 23 августа.
9. *Сальников Е.* Планета «Целина» // За технические кадры. 1965. 30 апреля.
10. *Сальников Е.* «Приезжайте – ждем!» // За технические кадры. 1965. 21 мая.
11. *Сальников Е.* «Внимание! Говорит целина» // За технические кадры. 1965. 4 июня.
12. *Суворов О.Ю.* Из истории студенческого строительного отряда Ярославского политехнического института: рукопись. Ярославль, 1978. 24 с.
13. *Суслов В.* Студентов ждут все... // За технические кадры. 1965. 21 мая.
14. Третий семестр. М.: Молодая гвардия, 1975. 94 с.
15. «Энергия» на марше // За технические кадры. 1966. 9 сентября.
16. «Энергия» на марше // За технические кадры. 1967. 20 января
17. Ярославцы – лучший целинный строительный отряд // За технические кадры. 1965. 10 декабря.

**СЕКЦИЯ
«ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»**

УДК 544-971:(546.57+546.85+547.31)

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ СЕРЕБРА
НЕНАСЫЩЕННЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ
И АММИАКОМ**

А.А. Голубина, Е.А. Смирнова

Научный руководитель - Е.А. Смирнова, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Определены основные термодинамические характеристики смешанных комплексов ионов серебра с бутадиеном-1,3 и аммиаком в водных растворах. Исследовано влияние второго углеводородного лиганда на устойчивость смешанных аммиачных комплексов серебра.

***Ключевые слова:** термодинамика, ненасыщенные углеводороды, аммиачные комплексы серебра.*

**THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS
OF MIXED COMPLEXES OF SILVER IONS
WITH UNSATURATED HYDROCARBONS AND AMMONIA**

A.A. Golubina, E.A. Smirnova

Scientific Supervisor - E.A. Smirnova, Candidate of Chemical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The main thermodynamic characteristics of mixed complexes of silver ions with butadiene-1,3 and ammonia in aqueous solutions are determined. The influence of the second hydrocarbon of the ligand on the stability of the mixed ammonia complexes of silver was investigated.

***Keywords:** thermodynamics, unsaturated hydrocarbons, ammonium complexes of silver.*

Изучение взаимного влияния лигандов относится к наиболее актуальным проблемам химии комплексных соединений. Большое значение

для теории и практики представляет изучение процессов образования смешанных комплексов ненасыщенных углеводородов с ионами переходных металлов.

Задачей настоящего исследования являлось определение основных термодинамических характеристик смешанных комплексных соединений ионов серебра с бутадиеном-1,3 и аммиаком в водных растворах.

Ранее [1], при изучении термодинамики процесса комплексообразования бутадиена-1,3 с ионом серебра в водных растворах аммиака в интервале температур 10-40 °С было установлено образование смешанного комплексного соединения состава $[Ag(NH_3)(C_4H_6)]^+$ и определены константы равновесия указанного комплекса при температурах 10, 25, 40 °С. Кроме того, были рассчитаны основные термодинамические функции процессов комплексообразования (ΔH_{298}^o , ΔS_{298}^o , ΔG_{298}^o).

На основе данных по термодинамике процессов комплексообразования в данной работе вычислены основные термодинамические характеристики смешанного комплексного соединения ионов серебра с бутадиеном-1,3 и аммиаком. Расчет проводился с использованием следующих уравнений:

$$\Delta H_{298}^o = (\Delta H_{298}^o)^{обр.} ([Ag(NH_3)(C_4H_6)]_{ag}^+) -$$

$$- (\Delta H_{298}^o)^{обр.} ([Ag(C_4H_6)]_{ag}^+) - (\Delta H_{298}^o)^{обр.} (NH_{3ag}.)$$

$$\Delta S_{298}^o = (S_{298}^o)^{обр.} ([Ag(NH_3)(C_4H_6)]_{ag}^+) -$$

$$- (S_{298}^o)^{обр.} ([Ag(C_4H_6)]_{ag}^+) - (S_{298}^o)^{обр.} (NH_{3ag}.)$$

$$\Delta G_{298}^o = (\Delta G_{298}^o)^{обр.} ([Ag(NH_3)(C_4H_6)]_{ag}^+) -$$

$$- (\Delta G_{298}^o)^{обр.} ([Ag(C_4H_6)]_{ag}^+) - (\Delta G_{298}^o)^{обр.} (NH_{3ag}.)$$

Значения $(\Delta H_{298}^o)^{обр.} ([Ag(C_4H_6)]_{ag}^+)$, $(S_{298}^o)^{обр.} ([Ag(C_4H_6)]_{ag}^+)$ и $(\Delta G_{298}^o)^{обр.} ([Ag(C_4H_6)]_{ag}^+)$ определены на основе термодинамических функций процессов образования π -комплексов и термодинамических характеристик гидратированных углеводородов. Величины $(\Delta H_{298}^o)^{обр.} (C_4H_{6ag})$, $(S_{298}^o)^{обр.} (C_4H_{6ag})$ и $(\Delta G_{298}^o)^{обр.} (C_4H_{6ag})$ вычисляли на основе данных по растворимости углеводородов в водных растворах [2]. Значения $(\Delta H_{298}^o)^{обр.} (Ag_{ag}^+)$, $(\Delta H_{298}^o)^{обр.} (Ag_{ag}^+)$, $(\Delta G_{298}^o)^{обр.} (Ag_{ag}^+)$, а также $(\Delta H_{298}^o)^{обр.} (NH_{3ag}.)$, $(S_{298}^o)^{обр.} (NH_{3ag}.)$, $(\Delta G_{298}^o)^{обр.} (NH_{3ag}.)$ использованы из данных, приведенных в справочной литературе. Рассчитанные значения стандартных термодинамических функций смешанного комплекса ионов серебра с бутадиеном-1,3 и ам-

миаком в водных растворах в интервале концентраций аммиака $2 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-2} моль/л при 25 °С представлены в таблице 1.

Таблица 1. Термодинамические характеристики смешанного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$

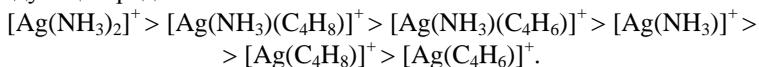
Молярная концентрация аммиака, моль/л	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
$2 \cdot 10^{-4}$	58,9	232,0	193,5
$5 \cdot 10^{-4}$	58,9	232,0	193,5
10^{-3}	58,5	231,6	193,5
$2 \cdot 10^{-3}$	58,1	231,2	193,5
$3 \cdot 10^{-3}$	58,1	232,0	193,1
$5 \cdot 10^{-3}$	57,3	229,5	193,1
10^{-2}	57,3	227,0	193,1

Термодинамические характеристики смешанного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)(\text{C}_4\text{H}_8)]^+$ определены ранее [3] и составляют:

$$\Delta H_{298}^0 = -72,3 \text{ кДж/моль}; S_{298}^0 = 237,8 \text{ Дж/(моль·К)}; \Delta G_{298}^0 = 99,5 \text{ кДж/моль}.$$

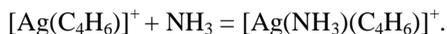
Сравнение термодинамических характеристик образующихся смешанных аммиачных комплексов со вторым углеводородным лигандом бутадиеном-1,3 или 2-метилпропеном приводит к следующим выводам. Так как преобладающее влияние на устойчивость смешанных комплексов оказывает энтальпийный фактор, то анализ полученных данных показывает, что более устойчивым является смешанный аммиачный комплекс с 2-метилпропеном. Стандартное изменение энтальпии для комплекса с 2-метилпропеном в отличие от комплекса с бутадиеном-1,3 имеет отрицательное значение. По абсолютным значениям энтропии указанные смешанные комплексы мало отличаются.

На основании полученных данных установлено, что по своей устойчивости комплексы серебра с аммиаком, ненасыщенными углеводородами и смешанные комплексы в водных растворах можно расположить в следующий ряд:



Наименее устойчивыми являются π -комплексы иона серебра с ненасыщенными углеводородами. Смешанные комплексы более устойчивы по сравнению с простыми. Это свидетельствует о том, что смешанные комплексы и моноаммиакаты являются промежуточными продуктами при взаимодействии ионов серебра с ненасыщенными углеводородами и аммиаком.

Реакция образования смешанного комплекса является реакцией присоединения к π -комплексу молекулы аммиака. Этот же процесс можно рассматривать как реакцию вытеснения молекул воды из π -комплекса молекулой аммиака:



При увеличении концентрации аммиака происходит вытеснение из внутренней координационной сферы иона серебра молекулы углеводорода с образованием диаммиаката серебра. Также можно утверждать, что ненасыщенные углеводороды, относящиеся к числу π -акцепторных лигандов, легко совмещаются с аммиаком.

Результаты данной работы по стабильности смешанных аммиачных комплексов серебра с ненасыщенными углеводородами в водных растворах представляют интерес для разработки процессов разделения углеводородных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнова Е.А.* Исследование термодинамики процесса комплексообразования бутадиена-1,3 с ионом серебра в водных растворах аммиака / Е.А.Смирнова, М.И.Богданов // Сб. науч. трудов ЯПИ. Физическая химия. 1974. С. 33.
2. *Голубина А.А.* Растворимость бутадиена-1,3 в водных и водно-аммиачных растворах нитрата калия / А.А. Голубина, Е.А. Смирнова [Электронный ресурс] // Шестьдесят восьмая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов вузов с межд. участием: сб. материалов. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2015. С. 46.
3. *Смирнова Е.А.* Исследование термодинамики процессов комплексообразования иона серебра с 2-метилпропенем и аммиаком в водных растворах / Е.А. Смирнова, М.И. Богданов // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49, № 8. С. 2153.

**СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ
БЕНЗОФУРАН-5,6-ДИКАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ И ФУРО[2,3-*F*]ИЗОИНДОЛ-5,7-ДИОНОВ**

Т.Г. Макарьина, О.В. Овчинникова, Ж.В. Чиркова

Научный руководитель – Ж.В. Чиркова, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Разработаны методы синтеза новых замещенных бензофуран-5,6-дикарбоновых кислот и фуоро[2,3-*f*]изоиндол-5,7-дионов кислотным гидролизом цианогрупп соответствующих бензофуран-5,6-дикарбонитрилов.*

Ключевые слова: *бензофуран-5,6-дикарбонитрилы, бензофуран-5,6-дикарбоновые кислоты, фуоро[2,3-*f*]изоиндол-5,7-дионы.*

**SYNTHESIS OF SUBSTITUTED
BENZOFURAN-5,6-DICARBOXYLIC ACIDS
AND FUORO[2,3-*F*]ISOINDOLE-5,7-DIONES**

T.G. Makar'ina, O.V. Ovchinnikova, Zh.V. Chirkova

Scientific Supervisor - Zh.V. Chirkova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Synthetic methods for preparation of novel substituted benzofuran-5,6-dicarboxylic acid and fuoro[2,3-*f*]isoindole-5,7-diones by acid hydrolysis corresponding benzofuran-5,6-dicarbonitriles were developed.*

Keywords: *benzofuran-5,6-dicarbonitriles, benzofuran-5,6-dicarboxylic acids, fuoro[2,3-*f*]isoindole-5,7-diones.*

Бензофураны различного строения занимают одно из главных мест в химии гетероциклических соединений. В последнее время этим гетероциклам уделяется большое внимание химиков, что определяется широким спектром их биологической активности и возможностью применения в качестве фармакологических препаратов. Несмотря на то, что химические свойства бензофуранов хорошо изучены, в настоящее время не так много препаративных методов синтеза бензофуран-5,6-дикарбоновых кислот и фуоро[2,3-*f*]изоиндол-5,7-дионов. Наиболее известным методом

получения функциональных производных бензофуран-5,6-дикарбоновых кислот является синтез сложных эфиров этих кислот по реакции Дильса-Альдера из фуро[2,3-*c*]пиран-5-онов и ацетилендикарбоксилата [1, 2] или по реакции Соногаширы из эфиров 4-галоген-5-гидроксифталевых кислот и ацетилена при катализе солями Pd (II) и Cu (I) [3]. Опубликованные методы синтеза фуро[2,3-*f*]изоиндол-5,7-дионов основаны на труднодоступных субстратах.

Ранее нами был разработан одностадийный метод синтеза 2,3-замещенных бензофуран-5,6-дикарбонитрилов [4], который позволяет получать 3-карбонил- или 3-этоксикарбонилзамещенные производные. Аналогичные по строению производные бензофуран-5,6-дикарбоновых кислот не известны.

Цель данной работы – разработка методов синтеза замещенных бензофуран-5,6-дикарбоновых кислот и фуро[2,3-*f*]изоиндол-5,7-дионов.

Как правило, гидролиз цианогрупп нитрилов различного строения проводят в основных условиях с получением соответствующих фталевых кислот, также описаны методы синтеза амидокислот, однако способы получения изоиндолдионов в основных условиях отсутствуют. Наряду с этим известно, что бензофурановый цикл при обработке сильными основаниями раскрывается с образованием соответствующих фенолов [5].

В связи с вышесказанным и для достижения поставленной цели нами были разработаны методы кислотного гидролиза *орто*-цианогрупп бензофуран-5,6-дикарбонитрилов до соответствующих дикарбоновых кислот и изоиндол-5,7-дионов. Синтез бензофуран-5,6-дикарбоновых кислот **2** (**c-e**) проводили при нагревании при температуре 65-70 °С с избытка промотора BF₃•Et₂O в течение 3 ч. Использование промотора BF₃•Et₂O позволило сократить время реакции в 3 раза и увеличить выход целевых кислот на 10-15 %. При нагревании исходных соединений **1** (**a, b, d, f**) в ПФК при той же температуре и времени реакции были получены фуро[2,3-*f*]изоиндол-5,7-дионы **3** (**a, b, d, f**) (схема 1).

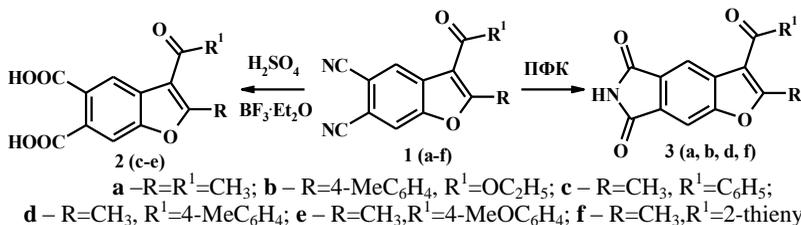


Схема 1

Строение синтезированных соединений **2 (c-e)** и **3 (a, b, d, f)** подтверждено совокупностью данных ИК, ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. Характерным для спектров ЯМР ^1H кислот **2 (c-e)** является слабополюный уширенный синглет (13.11-13.17 м.д.) двух протонов карбоксильных групп или его отсутствие, что, вероятно, связано с обменом на протоны растворителя, также все протоны ароматического заместителя смещаются в более сильное поле на 0.1-0.5 м.д. по сравнению с исходными бензофуран-5,6-дикарбонитрилами **1 (c-e)**. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **2 (c-e)** наблюдается пара близкорасположенных сигналов атомов углерода карбоксильных групп (168-169 м.д.). В масс-спектрах наблюдается слабоинтенсивный сигнал молекулярного иона и более интенсивный сигнал фрагмента $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}]$. Для соединений **3 (a, b, d, f)** характерным в спектре ЯМР ^1H являются сигнал *NH*-протона, а в спектре ЯМР ^{13}C пара сигналов атомов углерода имидного фрагмента в области 168-169 м.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y. Synthesis of Furano[2,3-*c*]pyran-3-one and Thieno[2,3-*c*]pyran-3-one Derivatives through the Coupling of 3-Alkynyl-2-heteroaromatic Carboxaldehydes with Fischer Carbene Complexes: Total Synthesis of a Baccharis-Derived Cadinene Derivative / Y. Zhang, J. W. Herndon // *J. Org. Chem.* 2002. Vol. 67. P. 4177–4185.
2. Zhang Y. Synthesis of furano[2,3-*c*]pyran-3-one and thieno[2,3-*c*]pyran-3-one derivatives through the coupling of 3-alkynyl-2-heteroaromatic carboxaldehydes with Fischer carbene complexes / Y. Zhang, J.W. Herndon // *Tetrahedron Lett.* 2001. Vol. 42. P. 777–779.
3. Kalindjian S.B. Non-Peptide Cholecystokinin-B. Gastrin Receptor Antagonists Based on Bicyclic, Heteroaromatic Skeletons / S.B. Kalindjian, I.M. Buck, J.M. R. Davies, D.J. Dunstone, M.L. Hudson, C. R. Low, Ia.M. McDonald, M.J. Pether, K.I.M. Steel, M.J. Tozer, J.G. Vinter // *J. Med. Chem.* 1996. Vol. 39. P. 1806-1815.
4. Filimonov S.I. Synthesis of 5,6-dicyanobenzofurans based on 4-bromo-5-nitrophthalonitrile / S.I. Filimonov, Zh.V. Chirkova, I.G. Abramov, A.S. Shashkov, S.I. Firgang, G.A. Stashina // *Mendeleev Commun.* 2009. Vol. 19. P. 332-333.
5. Чиркова Ж.В. Образование 4-гидрокси-5-[арил(алкил)-1*H*-пира-зол-4-ил]бензол-1,2-дикарбонитрилов при взаимодействии бензофуранов с гидразинами / Ж.В. Чиркова, М.В. Кабанова, Д.В. Луференко, С.И. Филимонов, И.Г. Абрамов // *Журн. орг. химии.* 2015. Т. 51, № 5. С. 663-668.

СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ 3,5-КСИЛЕНОЛА И АЦЕТОНА

А.А. Полетаева, А.С. Каленова, А.С. Фролов, Е.А. Курганова

Научные руководители – А.С. Фролов, канд. хим. наук,
ст. преподаватель; Е.А. Курганова, д-р хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Изучены закономерности реакции жидкофазного окисления 3,5-диметилизопропилбензола (3,5-диметил-ИПБ) кислородом воздуха до третичного гидропероксида (ГП), катализируемое N-гидроксифталимидом. Найдены условия, позволяющие получать третичный ГП 3,5-диметил-ИПБ с селективностью 92-95 % при конверсии углеводородов 10-25 %. Последний был выделен из продуктов окисления экстракцией 90 % водным раствором метанола. Кислотным разложением ГП 3,5-диметил-ИПБ получен 3,5-ксиленол и ацетон с выходом 80-90 %.

Ключевые слова: 3,5-диметилизопропилбензол, ксиленол, аэробное окисление, N-гидроксифталимид, алкилирование, экстракция.

JOINT SYNTHESIS OF 3,5-XYLENOL AND ACETONE

A.A. Poletaeva, A.S. Kalyonova, A.S. Frolov, E.A. Kurganova

Scientific Supervisors – A.S. Frolov, Candidate of Chemical Sciences,,
Senior Lecturer, E.A. Kurganova, Doctor of Chemical Sciences,
Associate Professor

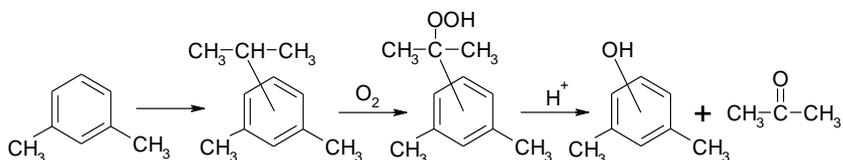
Yaroslavl State Technical University

The regularities of the reaction of liquid-phase oxidation of 3,5-dimethylisopropylbenzene with air oxygen to tertiary hydroperoxide catalyzed by N-hydroxyphthalimide were studied. Conditions have been found that make it possible to obtain a tertiary GP 3,5-dimethyl-IPB with a selectivity of 92-95 % with a hydrocarbon conversion of 10-25 %. The latter was isolated from oxidation products by extraction with 90 % aqueous methanol. Acidic decomposition of GP 3,5-dimethyl-IPA produced 3,5-xyleneol and acetone with a yield of 80-90 %.

Keywords: 3,5-dimethylisopropylbenzene, xyleneol, aerobic oxidation, N-hydroxyphthalimide, alkylation, extraction.

Диметилфенолы (ксиленолы) – крупнотоннажные продукты органического синтеза, которые широко используются в различных областях промышленности. 2,4-ксиленол в значительных количествах требуется

для синтеза антиоксиданта топанола А. Жидкофазное окисление 2,6-ксиленола дает полифеноксид, применяющийся в электротехнике и в производстве медицинского оборудования. 3,5-Ксиленол – сырьевая база для производства быстротверждающихся смол. Смеси изомерных ксилолов служат сырьем для синтеза специальных сортов 3-кселенилфосфата [1-3]. Единственным путем, позволяющим получать нужное количество индивидуальных ксилонолов, может стать производство их на основе нефтехимического сырья. Все известные синтетические методы получения ксилонолов характеризуются многостадийностью, низкими выходами целевых продуктов, и в промышленности не реализованы. На наш взгляд, наиболее перспективным и экономически предпочтительным является «окислительный» метод получения ксилонолов на основе ксилолов по схеме



Первая стадия предлагаемого процесса – алкилирование *m*-ксилола изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты в качестве катализатора. При этом образуется смесь, состоящая из 3-х изомеров: 2,6-диметил-ИПБ (9,1 %), 3,5-диметил-ИПБ (65,4 %) и 2,4-диметил-ИПБ (25,6 %), значительно различающихся по реакционной способности в процессе окисления. При последующем переалкилировании полученной смеси с хлористым алюминием удалось получить 3,5-диметил-ИПБ с процентным содержанием 91,5 %.

Изучены основные закономерности жидкофазного окисления 3,5-диметил-ИПБ в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) и его производных. Результаты представлены в таблице 1.

Найдены условия, позволяющие получать третичный гидропероксид (ГП) 3,5-диметил-ИПБ с селективностью 92-95 % при конверсии углеводородов 10-25 %. Экспериментально доказана возможность многократного повторного использования *N*-ГФИ.

Изучены закономерности процесса экстракции ГП 3,5-диметил-ИПБ в присутствии таких растворителей, как метанол, этанол, ацетон, ацетонитрил, ДМФА и их водных растворов. Четырехступенчатой экстракцией 90 % водным раствором метанола был получен ГП 3,5-диметил-ИПБ с содержанием основного вещества 97,2 % масс. Кислотным разложением ГП 3,5-диметил-ИПБ синтезированы 3,5-ксиленол и ацетон с выходом 80-90 %.

Таблица 1. Влияние концентрации *N*-ГФИ и температуры на селективность образования ГП 3,5-диметил-ИПБ и конверсию 3,5-диметил-ИПБ при жидкофазном окислении. Время реакции – 90 мин

Температура, °С	Содержание, % мас.		Селективность образования третичного ГП 3,5-диметил-ИПБ, %	Конверсия 3,5-диметил-ИПБ, %
	катализатора <i>N</i> -ГФИ	третичного ГП 3,5-диметил-ИПБ		
110	2,0	3,3	98,3	3,4
120	2,0	8,0	96,4	8,3
130	1,0	9,7	96,2	10,1
	1,5	14,0	97,1	14,4
	2,0	21,0	94,1	22,3
	2,0*	20,7	93,8	21,6
	3,0	16,6	94,5	17,6
	4,0	13,9	95,7	14,5
140	2,0	23,1	90,6	25,4

* повторное использование катализатора

Таким образом, экспериментально апробирован высокоселективный метод синтеза ГП 3,5-диметил-ИПБ жидкофазным окислением 3,5-диметил-ИПБ в присутствии *N*-гидроксифталимида, составляющий основу единого универсального метода получения метилфенолов совместно с ацетоном, отвечающий современным экологическим и экономическим требованиям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харлампович Ю.Р. Фенолы / Ю.Р. Харлампович, Ю.В. Чуркин. М.: Наука, 1974. 380 с.
2. Кислородсодержащие соединения из нефтяного сырья: сб. науч. тр. М.: ЦНИИ-ТЭнефтехим, 1989. 143 с.
3. Кружалов Б.Д. Совместное получение фенола и ацетона / Б.Д. Кружалов, Б.И. Голованенко. М.: Наука, 1963. 200 с.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛКУМОЛА

Е.М. Яркина, А.С. Каленова, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель

Научные руководители – Е.А. Курганова, д-р хим. наук, доцент;
Г.Н. Кошель, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Предложен метод синтеза гидропероксида пара-трет-бутилкумола, который состоит из алкилирования кумола и аэробного окисления образующегося пара-трет-бутилкумола до гидропероксида. Изучено влияние различных технологических параметров на конверсионисходного сырья и селективность образования целевого продукта.

Ключевые слова: гидропероксид, пара-трет-бутилкумол, алкилирование, аэробное окисление.

METHOD FOR THE PREPARATION OF PARA-TERT-BUTYL CUMENE HYDROPEROXIDE

E.M. Yarkina, A.S. Kalyonova, E.A. Kurganova, G.N. Koshel

Scientific Supervisors – E.A. Kurganova, the Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor; G.N. Koshel, the Doctor of Chemical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

A method for the synthesis of para-tert-butyl cumene hydroperoxide is proposed which consists of the alkylation of cumene and the aerobic oxidation of the resulting para-t-butyl cumene to hydroperoxide. The influence of various technological parameters on the selectivity of formation and the yield of the target products was studied.

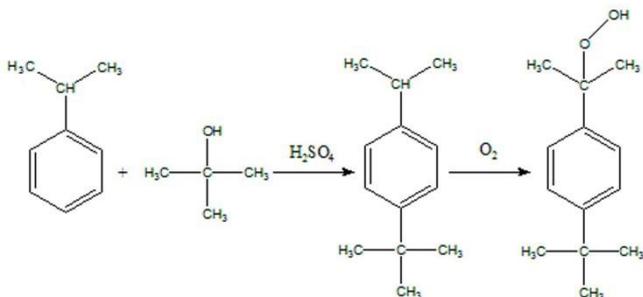
Keywords: hydroperoxide, para-tert-butyl cumene, alkylation, catalyst, aerobic oxidation, initiator of radical polymerization.

Гидропероксид (ГП) *пара-трет-бутилкумола* (ПТБК) является ценным продуктом основного органического синтеза и применяется в промышленности как инициатор радикальной полимеризации, отвердитель полиэфирных смол, окислитель, отбеливатель [1,2]. Известные ме-

тоды получения ГП ПТБК отличаются низким выходом целевого продукта и селективностью, что свидетельствует о низкой эффективности данных методов производства.

Наиболее близким к предлагаемому, в данной работе, способу получения ГП ПТБК является окисление ПТБК до ГП, при температуре 110-140°C и давлении 0,1-10 МПа, в присутствии солей щелочных металлогидропероксидов в качестве инициаторов. Описанным способом удается достичь содержания ГП ПТБК в продуктах реакции 16 % за 5 часов [3].

В данной работе предложен метод синтеза ГП ПТБК, который состоит из алкилирования кумола и аэробного окисления ПТБК.



Исходный ПТБК может быть получен алкилированием кумола с использованием в качестве алкилирующего агента *трет*-бутилового спирта (ТБС) или изобутилена. В данной работе проводилось алкилирование кумола ТБС, в интервале температур 15-35 °С, в течение 0,25-4,0 ч (табл. 1) с использованием серной кислоты в качестве катализатора с разным соотношением исходных веществ (табл. 2).

Таблица 1. Алкилирование кумола *трет*-бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты при соотношении кумол : ТБС : H₂SO₄, равном 3 : 1 : 3, время реакции 30 минут

Температура, °С	Содержание ПТБК в продуктах алкилирования, % мас.	Содержание кумола в продуктах алкилирования, % мас.	Содержание побочных продуктов в смеси, % мас.
15	12,1	80,8	7,1
20	16,8	76,4	6,8
25	23,4	71,8	4,8
30	34,8	61,1	4,1
35	42,7	51,0	6,3

Таблица 2. Алкилирование кумола *трет*-бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты при различном соотношении компонентов смеси, время реакции 30 минут, температура 30 °С

Соотношение Кумол : ТБС : H ₂ SO ₄	Содержание ПТБК в про- дуктах алки- лирования, % мас.	Содержание кумола в про- дуктах алкили- рования, % мас.	Содержание побочных продуктов, % мас.
3 : 1 : 3	34,8	61,1	4,1
2 : 1 : 2	17,4	64,5	18,1

После реакции углеводородный слой отделяли от кислоты, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили над хлористым кальцием в течение 12 часов. Затем ПТБК выделяли ректификацией под вакуумом. Структура ПТБК была подтверждена с помощью ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7,29 д (2H, бенз); 7,13 д (2H, бенз); 2,8-2,9 м (1H, CH); 1,1-1,4 м (15H, CH₃).

Исследован процесс аэробного окисления ПТБК до ГП в присутствии инициаторов (ГП ПТБК и азобисизобутиронитрил (АИБН)). Установлено влияние различных технологических параметров, таких как температура, продолжительность реакции, концентрации и природы инициатора на основные показатели процесса (табл. 3).

Таблица 3. Аэробное окисление ПТБК до ГП в присутствии инициаторов с концентрацией 1,5 % мас., температура реакции 130 °С

Инициатор	Время реакции, мин	Содержание ГП ПТБК в продук- тах окисления, % мас.
АИБН	30	8,5
	60	18,4
	90	20,8
ГП ПТБК	30	5,6
	60	11,3
	90	13,6

Структура полученного ГП ПТБК (рис. 1) была подтверждена с помощью ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии. ¹H ЯМР спектры регистрировались на спектрометре BrukerDRX-400 (400 МГц) Растворитель: CDCl₃, внутренний стандарт – ТМС. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц), δ, м.д. (J, Гц): 1.35 м (9H, 3CH₃^{t-Bu}), 1.63 м (6H, 2CH₃^{t-Pr}), 7.28 с (1H, O–O–H), 7.42 м (4H, 4CH^{аром}).

L281-0236

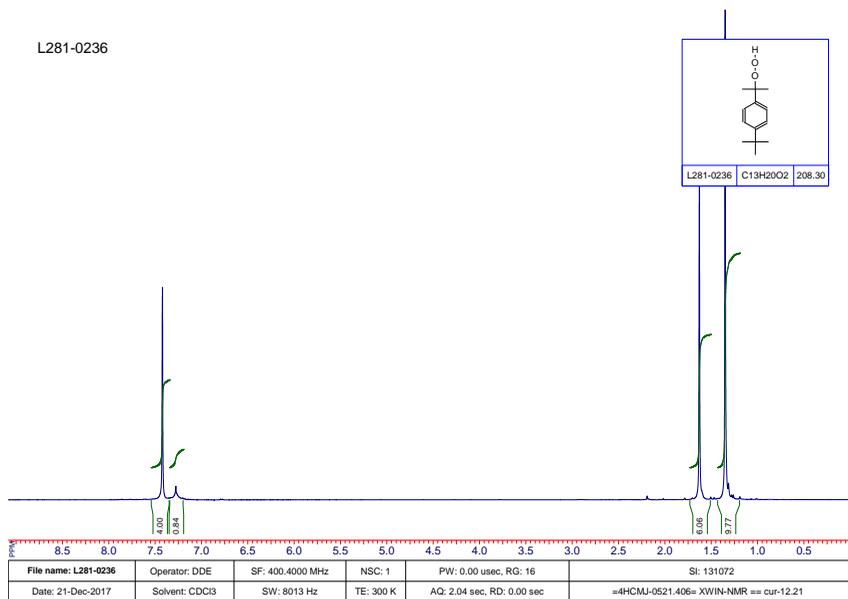


Рис. 1. ЯМР ^1H -спектр ГП ПТБК

Таким образом, найдены условия процесса аэробного окисления *para-трет*-бутилкумола, позволяющие достигать содержания гидропероксида в продуктах окисления 15 % за 60 минут реакции.

СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthesis, characterisation and catalytic performance of HMCМ-22 of different silica to alumina ratios / G. Kumar, S. Saravanamurugan, Hartmann, M. Palanichamy, V. Murugesan // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. 38 с.
2. Sakhthive A. *para*-Selective *t*-butylation of phenol over mesoporous H-AIMCM-41 / A. Sakhthive, S.K. Badamali, P. Selvam // Microporous and Mesoporous Materials. 2002. 457 с.
3. US 2680138.

СИНТЕЗ АРИЛТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ – МОНОМЕРОВ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

А.М. Куркин, Р.З. Карпов, И.Г. Абрамов

Научный руководитель – И.Г. Абрамов, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены возможности использования замещённых фталонитрилов, содержащих в своей структуре циклоалифатические, ароматические и хромановые фрагменты в качестве исходных субстратов для получения ряда замещённых тетракарбонновых кислот, а также изучен механизм образования промежуточных продуктов.

Ключевые слова: 4-Нитрофталонитрил, активированное ароматическое нуклеофильное замещение, циклоалифатические углеводороды, хроман, тетракарбонновые кислоты.

SYNTHESIS OF ARILTETRAKARBONACIDS – MONOMERS FOR THERMOPLASTIC POLYETHERIMIDES

A.M. Kurkin, R.Z. Karpov, I.G. Abramov

Scientific Supervisor – I.G. Abramov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

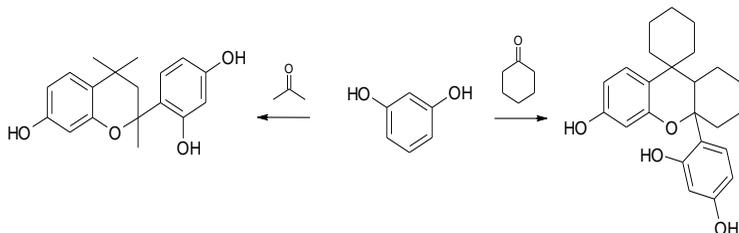
The possibilities of the use of substituted phthalonitriles containing a cycloaliphatic structure, and aromatic moieties chroman as starting substrates for obtaining a number of substituted tetracarboxylic acids, and studied the mechanism of formation of the intermediates.

Keywords: 4-Nitroftalonitril, activated aromatic nucleophilic substitution, cycloaliphatic hydrocarbons, chroman, tetracarboxylic acids.

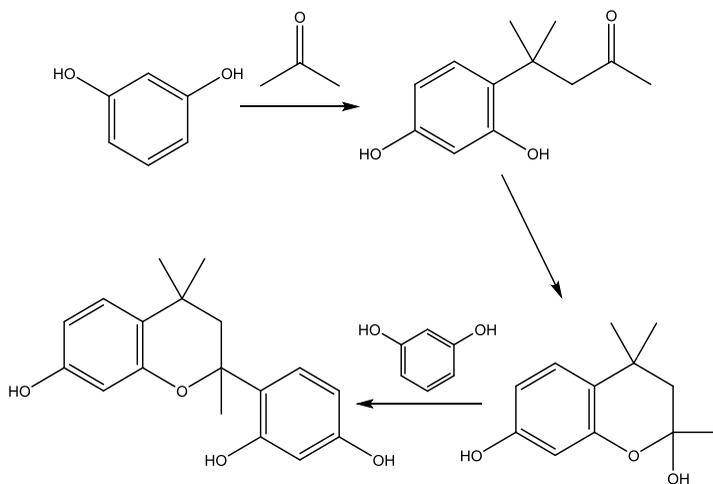
Химия высокомолекулярных соединений развивается стремительно, каждый день синтезируются и описываются большое количество новых соединений, интерес к которым с каждым днём усиливается. Это объясняется перспективностью применения вновь создаваемых материа-

лов для различных бытовых и промышленных целей. К одной из таких групп материалов относятся полиэфиримиды, содержащие в своей цепи различные гетероциклические, ароматические и циклоалифатические группировки и системы.

Основываясь на литературных данных, нами были получены исходные соединения, путём конденсации резорцина с различными кетонами:

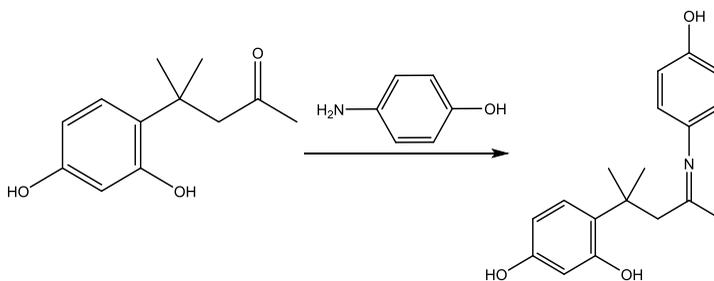


Однако в процессе анализа получаемых продуктов, установлено, что первая стадия реакции в наших условиях протекает по альтернативному маршруту. Об этом свидетельствует нехарактерная температура плавления для получаемых фенолов (168 °С – для продукта конденсации ацетона с резорцином, против 223 °С по литературным данным для того же продукта), также сильная полоса карбонила на ИК-спектре, которой не должно быть в силу отсутствия данной функциональной группы. Основываясь на механизме, нами сделано предположение, что реакция может протекать по данной схеме:



В нашем случае, промежуточный продукт, содержащий карбонильную группу, выпал из реакционной массы, что первоначально было ошибочно принято за момент окончания реакции.

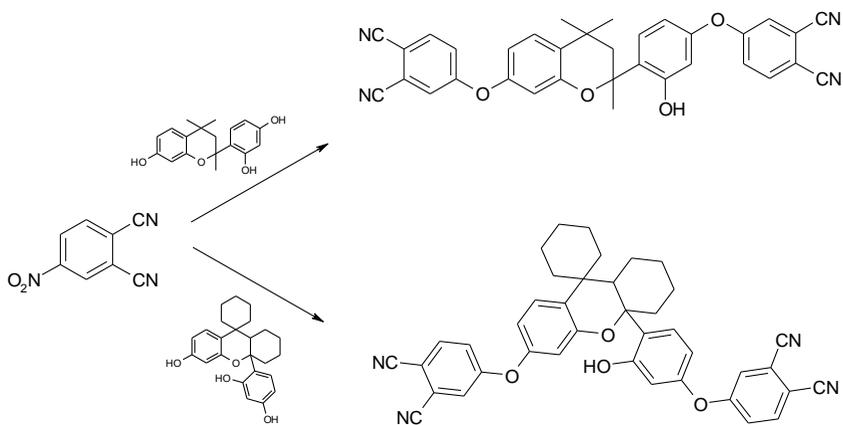
В качестве дополнительного подтверждения, проведена качественная реакция на карбонильную группу, а полученное соединение проанализировано методом ИК-спектроскопии.



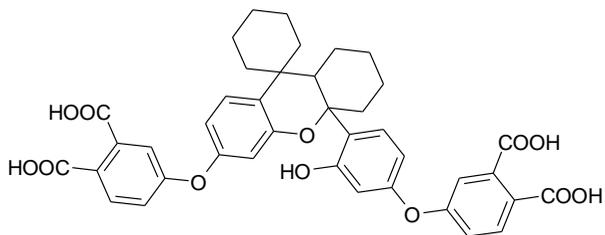
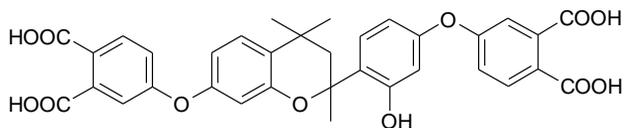
Выделенное основание Шиффа было использовано для получения производных фталонитрила.

Выпадающий из реакционной массы продукт первой стадии конденсации возможно довести до конечной стадии образования необходимого нам фенола, а также возможно его использование для получения субстратов иного строения, как показано на примере образования основания Шиффа.

Далее, используя реакцию активированного ароматического нуклеофильного замещения, на основе полученных соединений были синтезированы соответствующие арилендиоксифталонитрилы:



На основе полученных фталонитрилов были синтезированы следующие кислоты:



Синтезированные арилтетракарбоновые кислоты переданы в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН с целью получения на их основе новых термопластичных полиэфиримидов и изучения их свойств.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИЛИРОВАНИЯ 1-АЦЕТОКСИИНДОЛОВ

Е.Н. Малышева, Е.А. Васанов, С.И. Филимонов

Научный руководитель – С.И. Филимонов, д-р хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Разработан метод синтеза 3-формилиндола-5,6-дикарбонитрилов, в основе которого лежит обработка 1-ацетоксииндола-5,6-дикарбонитрилов реактивом Вильсмейера-Хаака; особенностью данной реакции является «замещение» OAc-группы на водород.

Ключевые слова: 1-ацетоксииндолы, реакция Вильсмейера-Хаака, 3-формилиндола-5,6-дикарбонитрилы.

FORMYLATION OF INDOL-1-YL ACETATES

E.N. Malysheva, E. A. Vasanov, S.I. Filimonov

Scientific Supervisor - S.I. Filimonov, Doctor of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Preparation procedure was developed for 3-formylindole-5,6-dicarbonitriles underlain by the treatment of 1-acetoxyindole-5,6-dicarbonitriles with Vilsmeier-Haack reagent; a special feature of this reaction consisted in a replacement of the OAc group for hydrogen.

Keywords: 1-acetoxyindoles, Vilsmeier-Haack reaction, 3-formylindole-5,6-dicarbonitriles.

Разнообразные формильные производные индолов широко используются в синтезе природных или биологически активных соединений. Прямое получение 1-гидрокси-3-формилиндолов является нетривиальной задачей, поскольку классический метод формилирования 1-гидроксииндолов с использованием реактива Вильсмейера-Хаака приводит, по полученным ранее данным, к 3-хлорзамещенным индолам [1] или 1-метокси-3-формилиндолам [2] при использовании в качестве субстратов 1-метоксииндолов. Кроме того, описаны единичные экспериментальные факты, показывающие, что при формилировании индолов различного

строения происходит отщепление гидрокси-, ацетокси- и метоксигрупп с «замещением» на водород. Следует также отметить, что в литературе имеются сведения об устойчивости ОМе-группы в условиях реакции Вильсмейера-Хаака, а ее отщепление наблюдается, как правило, при действии сильных оснований. Немногочисленные примеры получения 1-гидрокси-3-формилиндролов основаны на «расщеплении» ОМе-группы замещенных индролов при нагревании в присутствии DABCO или VBr_3 .

С целью получения новых 3-формилиндролов нами был разработан метод синтеза указанных соединений, в основе которого лежит формилирование 1-ацетоксииндролов в условиях реакции Вильсмейера-Хаака. Первоначально предполагалось осуществить формилирование индролов **2** в 3-положение гетероциклического фрагмента, а затем снять защитную Ас-группу с получением 1-гидрокси-3-формилиндролов.

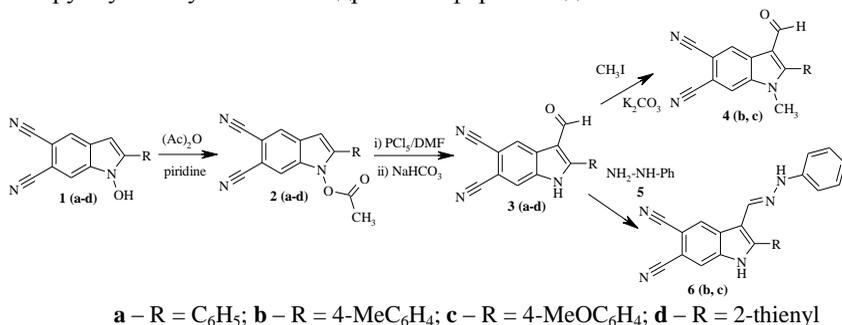


Схема 1

Соединения **2 (a-d)** получали по методике [3]. Формилирование 1-ацетоксииндролов **2 (a-d)** проводили трёхкратным избытком POCl_3 или PCl_5 в растворе ДМФА при нагревании 70-80 °С в течение 6–10 ч. В результате данной реакции образовывался осадок, который отфильтровывался и обрабатывался 5 %-ным раствором гидрокарбоната натрия с получением, как правило, целевых 3-формилиндролов **3 (a-d)**. Оказалось, что 3-формилиндролы **3 (a-d)** не содержали ни ОАс-, ни ОН-группу.

С целью изучения химических свойств синтезированных альдегидов **3** было проведено их метилирование CH_3I с использованием K_2CO_3 в качестве депротонирующего агента с получением 1-метил-3-формилиндролов **4 (b, c)** с выходом до 74 %. Кроме того, было осуществлено взаимодействие соединений **3 (b, c)** с фенилгидразином **5** с получением одного изомера соответствующего гидразона **6 (b, c)** с выходом до 53 %.

Строение всех синтезированных соединений подтверждено совокупностью данных ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрий. По данным ЯМР ^1H -спектроскопии у соединений **3 (a-d)** наблюдаются ха-

ракетные сигналы формильного протона в области 10.0-10.3 м.д., сигнал NH-протона в области от 13.2-13.6 м.д. В спектрах метилированных продуктов **4** (**b**, **c**) наблюдается характерный сигнал N-Me-группы (3.79-3.85 м.д. в спектре ЯМР ^1H ; 31.9-32.2 м.д. спектрах ЯМР ^{13}C). Для более точного соотношения сигналов атомов водорода и углерода были записаны НМВС-спектры соединений **3c** и **4b**, которые полностью подтвердили предполагаемую их структуру. С целью определения строения (*E/Z*-изомерия) синтезированных гидразонов был записан NOESY-спектр соединения **6b**, анализ данных которого, позволил по кросс-пику средней интенсивности между протоном при двойной связи и атомом водорода при атоме азота в гидразоновом фрагменте однозначно определить, что индол **6b** является *E*-изомером.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inhibition of monoamine oxidase by indole-5,6-dicarbonitrile derivatives / Zh. V. Chirkova, M. V. Kabanova, S. I. Filimonov, I. G. Abramov, A. Petzer, J. P. Petzer, S. I. Firgang, K. Yu. Suponitsky // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2015. Vol. 25, N. 6. P. 1206–1211.
2. Synthesis of 3-acyl-1-hydroxy-1*H*-indole-5,6-dicarbonitriles / Zh. V. Chirkova, M. V. Kabanova, S. S. Sergeev, S. I. Filimonov, I. G. Abramov, A. V. Samet, K. Yu. Suponitsky // Mendeleev Commun. 2015. Vol. 25, N. 4. P. 315–317.
3. The C-3 acylation of 1-hydroxyindoles / Zh. V. Chirkova, M. V. Kabanova, S. I. Filimonov, I. G. Abramov, A. V. Samet, G. A. Stashina, K. Yu. Suponitsky // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58, N. 8. P. 755–757.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 5-ВИНИЛ-2-НОРБОРНЕНА ВОДОРОДОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Д.Р. Шангареев, Т.С. Сивова, Т.Н. Антонова

Научный руководитель - Т.Н. Антонова, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Изучены закономерности гидрирования винилнорборнена в винилнорборнане на тонкодисперсном 1 % Pd/C, суспендированном в жидкой фазе. Установлена последовательность в насыщении двойных связей винилнорборнена, и оценена их реакционная способность. Показано, что реализация процесса гидрирования винилнорборнена в растворе псевдокумола обеспечивает селективность образования целевого винилнорборнана на уровне 88-89 % при полной конверсии исходного диена.

Ключевые слова: жидкофазное гидрирование, тонкодисперсные катализаторы, 5-винил-2-норборнен, 2-винилнорборнан.

CATALYTIC HYDROGENATION OF 5-VINYL-2-NORBORNENE BY HYDROGEN IN LIQUID PHASE

D.R. Shangareev, T.S. Sivova, T.N. Antonova

Scientific Supervisor - T.N. Antonova, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The regularities of hydrogenation of 5-vinyl-2-norbornene into 2-vinylnorbornane in the presence of a finely dispersed palladium catalyst suspended in the liquid phase. The reactivity of double bonds of the diene is established. The conversion of 5-vinyl-2-norbornene and selectivity of its hydrogenation depending on the conditions of the reaction are estimated.

Keywords: 5-vinyl-2-norbornene, 2-vinylnorbornane, liquid-phase hydrogenation, finely dispersed catalysts.

Эффективность применения циклоалкенов для практических целей [1, 2] во многом определяется селективностью их образования в процессе гидрирования соответствующих циклодиенов, что может иметь место лишь при последовательном насыщении двойных связей [3]. Исследова-

ние процесса каталитического гидрирования 5-винил-2-норборнена (ВНБ) водородом в жидкой фазе проводилось с целью установления ряда его закономерностей и выбора условий селективного получения винилнорборнана в качестве целевого продукта реакции.

В качестве катализатора использовался тонкодисперсный палладиевый катализатор, нанесенный на аморфный углерод с содержанием Pd 1 % мас. дол. (1 % Pd/C). Углеродная матрица препятствует агрегации частиц металла и позволяет получить наноразмерные частицы катализатора [4]. Не случайно, поэтому в его присутствии процесс гидрирования в трехфазной системе газ - жидкость - твердый катализатор протекает в мягких условиях (атмосферное давление, 313-353 К) при сохранении структуры исходной молекулы.

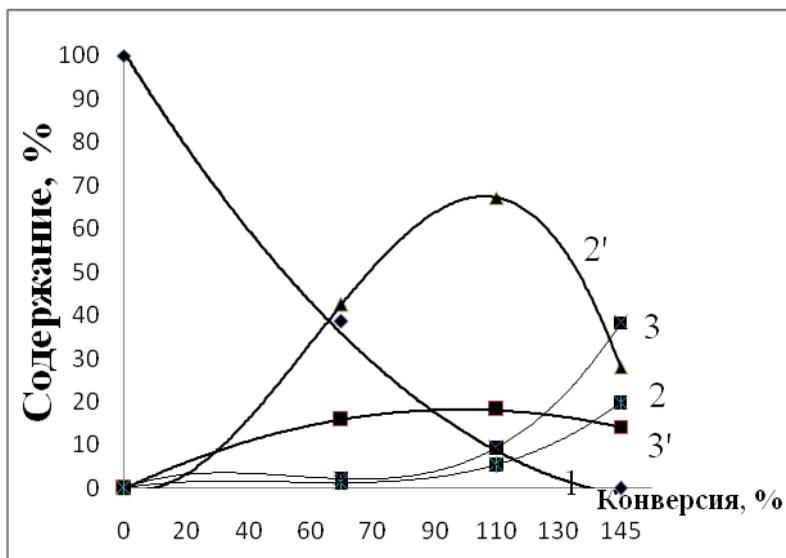


Рис. 1. Влияние степени превращения винилнорборнена на накопление продуктов его гидрирования в растворе толуола.

Продукты: 1 – ВНБ, 2 – дигидроизомер (1), 2' – дигидроизомер (2), 3 – тетрагидроизомер (1), 3' – тетрагидроизомер (2)

Характер кинетических кривых исчерпывания исходного ВНБ, а также накопления продуктов в процессе его гидрирования (рис. 1) свидетельствует о том, что изучаемая реакция является типичным примером последовательной реакции с константами скорости одного порядка.

Полученные данные (см. рис. 1) показывают, что в процессе гидрирования винилнорборнена первой гидрируется напряженная двойная

связь бициклопентенового фрагмента его молекулы. Продуктами насыщения в этом случае являются изомеры винилнорборнана (дигидроизомеры 1 и 2). Затем имеет место гидрирование двойной связи винильной группы диена, в результате чего продуктами гидрирования становятся изомеры этилнорборнана (тетрагидроизомеры 1 и 2).

Интересно отметить, что изомеры дигидровинилнорборнена (см. 2 и 2', рис. 1), как промежуточные продукты этой реакции, расходуются в процессе гидрирования с различной скоростью. В этой связи продукты их дальнейшего насыщения – тетрагидроизомеры накапливаются в ином соотношении по сравнению с дигидроизомерами (см. 3 и 3', рис. 1).

Изучено влияние природы растворителя на процесс гидрирования ВНБ, где в качестве растворителей использовались 2-пропанол, толуол, фенилциклогексан, псевдокумол.

Как видно из данных, представленных на рис. 2, наиболее высокая скорость поглощения водорода в процессе гидрирования ВНБ достигается в ароматических растворителях - толуоле и псевдокумоле.

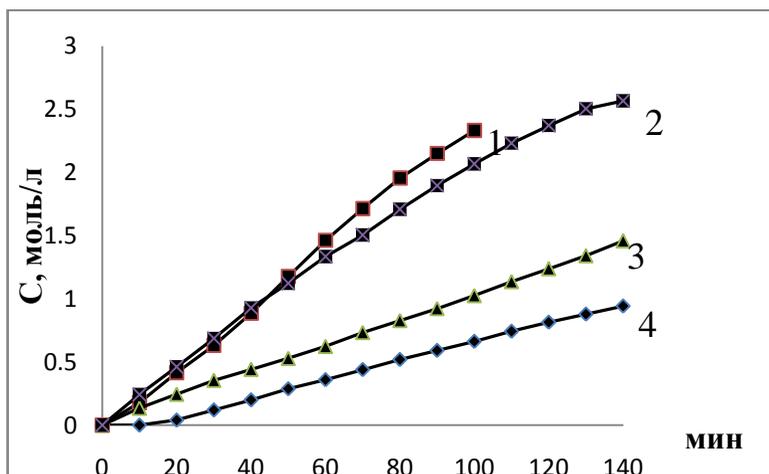


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения водорода в процессе гидрирования винилнорборнана в растворителях различной природы:
Растворители: 1 – толуол, 2 – псевдокумол,
3 – фенилциклогексан, 4 – 2-пропанол

Использование псевдокумола, как растворителя, наиболее предпочтительно, поскольку температура его кипения (168 °С) выше температуры кипения винилнорборнана и его производных. В результате при выделении целевого продукта - винилнорборнана для дальнейшего ис-

пользования из продуктов гидрирования методом перегонки псевдокумол будет препятствовать их возможной полимеризации.

Установлено также, что псевдокумол дифференцирует скорости насыщения двойных связей молекулы винилнорборнена в большей степени, чем толуол. В результате при его использовании, как растворителя, в выбранных условиях достигается высокий выход целевого винилнорборнена (88-89 %) при полной конверсии исходного диена – 5-винил-2-норборнена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фельдблюм В.Ш.* Синтез и применение непредельных углеводов. М.: Химия. 1982. С. 208.
2. Альтернативные методы получения эпоксидов ненасыщенных алициклических углеводов / Н.В. Верещагина, Т.Н. Антонова, И.Г. Абрамов, Г.Ю. Копушкина // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 3. С. 1–7.
3. Закономерности образования дициклопентена в процессе гидрирования дициклопентадиена / Н.В. Верещагина, Т.Н. Антонова, А.А. Ильин, Ж.В. Чиркова // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 46–51.
4. *Стефогло Е.Ф.* Газожидкостные реакторы с суспендированным катализатором. Новосибирск: Наука. 1990. С. 232.

УДК 547.518:542.943.6

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООКТЕНА В ЭПОКСИД МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Т.С. Сивова, Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова

Научный руководитель - Т.Н. Антонова, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Для избирательного окисления цис-циклооктена в эпоксид использован ряд каталитических систем и комплексов, обладающих ярко выраженной регулирующей функцией. Изучено влияние природы и соотношения компонентов каталитической системы на количественные показатели процесса окисления. Установлено, что использование ряда каталитических систем исключает образование побочных продуктов и способствует повышению выхода целевого продукта.

Ключевые слова: каталитическое жидкофазное окисление, цис-циклооктен, эпоксициклооктан.

CATALYTIC OXIDATION OF CYCLOOKTEN IN EPOXIDE BY MOLECULAR OXYGEN

T.S. Sivova, D.R. Shangareev, T.N. Antonova

Scientific Supervisor - T.N. Antonova, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

Catalytic systems and complexes with a pronounced control function in this work for selective oxidation cis- cyclooctene to epoxide by molecular oxygen are used. The influence of nature components of catalytic system, their molar ratio on the quantitative indices of the oxidation where studied. The absence of by-products of oxidation and an increase in the yield of the desired product using a number of catalytic systems where indicated.

Keywords: catalytic liquid-phase oxidation, cis-cyclooctene, epoxyoctane.

Известно, что применение катализаторов с ярко выраженной регулирующей функцией в технологических процессах упрощает схемы выделения целевых продуктов из реакционных смесей и обеспечивает высокую степень их чистоты, что особенно важно при последующем использовании получаемых продуктов, например, в фармацевтической, а также в полимерной химии.

В литературе указывается [1, 2], что в результате прямого жидкофазного инициированного окисления циклооктена молекулярным кислородом, протекающего в отсутствие катализатора по радикально-цепному механизму, в отличие от других циклоолефинов и олефинов с прямой углеродной цепью может быть получен его эпоксид с выходом до 65-70%.

В настоящей работе для избирательного окисления циклооктена в эпоксид и повышения выхода эпоксида нами использовались каталитические системы, представляющие собой аддукты или комплексы, образующиеся в результате взаимодействия ряда функциональнoзамещенных азотсодержащих гетероциклов и органических соединений *d*-металлов.

С целью создания указанных каталитических систем изучено влияние природы составляющих компонентов, их молярного соотношения на эффективность последующего использования, а именно на кинетические и количественные показатели процесса окисления циклооктена в эпоксид. В результате детальных исследований была предложена каталитическая система, использование которой исключает образование целого ряда побочных продуктов окисления – гидропероксидов и кислот. В результате выход целевого эпоксида в процессе окисления повышается до 88 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филиппова Т.В.* Механизм эпоксидирования олефинов молекулярным кислородом / Т.В. Филиппова, Э.А. Блюмберг // Успехи химии. 1982. Т.51, вып.6. С. 1017–1033.
2. *Могилевич М.М.* Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений / М.М. Могилевич, Е.И. Плисс. М.: Химия, 1990. 240 с.

УДК 547.461.4

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА N-БРОМСУКЦИНИМИДА

В.Л. Баклагин, В.В. Соловьев

Научный руководитель - В.В. Соловьев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Разработка способа получения, а также внедрения и последующая организация промышленного производства экологически чистого, безвредного и удобного в использовании бромлирующего агента.

Ключевые слова: *сукцинимид, янтарная кислота, бромсукцинимид, бромлирующие агенты, имиды.*

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR THE SYNTHESIS OF N-BROMOSUCCINIMIDE

V.L. Baklagin, V.V. Solovyev

Scientific Supervisor - V.V. Solovyev, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Development of a method for obtaining, as well as introduction and subsequent organization of industrial production of environmentally friendly, harmless and easy-to-use brominating agent.

Keywords: *succinimide, succinic acid, N-bromosuccinimide, brominating agents, imides.*

В последнее время наблюдаются тенденции к увеличению научных разработок и технологических основ получения хорошо известных химических реагентов для производства биологически активных веществ (или для других целей, например, для быстрого, но при этом и селективного синтеза) на базе уже известного сырья с использованием традиционных методов и приемов. Эти тенденции связаны с тем, что использование тех или иных методов для получения известных химических соединений, которые по воле сложившихся обстоятельств (экономический кризис, введение системы импортозамещения или очередной пакет санкций, введенный для Российской Федерации), сегодня стали вновь востребованными отечественной химической промышленностью в целом. Необходимо найти экономически разумное решение проблем, возникающих

при изготовлении перспективных реактивов, таких как N-гидроксисукцинимид, N-галогенсукцинимид, сам сукцинимид, этокси-суксимид, N-этилмалеимид.

Настоящая работа посвящена вопросам разработки простых и доступных методов синтеза N-бромсукцинимида (NBS) и выбора из них наиболее экономически выгодного с точки зрения выхода продукта, его селективности, использования доступных условий проведения синтеза и дешевых реактивов. Как только будет найдена наилучшая методика синтеза N-бромсукцинимида, можно будет переходить на технологию производства импортозамещающих биологически активных веществ (например, этосуксимида, феносуксимида и аналогичных продуктов фармацевтической химии), пестицидов (N-хлорсукцинимида и его производных), индикаторов стерилизации при определенной температуре (сукцинимид), ведь все перечисленное можно получить из N-бромсукцинимида. Подобные соединения, получаемые как из сырья растительного происхождения (например, из янтаря), так и из нефти путем сложного органического синтеза, известны с конца 19 века и до сих пор широко применяются в производстве лекарственных препаратов, галогенирующих агентов, пищевых добавок (производные фталимида – «родственников» сукцинимида). Однако в связи с введением экономических санкций против Российской Федерации и существенного ограничения поставок импортных образцов N-бромсукцинимида и его производных в нашу страну внимание отечественных исследователей вновь привлекла химия иминов (и особенно интенсивное развитие химии иминов происходит в последнее время).[1] Это связано с выявлением интересных областей их применения. Сукцинимид и его производные применяются как в виде базовых компонентов, в ходе глубокой переработки нефтехимического или растительного вида сырья, так и в виде полупродуктов (для целого ряда синтезов). Так, сукцинимид и фталимид могут реагировать с формальдегидом, образуя спирт, способный вступать в реакцию этерификации с карбоновыми кислотами. Продуктами являются сложные эфиры – вещества, способные вступать в реакцию полимеризации, образуя сополимеры, способные сильно понизить температуру застывания воскообразной сырой нефти [2]. Джеймс Кори глубоко проанализировал реакции окисления с помощью N-галогенсукцинимида. Он отметил, что реакции проходят в мягких условиях [1].

В 2014 году китайские ученые показали, что N-бромсукцинимид не так хорошо изучен, как казалось на первый взгляд. Они обнаружили, что NBS может реагировать с ароматическими углеводородами и их производными по механизму электрофильного ароматического замещения. Объяснения результатов, механизмы и применения этих реакций рассмотрены в их статье [3].

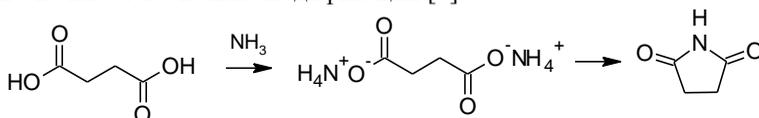
В представленной работе будет рассмотрен и реализован простой и доступный способ получения N-бромсукцинимида. За рубежом произ-

водство его налажено на основе бромирования сукцинимид. Таким образом, синтез N-бромсукцинимид сводится к синтезу самого имида янтарной кислоты (иные пути синтеза малопригодны для крупнотоннажного производства). Для выпуска аналогичных продуктов еще в 1976 году предлагалось использовать отечественный продукт переработки янтаря – янтарную кислоту [4].

Интерес, проявляемый к синтезам подобных химикатов, в значительной степени обусловлен тем, что сукцинимид может быть легко получен из янтарной кислоты или янтарного ангидрида.

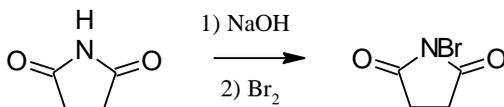
Методика синтеза

Данная методика известна еще с 1976 года, однако на сегодняшний день она имеет несколько модификаций [7].



Реакция 1

В колбу Вюрца помещают 19,6 г янтарной кислоты и медленно при охлаждении и взбалтывании приливают 23 мл 28 %-ного раствора аммиака. При этом большая часть кислоты переходит в раствор. Колбу соединяют с нисходящим холодильником и осторожно нагревают в соляной бане. Когда основное количество воды отгонится, холодильник убирают, а нагрев постепенно увеличивают. Сначала переходит ещё некоторое количество воды и аммиака в приемник, а затем сукцинимид. Его собирают в пределах 250-280 °С (термометр и защитные очки должны быть способны выдержать такую температуру), внимательно следя за тем, чтобы легко застывающий дистиллят не забил отводную трубку перегонной колбы. Перегонку заканчивают, когда станет заметным разложение остатка в перегонной колбе, доказательством чего является жёлтый дым внутри колбы. Для очистки вещество перекристаллизовывают из этанола (на каждый грамм сукцинимид нужно взять 1 мл спирта). Для лучшего результата лучше оставить сукцинимид в холодильнике и через 24 часа взвесить [4, с. 203].



Реакция 2

В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную механической мешалкой и охлаждаемую смесью льда с солью, наливают 6,4 г едкого натра в 40 мл воды и прибавляют 16 г сукцинимид. Как только сукцинимид растворится, добавляют медленно по каплям при энергичном пере-

мешивании и охлаждении в течение 20-40 мин 8,5 мл брома. Выделившийся бромсукцинимид отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают ледяной водой и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием или при 40 °С. Выход 21 г (75 % теоретического). Хорошо отмытое вещество без дальнейшей очистки пригодно для радикального бромирования. Для очистки бромсукцинимид можно перекристаллизовать из небольшого количества воды, заранее подогретой до 80 °С [4, с. 161]. Полученный препарат анализируют на содержание активного брома йодометрическим методом анализа [4, с. 155].

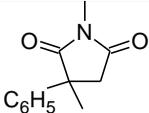
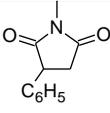
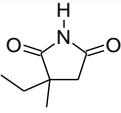
Анализ методики синтеза N-бромсукцинимид

Получение опытных образцов по описанной методике является экономически доступным, учитывая сырьевую базу страны (90% мировых запасов янтаря сосредоточены на территории калининградской области). Также эти процессы протекают в мягких лабораторных условиях (не считая температуры) с использованием доступного технологического оборудования. Что касается крупнотоннажного производства, то тут необходима емкость с мешалкой или реактор непрерывного действия – предпочтительнее использовать аппарат, приближающийся к реактору идеального вытеснения.

Плюсами данной методики является то, что N-бромсукцинимид практически во всех химических реакциях образует сукцинимид – побочный продукт, что позволяет широко расширить разнообразие выпускаемой продукции предприятием, где используют NBS одновременно как химический реагент, так и окончательный продукт синтеза. Иными словами, сукцинимид (сырьё для производства NBS. с одной стороны, побочный продукт, с другой стороны) можно использовать повторно, тем самым образуя циклическую технологию производства N-бромсукцинимид. Кроме того, данную методику можно усовершенствовать, как это сделали советские ученые в 1985 году [7].

После получения опытных образцов необходимо выполнить анализы ИК-, ЯМР-, ПМР- спектроскопии. В случае необходимости можно использовать йодометрическое титрование, приняв тот факт, что атом брома в N-бромсукцинимиде носит положительный заряд (табл. 1).

Таблица 1. Биологически активные сукцинимиды – суксимиды

Месускимид	Фенсуксимид	Этосуксимид
Целонтин	-	Заронтин, суксилеп
Противосудорожные препараты [5]		
$C_{12}H_{13}NO_2$	$C_{11}H_{11}NO_2$	$C_7H_{11}NO_2$
		

Проанализировав статьи, обсуждения, сайты и другие интернет-ресурсы выяснилось, что с 2011 года противосудорожный жизненно-необходимый препарат «суксилеп» стал недоступен на территории Российской Федерации. В связи с этим возникла ситуация, при которой отчаянным родителям пришлось покупать его нелегально за границей. Этот препарат начали называть «забытым лекарством» [6].

Производство и цены. Экономическая часть

Halides Chemicals Private Limited – ведущая индийская фармацевтическая компания, посвятившая себя глобальному производству высококачественных сукцинимидов и его производных (табл. 2). Местонахождение: Махараштра, Индия.

Таблица 2. Крупнотоннажное производство сукцинимидов в Halides Chemicals Pvt Ltd [8]

Вещество	Производство, т/год	Номер CAS
Бромсукцинимид	300	128-08-5
Хлорсукцинимид	100	128-09-6
Йодсукцинимид	1	516-12-1
Сукцинимид	50	123-56-8

Помимо *Halides Chemicals Pvt Ltd* есть еще множество фармацевтических компаний, например: *Alfa Aesar*, ставшая частью компании *Thermo Fisher Scientific* – ведущий производитель и поставщик химических веществ, металлов и медико-биологических продуктов для научно-исследовательских работ. Они предлагают более 46 000 продуктов с поставкой со склада, от каталожных позиций в количестве граммов до полупромышленных объемов. Глубокий анализ зарубежных сайтов выявил, что особо следует отметить *Sigma-Aldrich* – компанию по производству и продаже особо чистых химических веществ и реагентов, а также *MOLBASE* – одну из крупнейших в мире платформ для химической электронной коммерции (табл. 3).

Таблица 3. Цены имидов на различных коммерческих сайтах

Наименование продукты	Sigma-aldrich [9]	MOLBASE [10]	Alfaesar [11]
Бромсукцинимид (NBS)	13639,85 р/кг	\$37/кг	111 €/кг
Хлорсукцинимид (NCS)	2309 р/100г	\$55/кг	134€/кг
Йодсукцинимид (NIS)	45851 р/100г	\$520/кг	399 €/100г
Сукцинимид	9844,56 р/500г	\$42/кг	114 €/кг
Гидроксисукцинимид (NHS)	8092,4 р/100г	\$82/кг	84,5 €/100г

Выводы

Янтарная кислота является базовым источником синтеза сукцинимида. Получение поверхностно-активных веществ, пластификаторов и иных биологически-активных веществ в рамках настоящего сообщения предполагается производить по традиционным технологиям, так как водород в сукцинимиде (бром в N-бромсукцинимиде) легко заменить на ценные ненасыщенные фрагменты (одну, две и даже три двойные связи), а также функциональные реакционно-способные группы (карбоксыльную, гидроксильную).

Проведенная работа может служить одним из этапов исследования особенностей производства и применения имидов и их производных в отечественной промышленности и являться основой для прогнозирования развития этой широко использованной на западе отрасли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окисление N-бромсукцинимидом [Электронный ресурс] // портал органической химии. URL: <http://www.organic-chemistry.org/chemicals/oxidations/n-bromosuccinimide-nbs.shtm>
2. Сополимеры сукцинимида и фталимида [Электронный ресурс]: статья URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062113000779>
3. Электрофильное ароматическое замещение с помощью NBS [Электронный ресурс]. URL: <http://www.mdpi.com/1420-3049/19/3/3401/htm>
4. *Голодников Г.В.* Практикум по органическому синтезу / Г.В. Голодников, Т.В. Мандельштам. Л.: ИЛУ, 1976. 372 с.
5. Антikonвульсанты [Электронный ресурс]. URL: <https://www.drugs.com/drug-class/succinimide-anticonvulsants.html>
6. Этосуксимид – забытое лекарство [Электронный ресурс]: статья. URL: <http://medportal.ru/mednovosti/main/2011/02/10/suxilep/>
7. Пат. 1317890 СССР/Армения, МПК C07D207/44. Способ получения сукцинимида / Г.М. Шахназарян, Ш.А. Сагателян, Г.Г. Нерсисян, М.Г. Асланян. Опубл. 10.05.1995.
8. Halides Chemicals Pvt Ltd [Электронный ресурс] URL: <http://www.halideschemicals.com/products.html>
9. Sigma-Aldrich [Электронный ресурс]. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/russian-federation.html>
10. MOLBASE [Электронный ресурс]. URL : <http://www.molbase.com/>
11. Alfa Aesar [Электронный ресурс]. URL : <https://www.alfa.com/ru/chemicals/>

УДК 621.892.86

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ВОДОВЫТЕСНЯЮЩЕГО СОСТАВА ДЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ

**Ю.А. Бубякина, Е.А. Петрова, Е.Ю. Горбовская,
В.В. Соловьев**

Научный руководитель - В.В. Соловьев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Разработка способа и технологии получения защитного водовытесняющего состава.

Ключевые слова: защитный водовытесняющий состав, олеиновая кислота, минеральные масла.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING PROTECTIVE WATER-DISPLACING COMPOSITION FOR MACHINE-BUILDING ENTERPRISES

**J.A. Bubyakina, E.A. Petrova, E.Y. Gorbovskaya
V.V. Solovyev**

Scientific Supervisor - V.V. Solovyev, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Development of a method and technology for obtaining protective water-displacing composition.

Keywords: protective water-displacing composition, oleic acid, mineral oils.

Защитные водовытесняющие составы (ЗВВС) используют для межоперационной защиты и хранения металлоизделий на предприятиях машиностроения [1]. Они должны образовывать на поверхностях металлических деталей тонкую, но прочную защитную пленку с высокими деэмульгирующими свойствами [2].

Такие составы, как правило, применяется для предотвращения коррозионных и механических повреждений под действием влаги, грязи, трения. Благодаря хорошей водовытесняющей, проникающей, смазывающей и защитной способности состав также обеспечивает облегчение отвинчивания заржавевших и заклинивших деталей (болтов, гаек, кранов, клапанов, петель, замков, инструментов т.д.) [1].

Помимо этого защитные водовытесняющие составы должны отвечать гигиеническим, экологическим и другим требованиям, обладать комплексом антикоррозионных, моющих, антимикробных и других эксплуатационных свойств [1].

Сегодня в режиме импортозамещения, а также сложной экономической ситуации, за счет введения системы санкций против Российской Федерации, машиностроительные предприятия Ярославля, Тутаева, Рыбинска и других городов остро нуждаются в дешевых и доступных защитных водовытесняющих составах, которые могут заменить импортные образцы на аналогичные или на менее дорогостоящие отечественные консерванты.

В этой связи разработка дешевых и доступных защитных водовытесняющих составов, которые удовлетворяли бы технологическим, экологическим и иным требованиям, представляет в современной химической технологии одну из важнейших задач стоящих перед машиностроительной отраслью.

Важно подчеркнуть, что концентрат защитных водовытесняющих составов предлагаемый в настоящей работе полностью базируется на использовании отечественных материалов. Это позволяет разработчикам легко и быстро варьировать при необходимости композицию и технологию производства концентрата для изменения его функциональных свойств, замены отдельных сырьевых компонентов на более дешевые и доступные и т.п.

На начальном этапе исследования было установлено, что для производства качественных защитных водовытесняющих составов с определенным набором параметров необходим тщательный контроль за дозировкой и качеством смешения компонентов. Поэтому основной особенностью при разработке технологии получения защитных водовытесняющих составов являлся тот факт, что этот процесс требует не столько дорогого и сложного оборудования, сколько высокого качества компонентов. Все дальнейшие эксперименты показали, что именно от исходного сырья и зависит качество получаемого продукта.

В связи с тем, что данная работа является первой в этом направлении исследований, проводимых на кафедре ХТОВ, то в качестве базовых растворителей было предложено использовать традиционные химические продукты, которые повсеместно применяются на предприятиях машиностроения для консервации промежуточных и конечных комплектующих моторов или двигателей, а именно – керосиновые и соляровые дистилляты первичной перегонки нефти и вакуумный газойль [3].

Предлагаемая технология в настоящей работе представлена лишь в качестве примеров наилучшего варианта, который был получен авторами исследования для создания базовой рецептуры и технологии создания

защитных водовытесняющих составов на основе следующих органических растворителей (керосин, дизельное топливо, вакуумный газойль). Но даже при удачном выборе состава ЗВВС ее эффективность во многом зависит от правильного приготовления композиций с использованием биоцидов, поверхностно-активных веществ, эмульгаторов, диспергаторов, растворителей, способа их отчистки и смешения, а также дальнейшего качественного контроля.

Экспериментальная часть. Сырье и материалы.

Для приготовления ЗВВС и синтеза отдельных компонентов в работе были использованы ниже перечисленные химические вещества, часть из которых предварительно очищалась по стандартным методикам [4-6].

Гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазин (CAS 108-74-7) (Триасорб М) с содержанием основного вещества не менее 90,0 % мас. Продукт перед использованием подогревался до температуры 120-130 °С, для удаления избыточного аммиака. Предназначен для применения в качестве биоцидной добавки для смазочно-охлаждающих жидкостей. Формула $C_6H_{15}N_3$.

Смесь полиоксиэтилированных эфиров моноэтаноламидов жирных кислот кокосового масла фракции C₇-C₁₇ (CAS 26635-75-6) (Синтамид 5К) с содержанием основного вещества не менее 90,0 % мас. Предназначена для применения в различных отраслях хозяйственной деятельности в качестве поверхностно-активного вещества и компонента моющих смесей.

Диэтаноамин (CAS 111-42-2) с содержанием основного вещества не менее 95,0 % мас. Продукт перед использованием перегонялся под вакуумом. Применяется в технике в качестве эмульгатора и поверхностно-активного вещества.

Борная кислота техническая (CAS 1004335-3) с содержанием основного вещества не менее 96,5 % мас. Использовалась без дополнительной очистки. Формула H_3BO_3 .

Ди-(алкилполиэтиленгликолевый) эфир фосфорной кислоты («Оксифос») с содержанием основного вещества не менее 95,0 % мас. Использовался после предварительного нагрева до температуры 120-130°С. В промышленности применяется в качестве наполнителя смачивающего, обезжиривающего и моющего средства с антистатическим эффектом, а также в качестве антиадгезионной добавки. Кроме того, используется в качестве смазочного вещества, а также ингибитора асфальтосмолистых и парафиновых отложений при транспортировке нефти по трубопроводам.

Этоксилат натуральных высших жирных спиртов фракций C₁₂-C₁₄ (2 моля окиси этилена) (CAS 68439-50-9) (Синтанол АЛМ-2) с содержанием основного вещества не менее 93,0 % мас. Продукт перед исполь-

зованием перегонялся под вакуумом. В промышленности применяется в качестве маслорастворимого эмульгатора.

Смесь первичных оксигетилированных синтетических высших жирных спиртов фракции C₁₂-C₁₄, Лаурет-3 (CAS 68439-50-9) (Синтанол АЛМ-3) с содержанием основного вещества не менее 96,0 % мас. Использовалась без дополнительной очистки. Используются в качестве эффективных неионогенных поверхностно-активных веществ в производстве синтетических моющих средств, в изготовлении косметической продукции

Диэтаноамид жирных кислот (кокосового) подсолнечного масла – аналог диэтаноамида жирных кислот кокосового масла (CAS 68603-42-9) (Норамид Б) с содержанием основного вещества не менее 95,0 % мас. Был получен в ходе настоящей работы и использовался без дополнительной очистки. Является неионогенным поверхностно-активным веществом для производства шампуней и моющих средств.

Бутилдигликоль (CAS 112-34-5) с содержанием основного вещества не менее 93,5 % мас. Использовался без дополнительной очистки. Медленноиспаряющийся гидрофильный гликолевый эфир. Формула C₈H₁₈O₃. Применяется в качестве растворителя (бытовая химия, смолы, минеральные масла) и очистителя (от ржавчины и коррозии, поверхностей), а также как компонент дезинфицирующих средств.

Олеиновая кислота (CAS 112-80-1) с содержанием основного вещества не менее 95,5 % мас. Продукт перед использованием перегонялся под вакуумом. Олеиновая кислота и её эфиры применяются для получения лакокрасочных материалов. Сама кислота применяется в качестве эмульгаторов, в частности, в составе смазочно-охлаждающих жидкостей при обработке металлов резанием – хонингованием, протягиванием, развертыванием и пр. В производстве замасливающих средств (для химических волокон). Входит в состав косметических средств.

Неонол Аф 9-12 (CAS 9016-45-9) с содержанием основного вещества не менее 92,8 % мас. Использовался без дополнительной очистки. Является высокоэффективным неионогенным поверхностно-активным веществом. Применяется в составе смазочно-охлаждающих, гидравлических и других технологических жидкостей, в черной металлургии, в качестве активной основы для моющих средств технического назначения.

Химическая часть

Как показал анализ зарубежного и отечественного опыта [1, 2], рецептура защитных водовытесняющих составов в настоящее время нуждается в уточнении, а также в разработке новых технологических образцов. Это связано с тем, что большое внимание во всем мире уделяется вопросам разработки защитных водовытесняющих составов на основе одного из компонентов, к которым относятся алифатические нефтяные углево-

дороды на основе керосина, солярового дистиллята и вакуумного газойля. В предыдущих работах на кафедре ХТОВ были проведены исследования по синтезу борных эфиров на основе борной кислоты и диэтаноламина [1, 2].

Процесс осуществляли в эмалированном реакторе, снабженном электрообогревом (электроплитка), нисходящим холодильником, а также приемником для отбора выделяющейся воды и иных легких продуктов реакции. Во всех случаях расчетное количество диэтаноламина загружалось в реактор и нагревалось до температуры 110-120 °С, для удаления следов воды, которая абсорбируется этаноламином при хранении. После отгонки влаги при температуре не выше 120-130 °С постепенно (мелкими порциями) в реактор добавляется расчетное количество борной кислоты. В ходе этого экзотермического процесса наблюдается интенсивный рост температуры и выделение реакционной воды, которая конденсируется в водяном нисходящем холодильнике и скапливается в приемнике. По количеству выделившейся воды можно судить о степени превращения исходных продуктов реакции. По этой причине электрообогрев реактора выключается, а случае промышленного осуществления процесса эмалированный реактор необходимо охлаждать через рубашку охлаждающим агентом, например - водой. Температуру процесса также можно поддерживать путем дозированной подачи борной кислоты, а по достижению 160-180 °С процесс следует вести до максимально отгона реакционной воды, а затем при дополнительном обогреве (не более 160-180 °С) завершить процесс в течение 1-2 часов. После завершения процесса получения борного эфира диэтаноламина обогрев уменьшают, а в горячую массу вводят расчетное количество индустриального масла, например И-20 и растворителя (керосина, солярового или вакуумного дистиллята) продолжая перемешивание до полного растворения обоих компонентов и выравнивания температуры процесса, которую далее поддерживают в пределах 50-60 °С.

Далее предварительно подогретые до 50-60 °С промышленные образцы диэтаноамида жирных кислот кокосового масла (покупной образец) или приготовленные образцы (аналогично синтезу борных эфиров диэтаноламина) диэтаноамида подсолнечного масла – вводятся в смесь масла, растворителя и эфира борной кислоты.

Процесс чрезвычайно сложен в технологическом плане, так как смешение все этих компонентов практически во всех случаях приводит к образованию трудно растворимых желеобразных, цепляющихся за мешалку вязких трудно размешивающихся продуктов. Наибольшие сложности возникают при приготовлении смеси в керосине. При использовании соляровой фракции процесс удается контролировать, а при использовании вакуумного газойля желеобразная вязкая смесь растворяется в течение 15-20 минут или более длительного времени.

Повышение температуры этой операции не приводит к существенному улучшению качества растворения. После полного растворения ингредиентов в полученную смесь добавляют расчетное количество алканамида, бутоксидиэтиленгликоля, неолола 9-12, триасорба и др., поддерживая температуру перемешивания в пределах 50-70 °С. Перемешивание осуществляют до полной прозрачности ЗВВС еще 1-2 часа.

После этих операций ЗВВС должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 1.

Таблица 1. Свойства защитного водовытесняющего состава

Наименование показателя	Норма	Метод испытания
1. Внешний вид	Однородная маслянистая прозрачная жидкость янтарного цвета	По ГОСТ 6243 (раздел 1)
2. Запах	Специфический, раздражающий	Органолептически
3. Вязкость кинематическая при 20 °С, сСт, не более	4	По ГОСТ 33
4. Плотность при 20°С, г/см ³ в пределах	0,78-0,85	По ГОСТ 3900
5. Температура вспышки не выше	65 °С	ГОСТ 4333- 2014 (ISO 2592:2000)
6. Стабильность при хранении	Выдерживает	По ГОСТ 6243 (раздел 6) и п. 6.2 ТУ
7. Время высыхания при комнатной температуре	20 мин	
8. Защита от коррозии в соляном тумане	510 ч	ГОСТ Р 9.518-2006
9. Коррозионное воздействие на черные металлы (метод контактных пар)	Выдерживает 240 часов	По ГОСТ 6243 (раздел 2)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манг Т. Смазки. Производство, применение, свойства: Справочник: пер. с англ. / Т. Манг, У. Дрезель; под ред. В.М Школьников. 2-е изд. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 944 с.
2. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием. Справочник / под общ. ред. С. Г. Энтелиса, Э. М. Берлинера. 2-е изд. М.: Машиностроение, 1995. 352 с.
3. Стекольников М.Н. Углеводородные растворители. Свойства, производство, применение: Справочное издание. М.: Химия, 1986. 120 с.
4. Препаративная органическая химия: пер. с польск. / под ред. Н.С. Вульфсона. 2-е изд. М.: Химия, 1964. 556 с.
5. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии: пер. с нем. / под ред. Н.Н. Суворова. 3-е изд. М.: Химия, 1968. 944 с.
6. Брауер Г. Руководство по препаративной неорганической химии: пер. с нем. / под ред. Б.М. Беркенгейма. М.: Изд-во иностран. лит-ры, 1956. 898 с.

УДК 621.892.09

РАЗРАБОТКА СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В.Д. Тихомиров, М.С. Красикова, В.В. Соловьев

Научный руководитель - В.В. Соловьев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Разработка способа получения, а также внедрение и последующая организация промышленного производства экологически чистой, безвредной и биоразлагаемой смазочно-охлаждающей жидкости.

Ключевые слова: смазочно-охлаждающая жидкость, олеиновая кислота, минеральные масла.

DEVELOPMENT OF CUTTING FLUID WITH APPLICATION OF COMPONENTS OF PLANT ORIGIN

V.D. Tikhomirov, M.S. Krasikova V.V. Solovyev

Scientific Supervisor - V.V. Solovyev, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Process for the preparation and implementation of and follow-up industrial production of environmentally friendly, harmless and biodegradable cutting fluid.

Keywords: cutting fluid, oleic acid, mineral oils.

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) или охлаждающие эмульсии являются важными компонентами в процессе обработки металлов резанием. Эмульсии препятствуют износу режущих инструментов, снижают температуру металла, в какой-то степени очищают зону резания и значительно повышают качество готовой продукции [1].

Кроме того, СОЖи должны обладать еще антикоррозийными и антибактериальными свойствами. Использование СОЖ обеспечивает высокую производительность труда, точность процесса обработки металлов путем уменьшения температуры в зоне резания, тем самым не допуская теплового расширения металла. Благодаря использованию СОЖ происходит и уменьшение шероховатости изделий [1].

Поэтому главные требования к смазочно-охлаждающим жидкостям СОЖ для металлообработки сводятся к способности состава охлаждать режущие инструменты, снижать технологические параметры обработки (силовые и т.д.), предотвращать преждевременный износ различных деталей станков, обеспечивать высокое качество обрабатываемых поверхностей [1].

На первом этапе исследований ошибочно считалось, что для таких целей вполне подойдет СОЖ, изготовленная из самых доступных и дешёвых компонентов, с минимальным количеством присадок. Однако при таком подходе возникает ряд проблем связанных с экологией, пожаробезопасностью, утилизацией и что самое главное качеством СОЖ, которые могут быть названы только «эмульсолами». Также «дешевые» СОЖи несут опасность и для здоровья рабочих, чаще всего неблагоприятно воздействуя на кожу, слизистые оболочки, легкие и другие органы человека.

В предыдущей работе были представлены результаты исследований по разработке состава для изготовления простых и дешевых эмульсолов – аналогов смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) с некоторыми компонентами, улучшающими её биоразлагаемость (табл. 1). Предлагаемый к реализации в настоящей работе концентрат СОЖ, по сравнению с предыдущими образцами обладает умеренным содержанием минеральных масел, более богатым составом противозадирных, противопенных, антибактериальных и других присадок, часть из которых были изготовлены авторами статьи по предлагаемой в работе технологии, что значительно удешевляет стоимость такой СОЖ [2].

Таблица 1. Углеводородный состав опытного эмульсола предыдущей работы

В килограммах

Компоненты				
Минеральное масло И-20	Метиловый эфир таллового масла	Олеиновая кислота	Жирные кислоты таллового масла	Триэтанолламин
8,1-8,2	0,9-1,0	0,7-0,8	0,4-0,5	0,6-0,7

Из данного концентрата получали 3-10 % эмульсию, которую затем использовали в качестве СОЖ. Но из-за простоты состава и высокой стоимости некоторых компонентов (эфир таллового масла, ЖКТМ) эта рецептура нуждается в доработке.

В предлагаемой работе будет рассмотрено создание рецептур «недорогих» СОЖ из компонентов, которые были приобретены, а также самостоятельно изготовлены авторами настоящего исследования и рекомендованы к проверке на предприятиях группы ГАЗ (Тутаевский моторный завод, Ярославский ЯМЗ, Ярославский завод дизельной аппаратуры).

К основным компонентам СОЖ авторы настоящей работы относят:

1. Минеральные масла (предпочтительно гидроочищенные);
2. Диэтаноламид жирных кислот растительного масла, который должен являться моющей присадкой, улучшать биологическую разлагаемость и смазывающую способность СОЖ;
3. Олеиновая кислота, синтетические жирные кислоты (СЖК) или отходы пищевых производств – соапстоки растительных масел, технические жиры;
4. Бораты этаноламинов, которые должны являться ингибиторами коррозии, также они обладают антибактериальными свойствами;
5. Неонолы (оксиэтилированные спирты) являющиеся неионогенными поверхностно-активными веществами.

Используемые присадки:

- 1) Биоцид (антибактериальная) – Триасорб М,
- 2) Пенегаситель – полиметилсилоксан (ПМС).

Экспериментальная часть

Как уже было ранее отмечено, для придания смазочно-охлаждающим жидкостям ряда положительных технологических свойств в рецептуру их приготовления следует в обязательном порядке вводить высокоэффективные компоненты, отвечающие за определенные технологические показатели СОЖ. Однако, в настоящее время, ряд таких компонентов либо не выпускается отечественной промышленностью, либо они имеют слишком высокую стоимость. По этой причине в рамках настоящей работы были разработаны методики получения ряда высокоэффективных компонентов, повышающих противозадирные, противоизносные, антибактериальные, моющие и другие технологические и функциональные свойства СОЖ. В связи с ограничением печатного размера статьи, в ней приведены только две методики получения ряда важных компонентов СОЖ - бората диэтаноламина и диэтаноламида жирных кислот растительного масла, отвечающих за ингибирование коррозии и смазывающую способность соответственно.

1. Методика получения бората диэтаноламина.

В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и насадкой Дина-Старка, загружают 2 моля (210 г) диэтаноламина. После нагревания диэтаноламина до 100-110 °С в колбу вводят 62 г (1 моль) борной кислоты и проводят реакцию конденсации при температуре 160-180 °С до прекращения выделения воды. Бораты этаноламинов представляют собой прозрачные светло-желтые растворы с рН 10-11 и аминным числом 185-195 мг НСІ/г [3].

2. Методика получения диэтаноламида жирных кислот растительного масла.

В трехгорлую колбу загрузили 50 г (0,06 моль) подсолнечного экстракционного масла и 18 мл (0,18 моль) диэтаноламина и нагрели до 100 °С,

добавили катализатор - 0,1 г NaOH. Реакционную смесь медленно нагрели до 150 °С и выдержали при этой температуре в течение 3-х часов [4].

Краткая методика получения высокоэффективного концентрата СОЖ с использованием, покупных и синтезированных компонентов приведена далее. Следует отметить, что она справедлива для синтеза различных СОЖ, в которых могут быть использованы близкие по свойствам и технологическому назначению химические ингредиенты.

Для приготовления 50 г концентрата СОЖ в круглодонную колбу, оснащенную мешалкой и термометром, загружают 7,0 г минерального масла (И-20, отработанного машинного масла, ТС-1, вакуумного масла, широкой масляной фракции). Отдельно берут расчётное количество бората диэтанолamina 15 г, смешивают с 7,5 г олеиновой кислоты и перемешивают в колбе в течение 2–3 часов при температуре 70 °С, получая соли жирных кислот, которые добавляют в масло. Затем вводят 7,5 г диэтанолamида жирных кислот растительного масла, 6 г неонола и 6 г полиметилсилоксана (ПМС). В полученную смесь добавляют 1 г Триасорба М и перемешивают в течение 1 часа при той же температуре.

Реакционную массу анализируют на внешний вид, стабильность при низких температурах и хранении, pH, коррозионную активность.

Химическая часть

С помощью методик изложенных выше был получен опытный образец концентрата СОЖ.

Таблица 2. Опытный образец рецептуры СОЖ

Массовые доли в процентах

Олеиновая кислота	Минеральное масло	Неонол	Триасорб М	Борат ДЭА	ПМС	Диэтаноламид ЖК
15-16	13-14	11-12	1-2	30	11-12	15-16

Такая рецептура дала возможность получить СОЖ светло-желтого цвета с pH 9-10. Контрольный опыт на устойчивость водной эмульсии с массовой долей полученного 3 % СОЖ показал, что она устойчива в течение 48 часов и имеет белый не темнеющий со временем цвет. По результатам анализов, полученная СОЖ отличалась лучшей биоразлагаемостью по сравнению с базовыми образцами «дешевых» эмульсолов.

Результаты научных исследований были переданы организации ЗАО «Компания Ярославские масла и смазки», которая выпустила опытную партию концентрата СОЖ и передала её на испытание в ПАО «Автотизель» (ЯМЗ). Полученная на предприятии мутно-белая эмульсия из концентрата СОЖ отличалась высокой термической и биологической устойчивостью. Она не расслаивалась при повышенных температурах, которые СОЖ приобретала за счет нагрева в ходе лезвийной и абразивной обработки металла, а также не давала отскока в виде масляной плен-

ки за весь период эксплуатации. Антимикробные свойства синтезированной СОЖ определяли по стандартной методике для традиционных масляных смазочно-охлаждающих жидкостей, приготовленных на основе нефтяного индустриального масла И-8 или И-12. Установлено, что исследуемое соединение в концентрации от 1 до 5 % проявляло эффективные антимикробные свойства.

В ходе дальнейших исследований было показано, что добавление в СОЖ сложной антимикробной присадки Триасорб М и бората диэтаноламина способствовало не только достижению высокой биостабильности, но и выполняло функции противоизносной присадки. Такое свойство многофункциональной присадки было оценено при испытании СОЖ на четырехшариковой машине трения ЧШМ. Эффективность оценивали по величине диаметра пятна износа которое составило $D_{\text{изн}} = 0,45$ мм, что свидетельствовало о значительном улучшении смазывающих свойств опытного раствора СОЖ по сравнению с базовым вариантом. Дальнейшая оценка эксплуатационно-технологических свойств показала, что применение предлагаемой для реализации СОЖ при шлифовании образцов блока двигателей, распределительных и коленчатых валов, а также головки блока цилиндров способствовало снижению расхода абразивного инструмента в 1,2 раза и обеспечивало уменьшение шероховатости обработанной поверхности в 1,2-1,3 раза при сохранении достаточно высокой производительности обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием. Справочник / под общ. ред. С. Г. Энтелиса, Э. М. Берлинера. 2-е изд. М.: Машиностроение, 1995. 496 с.
2. *Тихомиров В. Д.* Разработка биоразлагаемых смазочно-охлаждающих жидкостей / В. Д. Тихомиров, М. С. Красикова, В. В. Соловьев // Науч.-техн. и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем: сб. материалов Юбилейной семидесятой всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учеб. заведений с междунар. участием. В. 3 ч. Ч. 1. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. С. 187.
3. Пат. 2370512 РФ, МПК⁷ С 09 К 5/10, С 23 F 11/14. Охлаждающая жидкость / С.М. Гайдар, В.В. Белозубов, В.П. Овчинников. Оpubл. 20.10.2009.
4. *Карпеева И.Э.* Синтез амидов жирных кислот подсолнечного масла / И.Э. Карпеева, А.В. Зорина, Х.С. Шихалиев // Вестн. ВГУ. Сер. «Химия. Биология. Фармация». 2013. № 2. С. 17-20.

ПЛАСТИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

И.М. Волков, В.В. Соловьев, О.Ю. Соловьева

Научный руководитель – В.В. Соловьев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Проведено опробование применения в качестве пластификатора в рецептуре протекторной резиновой смеси для зимних нештупаемых шин ряда продуктов, полученных на основе растительного сырья. На основе анализа вязкоупругих и вулканизационных характеристик смесей осуществлен выбор пластифицирующих агентов для расширенных испытаний.

Ключевые слова: пластификатор, протекторная резиновая смесь, вязкоупругие свойства, вулканизационные характеристики.

PLASTICIZERS BASED ON PLANT PRODUCTS FOR ELASTOMER COMPOSITIONS

I.M. Volkov, V.V. Solovyov, O.Yu. Solovyova

Scientific Supervisor - V.V. Solovyov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Application of a number of products obtained on the basis of plant raw materials as a plasticizer in the formulation of a tread rubber compound for winter non-studded tires has been tested. Selection of plasticizing agents for extended tests was carried out on the basis of the analysis of viscoelastic and vulcanization characteristics of compounds.

Keywords: plasticizer, tread rubber compound, viscoelastic properties, vulcanization characteristics.

Известно [1], что пластификаторы являются ингредиентами, обеспечивающими необходимые пласто-эластические свойства резиновых смесей, а также упруго-гистерезисные и морозостойкие свойства резин.

К пластификаторам предъявляется ряд требований, таких как совместимость с каучуком, по возможности небольшое влияние на поведе-

ние других ингредиентов, химическая и термическая стойкость, малое давление насыщенных паров и небольшая летучесть при температурах переработки и вулканизации, возможно более высокая температура вспышки, экологическая безопасность, доступность и невысокая стоимость [2]. В настоящее время ассортимент пластификаторов, используемых в эластомерных композициях, достаточно широк. Выбор пластификатора определяется условиями эксплуатации композита и требованиями к комплексу его свойств. Так, в протекторных резинах зимних нешипуемых (фрикционных) шин применяются растительные, в частности рапсовое и подсолнечное масла, которые обеспечивают, по сравнению с нефтяными маслами, лучшее сцепление шин на льду и заснеженной дороге [1, с. 141; 3, с. 295].

Данная работа посвящена сравнительной оценке пластифицирующего действия рапсового масла и альтернативных продуктов на основе растительного сырья, перечень которых приведен ниже:

- этиловые эфиры жирных кислот подсолнечного масла (ЭЭЖКПМ), полученные путем переэтерификации технического подсолнечного масла этиловым спиртом; содержание эфира линолевой кислоты 45-50 %; процесс получения данного продукта не сложный, продукт более доступен, чем рапс, так как подсолнечное масло имеется в достатке, а этиловый спирт не токсичен по сравнению с метиловым;

- метиловые эфиры подсолнечного и таллового масла (МЭП и ТМ); содержание эфиров 90-95 %; это чисто метиловые эфиры жирных кислот растительных масел; для удешевления конечного продукта дорогие эфиры подсолнечного смешивали с дешевыми эфирами таллового масла; при этом эфиры таллового масла получали на основе дешевого лигносодержащего отхода целлюлозно-бумажного комбината, хранящегося в прудах-накопителях;

- олеиновая кислота (ОК), очищенная, полученная из продуктов димеризации сырого таллового масла димеров; по стоимости она примерно в 2 раза дешевле по сравнению с заводским образцом ОК;

- жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ, их содержание - 90-95 %), являющиеся заводскими продуктами;

- отработанные соапстоки растительных масел (соапстоки РМ), являющиеся отходами масложирового производства; в их составе присутствуют как триглицериды – эфиры жирных кислот глицерина, так и жирные кислоты C_{18} ; имеют низкую стоимость;

- листовое талловое масло (масло ЛТМ), представляющее собой смесь масла с высоким содержанием неомыляемых веществ; это самый дешевый промышленный образец товарного таллового масла, который производится из листовых пород древесины, содержит в своем составе природные эфиры низкомолекулярных кислот и неомыляемые вещества

растительного происхождения; по технологии, разработанной в ЯГТУ, состав этого образца можно регулировать.

Характеристика продуктов представлена в табл. 1. Отличительными особенностями опытных образцов по сравнению с рапсовым маслом являются меньшая молярная масса входящих в них углеводов и более высокие значения кислотного числа. В любом случае результат влияния испытываемых продуктов на свойства эластомерных композиций будет определяться комплексом факторов, основными из которых являются сродство пластификатора с каучуковой матрицей и наполнителями, его молярная масса, тип и содержание реакционноспособных групп в молекулах углеводов, входящих в состав пластифицирующего агента.

Таблица 1. Характеристика продуктов, опробованных в качестве пластифицирующих агентов, взамен рапсового масла

Показатель	Тип пластификатора						
	Рапсовое масло	ЭЖКПМ	МЭП и ТМ	ОК	ЖКТМ	Соапсток РМ	Масло ЛТМ
Молярная масса, г/моль	~882	~300	~302	~282	~280	~592	~298
Температура застывания, °С	Минус 23	Минус 20	Минус 25	12	Минус 35	Минус 10	Минус 15
Плотность при 20 °С, кг/м ³	922	927	932	929	928	925	924
Кислотное число, мг КОН/г	1,9	2,3	3,5	193,0	187	12,0	92
Иодное число, не более гI ₂ /100 г	124	132	145	104	155	115	121
Температура вспышки, °С	220	221	216	226	207	220	222
Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более	1,8	1,6	2,5	2,5	3,0	1,5	24,0
Массовая доля жирных кислот в безводном продукте, %, не менее	97,2	97,3	96,5	97,4	96,4	97,1	75,1
Массовая доля воды, %	следы	следы	следы	следы	следы	1,0	2,0

Перечисленные продукты вводили в резиновую смесь протекторного типа на основе комбинации 1,4-*цис*-изопренового и 1,4-*цис*-бутадиенового каучуков взамен рапсового масла в том же массовом количестве. В качестве наполнителей в резиновой смеси использовалась комбинация активного печного техуглерода и кремнекислоты.

Согласно результатам испытания на виброреометре RPA-2000 при 100 °С и частоте деформации 0,1 Гц (рис. 1, *а*), опытные пластифицирующие агенты в зависимости от состава по-разному влияют на вязкоупругие свойства резиновых смесей. Так, продукты олеиновая кислота, ЖКТМ, масло ЛТМ заметно улучшают распределение наполнителей, прежде всего, за счет снижения склонности частиц кремнекислотного наполнителя к флокуляции. Об этом можно судить по уменьшению эффекта Пейна в резиновых смесях ($G'_{5,02} - G'_{100}$), оцениваемого по разнице между значениями модуля накопления G' при малой (5,02 %) и большой (100 %) амплитудах деформации и вязкости по Муни. В присутствии соапстока РМ, наоборот, однородность распределения наполнителей уменьшается, следствием чего является резкое увеличение эффекта Пейна и вязкости смеси. Резиновые смеси с продуктами ЭЭЖКПМ и МЭПМ по этим показателям приближаются к эталону, содержащему в качестве пластификатора рапсовое масло.

Вулканизационные характеристики определялись на виброреометре MDR-2000 при температуре 155 °С в течение 60 мин. Как видно из рис. 1, *б, в*, все опытные продукты в той или иной мере способствуют сокращению индукционного периода t_{S1} и времени до достижения технологического оптимума вулканизации t_{90} . Следует отметить, что t_{S1} и время начала подвулканизации смесей t_5 в зависимости от типа пластификатора меняются симбатно. Значительно уменьшаются t_5 и t_{S1} в присутствии олеиновой кислоты, ЖКТМ и, особенно, соапстока РМ. То есть резиновые смеси, содержащие эти продукты, наиболее подвержены преждевременной вулканизации.

Показатель t_{90} уменьшается за счет увеличения скорости сшивания. На рис. 1, *г* приведена зависимость максимума скорости изменения крутящего момента R_h , отражающей скорость сшивания каучука, от времени испытания. Можно видеть, что чем выше R_h , тем меньше t_{90} .

С учетом полученных данных о вязкоупругих и вулканизационных характеристиках смесей для расширенных испытаний с определением физико-механических показателей вулканизатов следует рекомендовать этиловые эфиры жирных кислот подсолнечного масла, метиловые эфиры подсолнечного и таллового масла, а также листовое талловое масло. Поскольку перечисленные пластифицирующие агенты оказывают влияние на кинетику вулканизации, необходимо в каждом отдельном случае осуществлять выбор режима этого процесса, обеспечивающего наилучшее сочетание приоритетных свойств эластомерного композита.

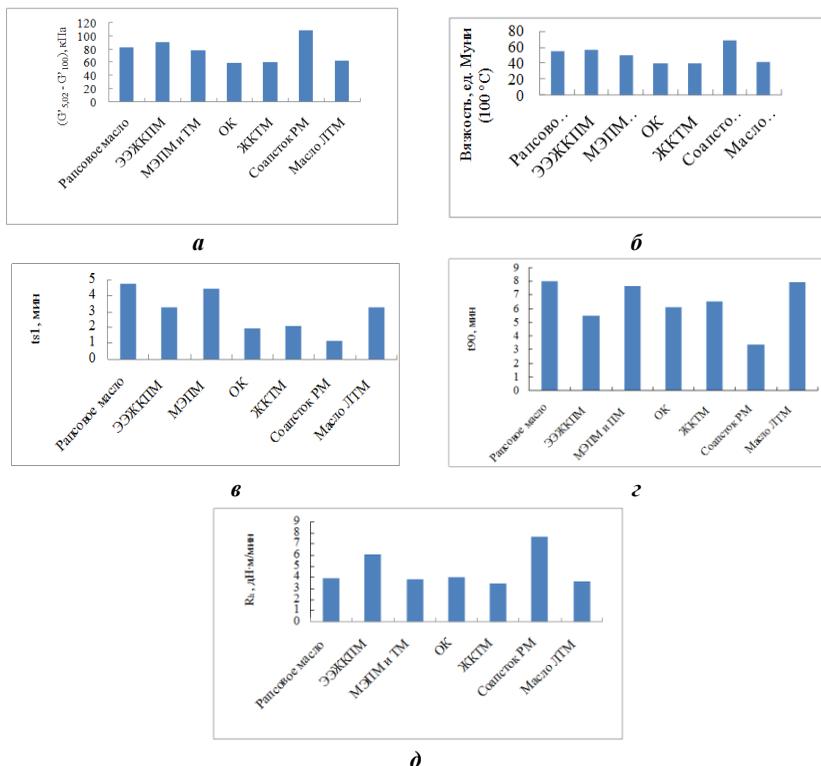


Рис. 1. Влияние типа пластифицирующего агента на вязкоупругие и вулканизационные характеристики протекторной резиновой смеси

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кострыкина Г.И.* Материаловедение в производстве ЦМК шин: учебное пособие / Г.И. Кострыкина, О.Ю. Соловьева. Ярославль: ЯГТУ, 2015. 216 с.
2. *Корнев А.Е.* Технология эластомерных материалов: Учебник для вузов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Швердяев. М.: НППА «Исток», 2009. 504 с.
3. *Пичугин А.М.* Материаловедческие аспекты создания шинных резин / А.М. Пичугин. М.: ООО «Науч.-техн. центр «НИИШП», 2008. 383 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА

М.К. Анкуда, М.И. Кузьменков, Н.М. Шалухо, Н.Г. Короб

Научный руководитель – М. И. Кузьменков, д-р техн. наук,
профессор

Белорусский государственный технологический университет

Показана интенсифицирующая способность вводимых минерализаторов и обоснована их оптимальная дозировка. Сделан вывод о перспективности и целесообразности использования шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод», представляющий собой смесь сульфатов, фосфатов и фторидов кальция в качестве интенсификатора процесса обжига портландцементного клинкера.

Ключевые слова: *портландцемент, клинкер, обжиг, интенсификация обжига, минерализатор.*

APPLICATION OF TECHNOGENIC SALT SLUDGES IN THE PRODUCTION OF CEMENT

M.K. Ankuda, M.I. Kuzmenkov, N.M. Shalukho, N.G. Korob

Scientific Supervisor – M.I. Kuzmenkov, Doctor of Technical
Sciences, Sciences Professor

Belarusian State Technological University

Shown the intensifying ability of the introduced mineralizers and their optimal dosage. The conclusion is made about the prospects and expediency of using the sludge neutralization station of JSC "Gomel Chemical Plant", which is a mixture of sulfates, phosphates and fluorides of calcium as an intensifier of the process of burning portland cement clinker.

Keywords: *Portland cement, clinker, roasting, intensification of roasting, mineralizer.*

ОАО «Гомельский химический завод» является одним из крупнейших предприятий в стране, выпускающим фосфорные минеральные удобрения. В результате его производственной деятельности образуются многотоннажные промышленные отходы, в числе которых фосфогипс,

шлам станции нейтрализации кислых стоков, кремнегель, что создает серьезную экологическую нагрузку в регионе. Проблема утилизации указанных отходов в настоящее время не решена, и на их складирование и хранение предприятие затрачивает порядка 100 тыс. долл. США ежегодно.

Наиболее опасным с экологической точки зрения можно считать шлам станции нейтрализации ввиду высокого содержания в нем фторидов и кремнефторидов ряда металлов. Он образуется при нейтрализации известковым молоком кислых стоков из сернокислотных цехов (СКЦ), цехов производства фосфорной кислоты (ЦФК) и цеха фторсолей (ЦФС). Накопление указанного шлама на сегодняшний день составляет более 100 тыс. тонн.

По результатам химического анализа шлам имеет следующий состав, мас. %: CaO – 43,8–46,4; F⁻ – 12,3–16,4; SO₃ – 1,8–2,4; P₂O₅ – 5,3–8,2; влажность – в пределах 60–63 % мас. Из литературных данных известна высокая эффективность действия фторидов и фосфатов кальция в качестве интенсификаторов обжига цементного клинкера, что позволяет сделать вывод об эффективности использования данного отхода в качестве минерализатора [1–3].

На кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета проводятся исследования по изучению эффективности использования шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» в качестве минерализатора при обжиге цементного клинкера.

В работе использовали сырьевую муку следующего состава, % мас.: CaO – 43,1; SiO₂ – 14,5; Al₂O₃ – 3,2; Fe₂O₃ – 2,9; MgO – 1; K₂O – 0,7; SO₃ – 0,4; Na₂O – 0,2; ППП – 34. В качестве минерализаторов использовали отдельно отфильтрованные шламы: шлам цеха фосфорной кислоты (ЦФК), шлам цеха серной кислоты (СКЦ), шлам цеха фтористых солей (ЦФС).

С целью исключения влияния примесей готовили сырьевую смесь различного состава из реактивных компонентов, которую обжигали в электрической печи в температурном интервале 1300–1440 °С. Оценка минерализующего действия проводили по содержанию свободного оксида кальция в обожженном клинкере этилглицератным методом.

Согласно полученным экспериментальным данным, все вышеуказанные шламы обладают значительной минерализующей способностью, при этом наибольшим интенсифицирующим действием обладает шлам ЦФС. По степени эффективности действия минерализаторы можно расположить в следующем порядке: ЦФС > СКЦ > ЦФК.

Так же установлено, что действие минерализатора, представляющего собой смесь вышеуказанных трех видов шламов, оказалось более

эффективнее, чем самый эффективный шлак нейтрализации кислых стоков из цеха фторсолей. По-видимому, это связано с образованием целого ряда солевых низкоплавких эвтектик. Эти данные согласуются с ранее выполненной работой по изучению влияния модифицирующих добавок (CaF_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , MgO) на твердофазовое взаимодействие в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [4].

Проведенные исследования показали, что использование шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» для интенсификации процесса обжига портландцементного клинкера в количестве 0,5–1,5 % мас. является перспективным и целесообразным. Снижение температуры обжига портландцементного клинкера на 100–150 °С положительно скажется на работе вращающихся печей в целом и уменьшит тепловые затраты на производство клинкера. Снижение влажности шлама с 60–63 % до 3–5 % путем замены, используемых в настоящее время барабанных вакуумных фильтров на непрерывно работающие центрифуги может сделать шлак пригодным к транспортировке на цементные заводы Республики Беларусь. Кроме того утилизация шлама станции нейтрализации не только снизит финансовую нагрузку на ОАО «Гомельский химический завод», но и улучшит экологическую обстановку в Гомельском регионе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуань Ц. Влияние фосфора на образование портландцементного клинкера с высоким содержанием алита / Ц. Гуань, Я. Чень // Цемент и его применение. 2011. № 1. С. 144–149.
2. Куликов Б. П. Получение клинкера с использованием минерализатора на основе фторсодержащих отходов / Б.П. Куликов, М.Д. Николаев // Цемент и его применение. 2010. № 2. С. 102–105.
3. Черкасов А. В. Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающейся печи / А.В. Черкасов, С.А. Перескок // Цемент и его применение. 2014. № 7. С. 24–25.
4. Проявление метастабильного парагенезиса при твердофазовом взаимодействии в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / А.В. Сушкевич, М.И. Кузьменков, Н.М. Шалухо, Т.Н. Манак // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. 2012. № 3. С. 51–56.

УДК 666.295.4

БЛЕСТЯЩИЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Ю.И. Баравскис, И.А. Левицкий

Научный руководитель – И.А. Левицкий, д-р техн. наук,
профессор

Белорусский государственный технологический университет

Разработаны составы для получения прозрачных глазурных покрытий для керамогранита. Установлены особенности структуро- и фазообразования синтезированных глазури. Выявлена взаимосвязь между химико-минералогическим составом глазурной композиции, их структурой и физико-химическими свойствами.

***Ключевые слова:** прозрачная глазурь, керамогранит, блеск, микротвердость, анортит.*

SHINY SEMI-FRITT GLAZES FOR PORCELAIN FLOOR TILES

YU.I. Baravskis, I.A. Levitskii

Scientific Supervisor – I.A. Levitskii, Doctor of Technical Sciences
Professor

Belarusian State Technological University

Compositions of transparent glazes for porcelain floor tiles were developed. The features of structure and phase formation of synthesized glazes were investigated. The correlation between the chemical, mineralogical composition, the structure and physicochemical properties of the glaze was revealed.

***Keywords:** transparent glaze, porcelain floor tile, luster, microhardness, structure, anorthite.*

Синтез глазурных покрытий для декорирования керамогранита остается актуальной задачей керамического производства, так как они занимают значительный объем в общем выпуске строительных материалов. Кроме того, глазурь предохраняет плитки от загрязнения, повышает химическую стойкость, термическую прочность и сопротивление истирающему воздействию, а также придает высокие декоративно-эстетические

свойства. Необходимо также отметить, что разработанные ранее составы глазурных покрытий отличаются низкими показателями блеска и декоративностью.

Целью исследования является получение прозрачных глазурных покрытий для керамогранита, обладающих требуемыми физико-химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками; а также выявление взаимосвязи структурных особенностей получаемых глазурей и их физико-химических свойств от химического состава сырьевой композиции.

Сырьевая композиция для получения прозрачных глазурей включала, %¹: фритту 2/154 (производственный состав, применяющийся на ОАО «Керамин», г. Минск, Республика Беларусь) в количестве 36–45, полевой шпат – 28–36, доломитовую муку – 1–9 при постоянном содержании каолина, глинозема, огнеупорной глины и кварцевого песка, суммарное количество которых составляло 25 %.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0063 в количестве 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью 30–40 % наносилась на полуфабрикат керамогранита, декорированный с помощью принтерной установки.

Заглазурованные опытными составами образцы подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMP-2550 (Италия) при температуре (1200±5) °С в течение (45±5) мин в производственных условиях ОАО «Керамин», поскольку в лабораторных условиях воспроизвести требуемый температурно-временной режим термообработки является проблематичным.

Исследование включало определение блеска покрытий на фотоэлектронном блескомере ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона фиолетового стекла. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С, микротвердость – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Рентгенофазовый анализ проводился на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

Визуальная оценка показала, что в изученной системе сырьевых материалов формируются качественные прозрачные блестящие покрытия. Значения физико-химических свойств глазурей измерялись в соот-

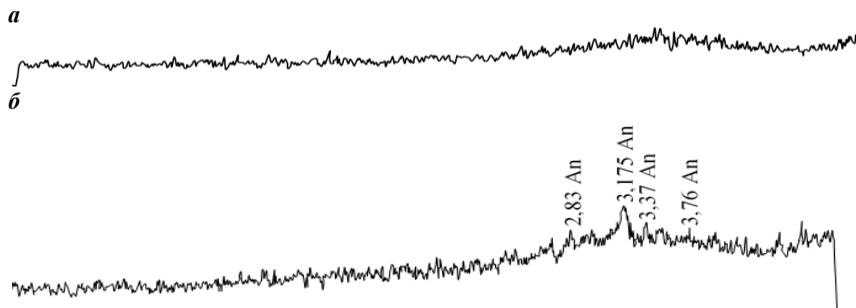
¹ Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание

ветствие с ГОСТ 27180-2001.

Физико-химические свойства синтезированных глазурей:

Цвет покрытий.....	прозрачный
Фактура поверхности.....	блестящая
Блеск.....	53–69 %
Микротвердость.....	5200–6200 МПа
Твердость по шкале Мооса ...	5–6
ТКЛР.....	$(58,2–67,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
Термическая стойкость.....	150 °С
Химическая устойчивость.....	все глазурные покрытия оказались стойкими к раствору № 3
Износостойкость.....	2 степень

С помощью рентгенофазового анализа выявлено, что практически все глазури являются рентгеноаморфными. Однако при увеличении содержания доломитовой муки в составе глазурной композиции наблюдается появление кристаллов анортита (рис. 1). Следует отметить, что данная кристаллическая фаза не вызывает глушение разработанных покрытий благодаря коэффициенту преломления 1,570–1,588, близкому к соответствующему показателю стекловидной фазы. По нашему мнению, присутствие анортита обеспечивает более высокую степень износостойкости синтезированных глазурей, по сравнению с производственными.



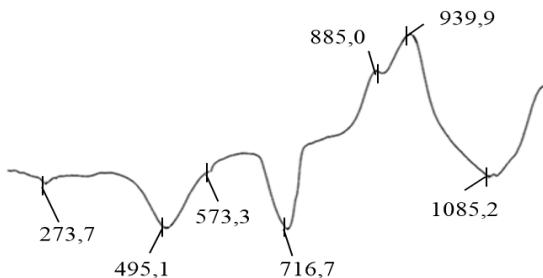
Межплоскостные расстояния приведены в нм
An – анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

Рис. 1. Дифрактограмма глазурных покрытий, содержащих доломитовую муку в количестве, %:
a – 1,0; *б* – 9,0

В ходе проведенных комплексных исследований в качестве оптимальной выбрана глазурь, включающая сырьевые материалы при следующем соотношении, %: фритта 2/154 – 43, полевой шпат – 29, доломитовая мука – 3 при постоянном содержании каолина, глинозема, огнеупорной глины и кварцевого песка, суммарное количество которых со-

ставляло 25 %. Покрытие оптимального состава обладает следующими физико-химическими свойствами: блеск составляет 65 %, твердость по шкале Мооса – 5, температурный коэффициент линейного расширения – $60,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, микротвердость – 5720 МПа, степень износостойкости – 2.

Как видно из рис. 2, на кривой ДСК оптимального состава отмечаются два эндоэффекта с минимумами при 273,7 и 495,1 °С, обусловленные удалением сорбированной и химически связанной влаги из глинистых материалов соответственно.



Температура приведена в °С

Рис. 2. Кривая ДСК глазури оптимального состава

Эндотермический эффект при 573,3 °С связан с модификационным переходом β -кварца в α -кварц. В интервале температур 710–890 °С отмечаются эндоэффекты, обусловленные разложением карбонатов магния и кальция, входящих в состав доломитовой муки.

Экзотермический эффект при температуре 939,9 °С объясняется протеканием кристаллизационных процессов.

Анализ также показал наличие эндотермического эффекта при температуре 1085,2 °С, который связан с плавлением составляющих шихты.

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» показали возможность использования разработанных покрытий в условиях промышленного производства по существующей технологии приготовления и нанесения глазури.

ТВЕРДОФАЗОВЫЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ

Н.Н. Блинова, Н.М. Шалухо, А.В. Сушкевич, Д.М. Кузьменков

Научный руководитель – Н.М. Шалухо, канд. техн. наук,
старший преподаватель

Белорусский государственный технологический университет

Рассматривается получение низко модульного жидкого стекла с меньшими экономическими затратами. Приводятся результаты исследований по влиянию водотвердого отношения на основные свойства жидкого стекла – плотность, силикатный модуль.

Ключевые слова: силикатный модуль, жидкое стекло, твердофазовый синтез, силикат натрия.

SOLID-PHASE SYNTHESIS OF SILICATES OF SODIUM

N.N. Blinova, N.M. Shalukho, A.V. Sushkevich, D.M. Kuzmenkov

Scientific Supervisor – N.M. Shalukho, Candidate of Technical
Science, Senior Lecturer

Belarusian State Technological University

The preparation of a low-modulus liquid glass with lower economic costs is considered. The results of investigations on the effect of the water-hard ratio on the main properties of liquid glass-density, silicate modulus, are presented.

Keywords: silicate module, liquid glass, solid-phase synthesis, sodium silicate.

Производство силиката натрия является весьма перспективным и уже осуществляется в большинстве стран. Согласно существующим представлениям о природе жидкого стекла, растворы щелочных силикатов с $n < 2$ представляют собой смесь мета- и дисиликата натрия с NaOH, а с $n > 2$ – смесь этих силикатов с коллоидными гидратированными агрегатами, содержащими ионные мицеллы. Поэтому низко модульные щелочные силикаты подвергаются более полному гидролизу и диссоциации, по сравнению с высоко модульными. Гидролиз в этом случае происходит с наибольшей полнотой, большее количество натрия находится в активном состоянии и концентрация ионов OH^- увеличивается. Низко модульное жидкое стекло в отличие от средне- и высоко модульных жидких стекол не склонно к коагуляции в соленасыщенных растворах и не образует осадка на теплопередающих поверхностях, поэтому находит в последнее время

применение в производстве современных теплоизоляционных строительных материалов в качестве связующего. Таким образом, что актуальным является снижение силикатного модуля жидкого стекла.

Целью исследования являлось получение низкомодульного жидкого стекла с силикатным модулем 1 при более низких энергозатратах, по сравнению с трехмодульным. В качестве кремнеземсодержащего компонента использовали кварцевый песок для стекольной промышленности (содержание SiO_2 не менее 96 %), в качестве карбонатного сырья – кальцинированную соду. Смешивали рассчитанное количество компонентов и добавляли воду для придания тесту такой консистенции, чтобы можно было скатать гранулы. Готовые гранулы подвергали обжигу в электрической печи при температурах 800, 850, 880 и 900 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин и выдержке при максимальной температуре в течение 60 мин. Продукты обжига измельчали и подвергали растворению на водяной бане при температуре 85 °C и непрерывном перемешивании в течение 60 мин при В/Т = 3:1.

С целью повышения растворимости спёка варьировали В/Т отношением (табл. 1).

Таблица 1. Результаты растворения спёка

$T, ^\circ\text{C}$	n	Время обжига, мин	В/Т	Время растворения, мин	Результат растворения
800	1	60	1 : 1	60	не растворилось
			1,5 : 1		
			2 : 1		
			2,5 : 1		
			3 : 1		

Результаты растворения спёка, обожженного при $T = 800$ °C в течение 60 мин с $n = 1$ при различном В/Т отношении показали, что не зависимо от В/Т отношения растворения не происходило. Растворения не последовало и при увеличении времени до 90 мин.

При увеличении температуры обжига до 850 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин и выдержке в течение 60 мин получали гранулы достаточной прочности. Полученный спек растворялся не полностью с образованием осадка. Весовым методом было определено, что при одинаковом В/Т отношении при увеличении времени растворения количество не растворившегося осадка уменьшалось.

При увеличении температуры обжига до 880 °C и выдержке в течение 60 и 90 мин, в условиях одинакового времени растворения с непрерывным перемешиванием на водяной бане при $T = 85$ °C и В/Т = 3 : 1 наблюдалось практически полное растворение спёка. Количество осадка определялось весовым методом.

Экспериментально установлено, что при одинаковом силикатном модуле, В/Т отношении и времени растворения, количество не растворившегося осадка уменьшается с увеличением температуры. Полного растворения не происходит за счёт образования стеклофазы, т.е. за счёт образования расплава, который потом конвектируется в стеклообразный продукт, растворимость которого выше, чем кристаллических силикатов Na. Также, хоть минимальное, но наличие осадка, обусловлено за счёт образования кластеров, чему способствует наличие в песке глинистых включений. А присутствие Al_2O_3 и Fe_2O_3 обеспечивают объёмную шивку кремнекислородных цепочек, что повышает их химическую устойчивость. Следовательно, дальнейший обжиг осуществляли при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$, при которой количество осадка будет минимальным.

Для оценки влияния времени обжига сырьевой смеси с $n = 1$ на растворение слёка проводили обжиг при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$, с выдержкой при максимальной температуре 60, 40 и 20 мин. Количество не растворившегося осадка определялось весовым способом, после его фильтрации и высушивания. Результаты опытов приведены на рис. 1.



Рис. 1. Влияние времени выдержки при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ на количество не растворившегося осадка

Исходя из данной зависимости, количество осадка увеличивается при снижении времени выдержки при максимальной температуре.

Установлено, что при снижении времени обжига наблюдается снижение плотности жидкого стекла. Зависимость плотности жидкого стекла от времени выдержки при обжиге представлена на рис. 2.

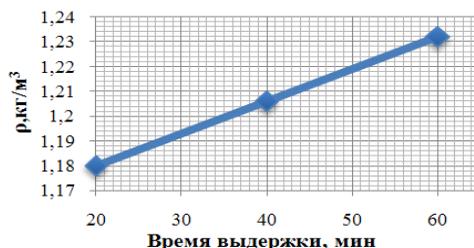


Рис. 2. Зависимость плотности жидкого стекла от времени выдержки при обжиге

Для установления фазового состава слёков, полученных при различных температурах, осуществлялся рентгенофазовый анализ. В продуктах обжига, полученных при $T = 800$ °С присутствовали рефлексы SiO_2 , которые в то же время отсутствовали на рентгенограммах образцов при $T = 850$ °С и $T = 900$ °С. В образцах, полученных при $T = 800$ °С и 850 °С на рентгенограммах присутствуют рефлексы Na_2CO_3 , интенсивность которых уменьшается и уже при температуре 900 °С эти пики отсутствуют. Также, из данных РФА, установлено присутствие фазы $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, интенсивность пиков которой увеличивается с ростом температуры обжигаемых образцов. В образцах, полученных при температурах 850 и 900 °С, регистрировалась фаза $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, интенсивность пиков которой также увеличивалась с ростом температуры. Данные РФА объясняют результаты неполного растворения образцов, полученных при температурах 800 , 850 и 880 °С, из-за присутствия достаточно большого количества SiO_2 и реликтовых соединений, что в свою очередь привело к отсутствию или недостаточному количеству образующихся силикатов натрия, являющихся основными фазами в готовом жидком стекле.

В ходе проведённых исследований подобраны технологические параметры для получения низкомодульного жидкого стекла. Оптимальный состав жидкого стекла ($\rho = 1,23$ кг/м³, $n = 1$) получен при $T = 900$ °С, выдержке в течение 60 мин при данной температуре и растворении слёка с непрерывным перемешиванием на водяной бане в течение 60 мин при $V/T = 3:1$. Плотность полученного жидкого стекла можно регулировать с помощью V/T отношения в зависимости от области дальнейшего его применения. Например, для пропитки деревянных изделий и тканей с целью придания им большей плотности и огнестойкости используется жидкое стекло с меньшей плотностью, а для грунтования бетонных, кирпичных, оштукатуренных деревянных поверхностей, гидроизоляции емкостей и бассейнов – с большей плотностью.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МОЮЩИХ СРЕДСТВ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

А.З. Богуславская, Р.А. Воронцов, Л.С. Ещенко

Научный руководитель - Л.С. Ещенко, д-р техн. наук, профессор

Белорусский государственный технологический университет

Исследован процесс получения нового технического моющего средства (ТМС), содержащего сесквикарбонат натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{NaHCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), фосфат натрия, гидрокарбонат натрия, гидратированный карбонат натрия. Определена моющая способность разработанного ТМС, которая составляет 98,9 % при концентрации моющего раствора 1,5 г/л и температуре 40 °С.

Ключевые слова: техническое моющее средство, физико-технические свойства, состав, солевая композиция, моющая способность.

PREPARATION OF BILDER FOR TECHNICAL DETERGENTS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

A.Z. Boguslavskaya, R.A. Vorontsov, L.S. Yeshchenko

Scientific Supervisor - L.S. Yeshchenko, Doctor of Technical
Sciences, Professor

Belarusian State Technological University

The process of obtaining a new technical detergent containing sodium sesquicarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{NaHCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sodium phosphate, sodium hydrogen carbonate, hydrated sodium carbonate was studied. The detergency of the developed technical detergent is determined, which is 98.9% with a concentration of the washing solution of 1.5 g/l and a temperature of 40 °C.

Keywords: technical detergent, physical and technical properties, composition, salt composition, washing ability

Моющие средства для очистки металлической поверхности с каждым годом приобретают все большее значение в машиностроении, металлургии, химической и нефтехимической отраслях промышленности. Это связано с тем, что стабильная работа оборудования, используемого в дан-

ных отраслях промышленности, достигается за счет качественной очистки поверхности деталей, узлов и агрегатов, составляющих данное оборудование. Для очистки металлической поверхности от различных видов загрязнений применяют технические моющие средства, которые представляют собой многокомпонентные системы, содержащие различные химические соединения. Каждый компонент ТМС выполняет определенную функцию в сложном механизме очистки поверхности металла. Качественный и количественный состав ТМС зависит от многих факторов, главным из которых является вид загрязнения и материала, который подвергается очистке. Компонентами ТМС являются моющие, обезжиривающие, эмульгирующие, диспергирующие, противокоррозионные вещества, растворители, стабилизаторы, противовспениватели, дезодоранты [1]. Имеется ряд патентов [2-3], в которых приводятся составы технических моющих средств, включающие, как правило, щелочные реагенты, комплексообразователи, поверхностно-активные вещества. Очистка металлических поверхностей с использованием известных ТМС осуществляется, в основном, растворами с концентрацией моющего средства 1-3 г/л при температуре 60-80 °С, что требует значительных энергозатрат. Поэтому, особого внимания заслуживают исследования, направленные на разработку составов ТМС для «холодного» обезжиривания металлических поверхностей при температурах 20-40 °С. Исходя из этого, целью данной работы явилась разработка гранулированного технического моющего средства для «холодного» обезжиривания металлических поверхностей. Состав ТМС разрабатывали на основе карбонатсодержащей солевой композиции, полученной в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при варьировании соотношения компонентов, порядка их смешения, температуры.

Установлены соотношения между $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3=1:0,25$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3=3 : 1$ и последовательность их смешения, при которых получают гранулированные, однородные по составу моющие средства технического назначения. Показана роль H_2O , вносимой в реакционную смесь, на образование и формирование структуры сесвикарбоната натрия и на фракционный состав образующейся солевой композиции и моющего средства на ее основе.

Состав полученного ТМС на основе карбонатсодержащей составляющей следующий, % мас. $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{NaHCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O} - 11,9$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O} - 5,2$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O} - 29,6$; $\text{NaHCO}_3 - 0,2$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 3$; $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 40,1$. Массовая доля ПАВ при приготовлении моющего средства составила: синтанола – 1 %, неанола – 2 %, жидкого стекла с модулем $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 - 3-7$ %.

Физико-технические свойства полученного образца ТМС: pH 1 %-ного раствора – 12,43; насыпная плотность – 1,05 г/см³; гигроскопическая

точка – 71,14%; содержание свободной влаги– 9,3% мас.; моющая способность – 98,9%. Содержание сесквикарбоната натрия в составе моющего средства способствует увеличению его гигроскопической точки.

Согласно экспериментальным данным, полученный порошок малогигроскопичен, имеет низкую пыльность и быструю растворимость. Данный моющий состав можно применять для очистки деталей из черных и некоторых цветных металлов.

Показано влияние температуры моющего раствора на обезжиривающую способность разработанного ТМС. С повышением температуры моющего раствора с концентрацией 15 г/л от 20 до 40 °С моющая способность увеличивается с 97,0 до 98,9 %.

Помимо моющей способности не менее важными свойствами технического моющего средства является его коррозионная активность и пенообразование моющего раствора. Разработанное техническое моющее средство не вызывает коррозии металлической поверхности в процессе мойки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тельков А.Ф.* Моющие средства, их использование в машиностроении и регенерации / А.Ф. Тельков, Ю.С. Козлов, О.К. Кузнецов. М.: Машиностроение, 1993. 199 с.
2. Пат. 2259393 РФ, МПК⁷ С 11 D 3/48, С 11 D 3/04. Моющее средство для очистки металлической поверхности: / В.М. Титов, А.В. Воронин, А.А. Шатов, В.А. Краснов, В.Ав. Антипо, А.Ф. Фомина; заявитель ОАО «Сода». № 2003123715/04; заявл. 28.03.2003; опубл. 27.02.2005.
3. Пат. 2155799 РФ, МПК⁷ Ч 11 D 3/75, С 11 D 3/04. Моющая композиция для очистки металлической поверхности: / А.Д. Карасева, В.Г. Дорошенко, М.С. Акимова; заявитель ТОО «Экохиммаш». № 97107712/04; заявл. 18.04.2003; опубл. 10.11.2004.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНОГО РЕАГЕНТА

К.В. Бородина, А.Д. Битук, Л.С. Ещенко

Научный руководитель – Л.С. Ещенко, д-р техн. наук, профессор

Белорусский государственный технологический университет

Изучено влияние порядка смешения реагентов, их концентрации и соотношения на состав образующихся продуктов в системе $\text{FeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--O}_2$. Установлены условия, при которых достигается практически полная конверсия сульфата железа и образование в твердой фазе гидратированных оксидов железа, преимущественно, железа (III), в жидкой – сульфата натрия. Показано, что термообработанные гидратированные оксиды железа при 400–450 °С, имеют структуру гематита, являются высокодисперсными с укрывистостью на уровне 18–20 г/м²

Ключевые слова: гематит, конверсия, железооксидный пигмент.

STUDY OF THE PROCESS AND PRODUCTS OF FERROUS SULFATE $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ CONVERSION IN THE PRESENCE OF ALKALINE REAGENT

K.V. Borodina, A.D. Bituk, L.S. Yeshchenko

Scientific Supervisor – L.S. Yeshchenko, Doctor of Technical
Sciences, Professor

Belarusian State Technological University

This article is devoted to study of influence of reagents mixing order, their concentrations and molar ratio on the composition of compounds obtained in the system $\text{FeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--O}_2$. Necessary conditions for almost complete conversion of iron sulfate (II) were found. It is shown that finely dispersed products which were obtained by heat treatment of hydrated iron oxides at 400–450 °C have hematite structures and hiding property about 18–20 g/m².

Keywords: conversion, hematite, iron oxide pigments.

Основным сырьевым реагентом для получения железооксидных пигментов является железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Известен ряд спосо-

бов его переработки на пигментные гидратированные и безводные оксиды железа [1-3], широко применяемые для различных технических целей. Однако актуальной проблемой по-прежнему остается поиск новых способов получения железоксидных пигментов, направленных на снижение потребления энергии и технологических стадий, охрану окружающей среды.

Целью данной работы явилось исследование процессов и продуктов низкотемпературной термощелочной конверсии сульфата железа (II) в системе $\text{FeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--O}_2$.

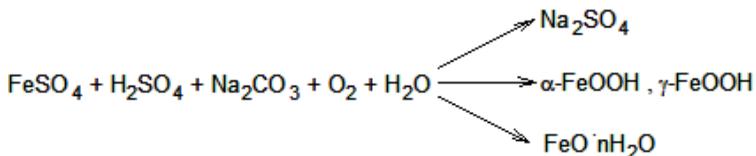
Исходными реагентами явились железный купорос состава, % мас.: FeSO_4 – 47,8; H_2O – 51,0 (из них кристаллизационная – 47,3; свободная – 3,7); H_2SO_4 – 1,2 и карбонат натрия. Синтез проводили при различных соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{SO}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{CO}_3$, содержании воды в исследуемой системе, порядке смешения реагентов и их концентрации, температуре. Для анализа исходных реагентов и полученных продуктов использовали химические и физико-химические методы.

Применение в качестве щелочного реагента кальцинированной соды Na_2CO_3 имеет ряд особенностей, связанных с образованием в продуктах конверсии растворимой соли сульфата натрия. Исследования показали, что при добавлении $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ к раствору Na_2CO_3 , близкому к насыщению, скорость окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} , гидролиза Na_2CO_3 значительно выше, чем при обратном смешении реагентов и механическом смешении реагентов с последующим добавлением воды. Во всех случаях процессы взаимодействия сульфата железа (II) и Na_2CO_3 сопровождаются пенообразованием за счет выделения CO_2 в результате нейтрализации H_2SO_4 и гидролиза Na_2CO_3 . Нагревание реакционной смеси до 70–80 °С значительно интенсифицирует указанные процессы и повышает степень конверсии сульфата железа. Появление кристаллов сульфата натрия после охлаждения и отстаивания суспензии может свидетельствовать о пересыщении жидкой фазы ионами Na^+ и SO_4^{2-} , при стехиометрическом соотношении которых происходит кристаллизация Na_2SO_4 .

Отмечено, что при барботаже воздуха в реакционной смеси и увеличении мольного соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{SO}_4^{2-}$ от 1,0 до 1,11 наблюдается повышение концентрации гидроксид-ионов, образующихся в результате гидролиза карбоната натрия, связывающих протоны H^+ , что обуславливает смещение равновесие гидролиза соли железа в сторону образования малорастворимых соединений железа (II) и (III), а также рост степени окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} .

Показано влияние содержания воды в реакционной массе на степень и скорость конверсии сульфата железа, а также окисления Fe^{2+} и Fe^{3+} . Увеличение мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{CO}_3$ от 0,13 до 0,88 способствует практически полной конверсии сульфата железа и образо-

ванию при температуре 100–120 °С труднорастворимых гидратированных оксидов железа. Содержание сульфат-ионов в твердой фазе после отмычки твердой фазы не превышает 0,1–0,5 % мас.



Исходя из результатов исследования, процесс конверсии железного купороса, с учетом содержания в нем свободной серной кислоты, в интервале температур 70–120 °С можно представить следующей схемой.

Гидратированные оксиды железа являются слабокристаллизованными и не имеют четкого проявления на рентгенограмме. Согласно экспериментальным данным образование и формирование кристаллического моногидрата оксида железа (III), безводного железа (III) происходит на стадии термообработки гидратированных оксидов железа, образующихся при термощелочной конверсии железного купороса в системе $\text{FeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--O}_2$ при температуре 70–120 °С. При 300 °С образуется высокодисперсный пигментный материал темно-желтого цвета, основной фазой которого, согласно данным рентгенофазового анализа является FeOOH. Кристаллическая фаза, идентифицированная как гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), обнаруживается в продуктах, термообработанных при 450–500 °С и характеризующихся коричнево-красным цветом. Укрывистость продуктов, определяющая кроющую способность пигментных материалов, находится на уровне 18,0–21,0 г/м².

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buxbaum G.* Industrial Inorganic Pigments / G. Buxbaum, G. Pfaff. Germany: Wiley-VCH, 2005. 313 p.
2. *Салоников В. А.* Получение высокодисперсного оксида железа (III) низкотемпературным способом: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Минск, 2001. 21 с.
3. *Ещенко Л.С.* Пигмент и способ его получения: пат. ВУ 21408 / Л.С. Ещенко, Л.Ю. Малицкая, Г.М. Жук. Оpubл. 11.07.2017.

МАГИТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

Р.В. Головач, О.А. Сергиевич, Ю.С. Шинелько, Е.М. Дятлова

Научный руководитель – Е.М. Дятлова, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Исследованы основные свойства синтезированных материалов, такие как плотность, пористость, водопоглощение, диэлектрическая проницаемость, магнитные свойства. Изучен фазовый состав и структура синтезированных материалов. Произведен анализ результатов эксперимента и даны рекомендации по использованию разработанной ферромагнитной керамики для компонентов электронной техники.

Ключевые слова: минерализатор, феррит висмута, оксид лантана, оксид церия, оксид кобальта, водопоглощение, диэлектрическая проницаемость.

MAGNETIC CERAMICS BASED ON MODIFIED BISMUTH FERRITE

R.V. Golovach, O.A. Sergievich, Yu.S. Shinelko, E.M. Dyatlova

Scientific Supervisor – E.M. Dyatlova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

The main properties of the synthesized materials such as density, porosity, water absorption, dielectric permittivity, magnetic properties are investigated. The phase composition and structure of synthesized materials were studied. The analysis of experimental results is made and recommendations are given of the use of the developed ferromagnetic ceramics for electronic components.

Keywords: mineralizer, bismuth ferrite, lanthanum oxide, cerium oxide, cobalt oxide, water absorption, dielectric permittivity.

К магнитным материалам относятся железо, кобальт и никель в технически чистом виде и многочисленные сплавы на их основе. Наибольшее распространение получили технически чистое железо, стали и сплавы на основе никеля и железа. Такие материалы называются ферромагнитными, или ферромагнетиками, так как железо является основным магнитным материалом. Согласно представлениям квантовой теории магнетизм обусловлен движением электронов по орбитам вокруг ядра

атома или вращением электрона вокруг своей оси, т. е. спином. Магнитные моменты возникают в системах, в которых имеется нечетное количество электронов и которые образуют нескомпенсированный магнитный момент [1]. Отличительной чертой всех ферромагнитных материалов является их способность намагничиваться в магнитных полях. Обычно говорят, что они намагничиваются во внешнем магнитном поле. Таким полем может быть поле, создаваемое электрическим током, или поле другого магнита. Магнитные свойства материалов оцениваются величинами, называемыми магнитными характеристиками [2].

Целью выполнения работы является разработка составов масс и технологических параметров получения керамических материалов на основе модифицированного феррита висмута.

В качестве исходных сырьевых материалов использовались чистые оксиды: Bi_2O_3 (ГОСТ 10216-75), Fe_2O_3 (ГОСТ 4173-77), La_2O_3 (ГОСТ 2642.7-97), и Ce_2O_3 (ГОСТ 23862.35-79), Co_3O_4 (ГОСТ 4467-79). Химический состав опытных композиций представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав опытных композиций

Номер состава	Содержание оксидов, мас. %				
	Bi_2O_3	Fe_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Co_3O_4
1	74,48	25,52	–	–	–
2	68,56	26,10	5,34	–	–
3	65,50	26,40	8,08	–	–
4	62,38	26,72	10,90	–	–
5	70,34	26,78	–	2,88	–
6	68,10	27,46	–	4,44	–
7	65,76	26,18	–	6,07	–
8	69,52	26,64	–	–	3,98
9	66,90	26,98	–	–	6,10
10	64,20	27,50	–	–	6,56

Опытные образцы без минерализатора, с оксидом лантана и с оксидом церия обжигались при температурах 875, 900, 925 °С, а образцы, в которых в качестве минерализатора использовался Co_3O_4 , поскольку оксид кобальта в отличие от первых двух модификаторов способствует интенсификации процесса спекания, обжигались при более низких температурах 800, 825, 850 °С.

В результате проведенных исследований были получены зависимости основных свойств: кажущейся плотности, пористости, водопоглощения от температуры обжига и количества минерализатора. Кажущаяся плотность увеличивается с ростом температуры обжига и повышением количества минерализатора, а пористость и водопоглощение уменьшаются с изменением этих параметров. Оптимальной является температура

925 °С, при этой температуре происходит более полное спекание и образцы обладают лучшими физико-химическими свойствами.

Исследованы магнитные свойства составов на примере состава 3. Магнитная индукция – векторная величина, являющаяся силовой характеристикой магнитного поля в данной точке пространства. Вектор магнитной индукции направлен всегда так, как сориентирована свободно вращающаяся магнитная стрелка в магнитном поле. Зависимость магнитной индукции от напряженности магнитного поля приведена в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость магнитной индукции от напряженности магнитного поля

H, кА/м	64	61	58	54	50	42	39	34	31	16	0
B, Гс	0	130	215	325	360	540	670	760	920	1050	1400

Графическая зависимость магнитной индукции от напряженности магнитного поля приведена на рис. 1.

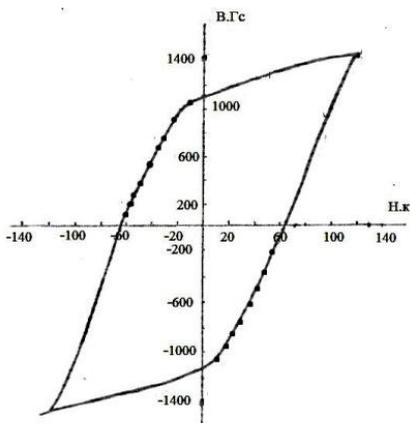


Рис. 1. Зависимость магнитной индукции от напряженности магнитного поля

Как видно из графика, коэрцитивной силе, равной 64 кА/м, соответствует остаточная индукция, равная 1400 э. Такие значения соответствуют магнитомягкой керамике. При значении 1000 Гс остается остаточная индукция после снятия магнитного поля, в предварительно намагниченном образце. При снижении напряженности магнитного поля до нуля намагниченность материала уменьшается до определенной величины остаточной магнитной индукции, для снятия которой необходимо при-

ложить магнитное поле с противоположным направлением силовых линий. Напряженность поля, при которой материал размагничивается, называется коэрцитивной силой [3].

На основе проведенных исследований выбран оптимальный состав, содержащий, % мас.: Vi_2O_3 – 68,56; Fe_2O_3 – 26,11; La_2O_3 – 5,33, при этом использование La_2O_3 (Ce_2O_3) способствует формированию в процессе термообработки структуры, не подверженной обратимым полиморфным превращениям. Материал на основе оптимального состава характеризуется следующими свойствами: водопоглощение – 1,39 %; плотность – 4040 кг/м³; пористость – 5,6 %; водостойкость – 99,15 %, максимальное значение диэлектрической проницаемости – 2210, тангенс угла диэлектрических потерь – 0,034, коэрцитивная сила – 64 кА/м, остаточная индукция – 1400 э. При исследовании структуры и фазового состава установлено что, поверхность образцов зернистая, зерна неправильной формы, поры распределены равномерно и имеют небольшой размер. Фазовый состав опытных образцов представлен кристаллами $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Vi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$, ViFeO_3 .

Таким образом, разработанные керамические сегнетоэлектрические материалы на основе модифицированного феррита висмута могут быть использованы в качестве материалов для изготовления интегрированных исполнительных элементов приборов и устройств автоматики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика : учеб. пособие для втузов. 2-е изд. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
2. Свирская С.Н. Пьезокерамическое материаловедение: учеб. пособие. М.: Стройиздат, 1983. 252 с.
3. Бабич В.М. Технология производства ферритов и радиокерамики: учеб. пособие для втузов. М. : Высшая школа, 1984. 223 с.

ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНО-КАЛИЙНЫХ БЕСХЛОРНЫХ УДОБРЕНИЙ МЕТОДОМ КОМПАКТИРОВАНИЯ

К.В. Гриб, А.К. Дигаленя, Н.А. Новик, А.Ф. Минаковский

Научный руководитель – А.Ф. Минаковский, канд. техн. наук,
доцент

Белорусский государственный технологический университет

Проведены исследования зависимости статической прочности полученных гранул азотно-калийных бесхлорных удобрений от удельного давления прессования, состава композиции, влажности смеси; гигроскопичности разработанных марок комплексных удобрений. Разработана технология процесса.

Ключевые слова: сульфат калия; азотно-калийные бесхлорные удобрения; прочность; влажность; компактирование.

PRODUCTION OF NITROGEN-POTASSIUM CHLORINE FREE FERTILIZERS BY THE COMPACT COMPOUND METHOD

K.V. Grib, A.K. Dihalenyia, N.A. Novik, A.F. Minakouski

Scientific Supervisor – A.F. Minakouski, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

The dependence of the static strength of the obtained granules of nitrogen-potassium chlorine fertilizers on the specific pressing pressure was studied; composition of the fertilizer composition; humidity of the mixture being compressed; the study of hygroscopicity of the developed brands of complex fertilizers.

Keywords: potassium sulphate, nitrogen-potassium chlorine free fertilizer, strength, moisture, compaction.

В Калининградской обл. РФ реализуется проект по освоению Нивенского калийно-магниевого месторождения и организации производства K_2SO_4 проектной мощностью более 1 млн. т год [1]. Производитель намерен стать мировым лидером по производству сульфата калия, что поспособствует снижению цены на данное удобрение, а также расширит потребление его как в качестве самостоятельного бесхлорного удобрения, так и позволит организовать производство крайне востребованных NKS-удобрений. Производство комплексных удобрений можно наладить

по технологии сухого тукосмешения. Для гранулирования порошковых смесей, из всех существующих способов, целесообразным является метод прессования (компактирования), так как данная технология является универсальной, а реализовать ее можно как по месту производства сульфата калия, так и в любых других регионах.

Исходя из этого, целью работы явилась разработка технологии гранулированных смешанных бесхлорных NKS-удобрений на основе сульфата калия методом компактирования. Для достижения поставленной цели определены следующие задачи: исследование зависимости статической прочности получаемых гранул от удельного давления прессования; состава удобрительной композиции; влажности прессуемой смеси; исследование гигроскопичности разработанных марок комплексных удобрений; разработка технологии процесса.

В качестве исходных компонентов были выбраны сульфат калия, полученный из руды Нивенского месторождения, карбамид, сульфат аммония, так как они обладают высоким содержанием питательных элементов и хорошо поддаются прессованию, не требуя при этом ввода связующего вещества.

В процессе эксперимента исходные компоненты измельчали, смешивали при влажности 1 и 2 % и прессовали. После чего прессат дробили и отделяли товарную фракцию 2. Часть влажных гранул с $w = 1\%$ и 2% испытывали на статическую прочность, а другую часть высушивали до постоянной массы, и затем также определяли их прочность.

Результаты исследований зависимости статической прочности NKS-удобрений для различных соотношений «карбамид - сульфат калия» (U + PS) представлены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость статической прочности гранул от удельного давления, состава и влажности композиций U + PS

Состав сухой композиции, % мас.	Влажность смеси, %	Удельное давление, кгс/см ²	Статическая прочность гранул, МПа	
			до сушки	после сушки
U 30 % + PS 70 % (марка 14:0:37)	1	50	2,61	3,59
		100	3,16	4,40
		150	3,43	4,80
	2	150	3,94	5,64
U 40 % + PS 60 % (марка 18:0:32)	1	50	3,13	3,63
		100	3,26	4,77
		150	3,48	5,49
	2	150	4,72	5,93
U 50 % + PS 50 % (марка 23:0:27)	1	50	3,31	4,14
		100	4,02	4,89
		150	4,97	6,18
	2	150	5,28	6,40

На основании анализа данных табл. 1 установлено, что кондиционные гранулы могут быть получены прессованием в широком диапазоне соотношений «карбамид-сульфат калия» при влажности прессуемой смеси 1 % и ниже. При этом в процессе дробления прессат не крошился, что в промышленных условиях обеспечит высокий выход товарной фракции. С увеличением содержания карбамида наблюдается значительное увеличение статической прочности гранул. Предварительное увлажнение исходной смеси с последующей ее подсушкой усиливает этот эффект, что позволяет осуществлять современное оборудование, где может быть установлена заданная температура прессования.

Результаты исследования зависимости гигроскопичности гранул при удельном давлении 50 кгс/см² состава композиций «(NH₂)₂CO-K₂SO₄» приведены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость физико-химических свойств удобрений от состава композиций «(NH₂)₂CO-K₂SO₄»

Соотношение (NH ₂) ₂ CO : K ₂ SO ₄ , %	Удельное давление, кгс/см ²	Физико-химические и механические свойства удобрений	
		Статическая проч- ность гранул, МПа	Гигроскопическая точка, %
30 : 70	50	3,59	26,61
40 : 60		3,63	30,019
50 : 50		4,14	34,015

Присутствие карбамида в композиции способствует формированию однородной поверхности гранулы, что обуславливает малую пористость гранулята. Однако в данном случае усиливается влияние на гигроскопичность присутствие карбамида.

На следующем этапе работы были исследованы зависимости статической прочности гранул от удельного давления, состава и влажности композиции при частичном замещении карбамида на более дешевый азотсодержащий компонент – сульфат аммония.

Результаты исследования зависимости статической прочности гранул от удельного давления, состава и влажности композиции «(NH₂)₂CO + (NH₄)₂SO₄ + K₂SO₄» показали, что гранулы полученные прессованием в диапазоне удельного давления 50 – 150 кгс/см² при влажности прессуемой смеси 1 % имеют статическую прочность в пределах 4,0–9,4 МПа, при влажности 2 % - 3,8–8,5 МПа. При этом в процессе дробления прессат (плитка) не крошилась, что значительно сократило образование мелкой фракции. Значение гигроскопической точки для компактированной композиции «(NH₂)₂CO + (NH₄)₂SO₄ + K₂SO₄» при удельном давлении прессования 50 кгс/см² и влажности 1 % (статическая прочность 4,0 МПа) составило 35,6 %.

Все испытываемые гранулированные удобрения имеют высокую статическую прочность и практически не слеживаются, однако обладают высокой гигроскопичностью. Так, технический сульфат калия, использовавшийся в экспериментах, содержит до 1 % мас. хлоридов магния и кальция, которые и повлияли на высокую гигроскопичность композиций.

При таких значениях гигроскопической точки и влажности образца рекомендуется осуществлять кондиционирование конечного продукта.

На основании проведенных исследований предложен технологический процесс, который состоит из следующих стадий: подготовка исходного сырья; приготовление шихты для гранулирования; гранулирование методом прессования; дробление плитки; классификация; шлифовка гранул во вращающемся барабане; контрольная классификация; товарной фракции; очистка отходящих газов; складирование и отгрузка готовой продукции.

Исследования показали, что предлагаемая технология позволяет получать бесхлорные комплексные удобрения в широком диапазоне соотношений питательных элементов с хорошими прочностными свойствами, а использование современных методов кондиционирования позволяет обеспечить их удовлетворительную гигроскопичность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обзор рынка сульфата калия в России и мире // Объединение независимых экспертов в области минеральных удобрений. М., 2016. 17с.
2. *Кочетков В.Н.* Гранулирование минеральных удобрений. М.: Химия, 1985. 224 с.
3. *Классен П.В.* Основы техники гранулирования / П.В. Классен, И.Г. Гришаев. М.: Химия, 1982. 272 с.

УДК 691.215.1:691.5:661.25

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ГИПСА ИЗ КАРБОНАТНОГО СЫРЬЯ И ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

М.А. Комаров, М.И. Кузьменков, Н.Г. Короб, Д.М. Кузьменков

Научный руководитель – М.И. Кузьменков, д-р техн. наук,
профессор

Белорусский государственный технологический университет

Рассматривается новая технология получения синтетического гипса из отработанной серной кислоты и карбонатного сырья. Для данного синтеза были оптимизированы основные технологические стадии получения синтетического дигидрата сульфата кальция, обеспечивающие необходимый размер сростков кристаллов.

Ключевые слова: гипс, карбонатное сырье, отработанная серная кислота, синтетический гипс, гипсовое вяжущее.

PRODUCTION OF SYNTHETIC GYPSUM FROM CARBONATE RAW MATERIALS AND SPENT SULFURIC ACID

M.A. Komarov, M.I. Kuzmenkov, N.G. Korob, D.M. Kuzmenkov

Scientific Supervisor – M.I. Kuzmenkov, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Belarusian State Technological University

A new technology for obtaining synthetic gypsum from spent sulfuric acid and carbonate raw materials is considered. For this synthesis, the main technological steps for obtaining synthetic calcium sulfate dehydrate were optimized, ensuring the necessary size of the intergrowth of the crystals.

Keywords: gypsum, carbonate raw materials, spent sulfuric acid, synthetic gypsum, gypsum binder

В настоящее время в Республике Беларусь разведано Бриневское месторождение гипса с запасами около 400 млн. тонн, но добыча его не осуществляется, так как здесь гипс залегает на глубине от 170 до 260 м, в связи с этим добыча его затруднительна и экономически затратна. Однако наличие дешевого карбонатного сырья и отработанной серной

кислоты производства огнестойкого волокна «Арселон» на ОАО «СветлогорскХимволокно» дает возможность получения синтетического гипса на их основе.

Синтетический гипс, получаемый взаимодействием меловой суспензии и серной кислоты, относится к гипсу I сорта, так как в нем содержится 95-97 % дигидрата сульфата кальция, это содержание зависит от наличия примесей в используемом мелу.

Промышленное применение такого способа получения синтетического гипса позволит решить проблему с импортируемым в Республику Беларусь природным гипсовым камнем и тем самым увеличит долю гипсовых вяжущих в общем балансе минеральных вяжущих. В настоящее время номенклатура производимых гипсовых вяжущих в СНГ и в Беларуси весьма узкая – строительный гипс около 95%, высокопрочный гипс около 5%, доля ангидритового вяжущего незначительна. В этой связи организация нового производства гипсовых вяжущих в Республике Беларусь является весьма актуальным.

Наиболее перспективным видом гипсовых вяжущих, получаемых из синтетического гипса, является высокопрочный гипс, получаемый методом автоклавирования, что открывает более широкие перспективы с точки зрения его использования как в составе сухих строительных смесей, вместо закупаемых по импорту, так и при производстве гипсокартонных листов и другой строительной продукции.

Свойства гипсового вяжущего в определенной степени зависят от размера и формы исходного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Чем крупнее кристаллы дигидрата сульфата кальция, чем ближе их форма приближается к кубической, тем крупнее кристаллы образующегося α -полугидрата сульфата кальция, меньше водопотребность и, соответственно, выше прочность вяжущего. Кроме того, осадок дигидрата сульфата кальция должен обладать хорошей фильтруемостью, а это свойство также зависит от формы и величины кристаллов продукта. Гипс, получаемый из природного сырья, может обладать непостоянством прочностных показателей, и связано это, в первую очередь, с кристаллохимическими особенностями гипсового камня, обусловленными различной морфологией кристаллов гипса и присутствием в их структуре примесей. Получение синтетического гипса может быть ориентировано на получение кристаллов заданного габитуса, а следовательно, высоких прочностных свойств гипсового вяжущего.

Осаждение дигидрата сульфата кальция проводилось путем смешивания серной кислоты и меловой суспензии в реакторе при постоянном перемешивании. Движущей силой кристаллизации являлось пересыщение в реакционной системе. Полнота реакции осаждения контролировалась по изменению водородного показателя реакционной смеси.

На процесс получения синтетического гипса влияют следующие технологические параметры: порядок сливания реагентов – меловой суспензии и серной кислоты, концентраций этих реагентов, скорости их смешивания и интенсивности перемешивания суспензии, температуры синтеза.

Выполняемые ранее работы по получению гипсовых вяжущих из синтетического дигидрата сульфата кальция показали, что при одинаковой температуре синтеза применение способа сливания компонентов, предусматривающего добавление серной кислоты в меловую суспензию (прямой порядок), наиболее предпочтительно, так как в большинстве случаев приводит к увеличению среднего размера осаждаемых кристаллов дигидрата сульфата кальция и повышает прочностные характеристики вяжущего на его основе. Кроме того, осуществление прямого порядка осаждения упрощает аппаратное оформление технологического процесса. Оптимальная температура синтеза составляет 40-60 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению как среднего размера кристаллов, так и фильтруемости образующейся суспензии синтетического гипса, что так же сказывается на прочностных свойствах гипсового вяжущего.

В результате выполненных экспериментальных исследований были разработаны и оптимизированы технологические параметры переработки отработанной серной кислоты – отхода ОАО «СветлогорскХимволокно» на синтетический гипс и высокопрочное гипсовое вяжущее, которые обеспечивают размер сростков кристаллов не менее 200 мкм.

КЕРАМИЧЕСКИЙ ОБЪЕМНООКРАШЕННЫЙ КИРПИЧ

Г.В. Лазько, И.В. Пищ

Научный руководитель – И.В. Пищ, д-р техн. наук, профессор

Белорусский государственный технологический университет

Разработаны составы светлоокрашенных керамических масс для получения кирпича светлых тонов. Установлены особенности отбеливания керамической массы в зависимости от отношения Fe_2O_3/CaO . При отношении меньше 0,3 цвет обожженного кирпича светло-желтоватый. Выявлена взаимосвязь между составом, температурой обжига и физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: керамическая масса, кирпич, отбеливание, объемное окрашивание.

VOLUME-COLORED CERAMIC BRICK

G. V. Lazko, I. V. Pishch

Scientific Supervisor – I.V. Pishch, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Belarusian State Technological University

The compositions of ceramic masses for the production of light-colored bricks have been developed. Specific features of bleaching of the ceramic mass depending on the Fe_2O_3/CaO ratios are established. With a ratio of less than 0.3, the color of the brick is light yellowish. The relationship between the composition, the temperature of sintering and the physico-chemical properties is revealed.

Keywords: ceramic mass, brick, bleaching, volumetric whitening.

Для объемного окрашивания керамического лицевого кирпича в основном применяют высококонцентрированные руды железа, марганца, а также соли переходных 3d-элементов, керамические пигменты. Учитывая низкосортность белорусских легкоплавких глин, получить объемно окрашенный кирпич не представляется возможным. Для придания кирпичу окрашенной поверхности используют методы ангобирования, глазурирования, пропитки. При этом могут возникать проблемы отбитости на поверхности изделий, что приводит к нарушению цветового покрытия. Решение проблемы лежит в объемном окрашивании керамического кирпича [1].

Принцип технологии объемного окрашивания состоит в регулировании количества оксидов железа (Fe^{3+}) и карбоната кальция (Ca^{2+}) в составах керамических масс и отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$. Изменяя это отношение, можно без красителей получить лицевой кирпич широкой гаммы от светлых до темноокрашенных цветов. Если это отношение меньше 0,3, цвет черепка светлый и светло-желтый. Механизм осветления заключается в образовании $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и уменьшении количества гематита.

Источником CaO является отход водоочистки ТЭЦ – недопал (непрореагировавшие зерна извести), содержащие 86 % CaO. В состав массы вводили также глину легкоплавкую, кварцевый песок, доломит, стеклобой. В табл. 1 приведен шихтовой состав керамической массы.

Таблица 1. Шихтовой состав керамической массы

Номер состава	Компоненты и их содержание, %				
	глина	кварцевый песок	недопал	доломит	стеклобой
1	75	25	–	–	–
2	65,21	21,74	4,35	4,35	4,35
3	64,4	21,37	5,98	4,27	4,27
4	62,5	20,89	8,33	4,17	4,17

Исходные компоненты измельчали, взвешивали, перемешивали и увлажняли до пластической массы (18–20 %). Формовали образцы в виде балочек, сушили при температуре (100 ± 10) °С и обжигали при 950–1000–1050 °С с выдержкой 60 мин. Цвет светло-окрашенный образцов в зависимости от температуры обжига и отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ приведен в табл. 2.

Таблица 2. Цвет светло-окрашенных образцов

№ состава	Температура обжига, °С			$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$
	950	1000	1050	
1	Оранжево-красный	Оранжево-красный	Оранжево-красный	0,49
2	Розовый	Розовый	Светло-розовый	0,27
3	Светло-розовый	Светло-розовый	Светло-розовый	0,23
4	Светло-розовый	Кремовый	Кремовый	0,19

Как видно из табл. 2, цвет изменялся от розового до кремового при повышении температуры и уменьшении отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$.

При приведении эксперимента были определены основные физико-механические свойства полученных образцов. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3. Физико-механические свойства исследуемых образцов

№ состава	$T_{обж.}, ^\circ\text{C}$	$B, \%$	$По, \%$	$P_K, \text{г/см}^3$
1	950	13,9	26,9	1,92
	1000	13,8	26,7	1,93
	1050	13,7	26,5	1,94
2	950	15,2	28,5	1,87
	1000	14,9	28,0	1,8
	1050	14,0	26,6	1,9
3	950	15,6	29,2	1,86
	1000	15,0	28,4	1,88
	1050	14,2	26,9	1,89
4	950	15,8	29,2	1,82
	1000	15,6	29,2	1,87
	1050	14,5	27,2	1,89

При увеличении содержания недопала в составе масс возрастает водопоглощение, пористость, снижается механическая прочность и плотность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яценко Н.Д. Закономерности окрашивания керамики на основе легкоплавких глин / Н.Д. Яценко, В.П. Ротьева // Стекло и керамика, 2006. № 8. С. 20–21.

РАЗРАБОТКА СУЛЬФОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ БЕТОНА

К.А. Логвина, М.И. Кузьменков, А.В. Сушкевич, М.А. Комаров

Научный руководитель – М.И. Кузьменков, д-р техн. наук,
профессор

Белорусский государственный технологический университет

Рассматривается получение комплексной добавки, которая увеличивает прочностные свойства бетона. Приводятся результаты исследований по влиянию сульфокремнеземистой добавки, УНМ (углеродный наноматериал) и аэросила, в количестве 0,1–10 % от массы цемента, на прочность цементного камня.

Ключевые слова: цементный камень, аэросил, микрокремнезем, сульфокремнеземистая добавка, прочность на сжатие

DEVELOPMENT OF SULFOSILICA ADDITIVE FOR CONCRETE

K.A. Logvina, M.I. Kuzmenkov, A.V. Sushkevich, M.A. Komarov

Scientific Supervisor – M.I. Kuzmenkov, Doctor of Technical
Sciences, Professor

Belarusian State Technological University

Consideration is given to the preparation of a complex additive, which will increase the strength properties of concrete. The results of studies on the effect of sulfosilica additive, UNM and aero-force, in the amount of 0.1-10 % by weight of cement, on the strength of cement stone are presented.

Keywords: cement stone, aerosil, microsilica, sulphocresistant additive, compressive strength

В настоящее время в Республике Беларусь большинство химических добавок, которые применяются на предприятиях строительной индустрии, являются импортными, что значительно влияет на стоимость изделий из сборного железобетона. Актуальной задачей является разработка отечественных добавок, которые смогут конкурировать с импортными.

Одной из таких добавок является микрокремнезем, который связывает, образуемый гидроксид кальция в результате реакции гидролиза трехкальциевого силиката тем самым выводя его из зоны реакции и смещая равновесие в сторону продуктов реакции.

Целью данной работы является получение конкурентоспособной добавки, которая будет выводить гидроксид кальция из зоны реакции, тем самым улучшая прочностные свойства бетона.

Проведенный литературный и патентный поиск позволил сделать вывод, что в настоящее время преобладают публикации по применению диоксида кремния (микрокремнезема) и сульфата натрия. Обе эти добавки обеспечивают увеличение темпа набора прочности в марочном возрасте. Однако в литературе не обнаружено сведений, касающихся совместного их введения, что послужило обоснованием необходимости проведения исследований в этом направлении.

Получение сульфокремнеземистой добавки осуществляли путем смешивания в реакторе натриевого жидкого стекла с модулем 2,8 и 2,9 (мольное отношение содержащегося оксида кремния к оксиду натрия) производства ОАО «Домановский ПТК», выпускаемом в соответствии с ГОСТ 13078-81 и технической серной кислоты.

Для оценки эффективности полученной бинарной добавки, использовались применяемые в настоящее время УНМ (углеродный наноматериал) и аэросил.

Была выполнена серия опытов на образцах кубиках (20×20×20 мм), для определения прочности цементного камня от вида добавки в различные сроки твердения (рис. 1).



Рис. 1. Прочность цементного камня в зависимости от вида добавки

Цементно-песчаную смесь готовили с водоцементным отношением 0,4, соотношение песка к цементу составляло 3:1 соответственно, количество вводимой добавки 0,1–10 % от массы цемента.

Как видно из гистограмм, прочность цементного камня значительно увеличивается при добавлении сульфокремнеземистой добавки, также эти результаты сопоставимы с результатами от применения УНМ и эффективнее аэросила.

На рис. 2 показано влияние количества сульфокремнеземистой добавки на прочность цементного камня.

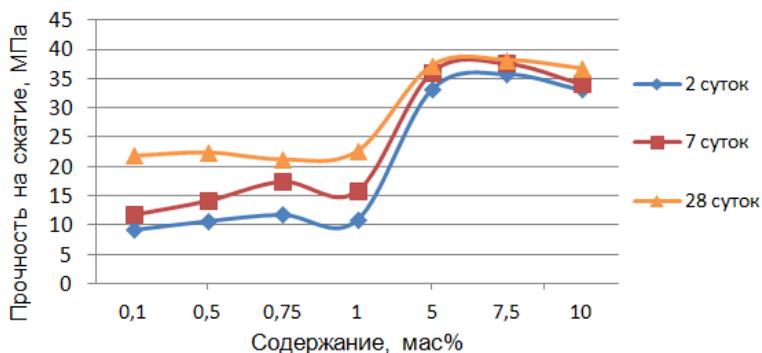


Рис. 2. Влияние содержания сульфокремнеземистой добавки на прочность цементного камня

Из рис. 2 видно, что положительное действие бинарной добавки начинается от 1 до 5 % мас., что приводит к увеличению прочности примерно вдвое. Дальнейшее увеличение дозировки до 10 % мас. практически не оказывает влияния, что дает основание считать 5 % мас. оптимальным содержанием.

Положительные результаты экспериментов свидетельствуют о возможности и целесообразности использования разработанной добавки для увеличения прочности бетона, а следовательно, уменьшения расхода цемента.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ БЕСЩЕЛОЧНЫХ РАДИОЗАЩИТНЫХ СТЕКОЛ

В.В. Маскевич, В.А. Галючок, М.В. Дяденко

Научный руководитель – М.В. Дяденко, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Представлены результаты разработки составов бесщелочных радиозащитных стекол, предназначенных для ослабления воздействия электромагнитного излучения СВЧ-диапазона.

Ключевые слова: радиозащитное стекло, электромагнитное излучение, показатель ослабления, температурный коэффициент линейного расширения, коэффициент стоячей волны.

DEVELOPMENT OF ALKALI-FREE ELECTROMAGNETIC SHIELDING GLASS COMPOSITIONS

V.V. Maskevich, V.A. Galuchok, M.V. Dyadenko

Scientific Supervisor – M.V. Dyadenko, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

Results of development of alkali-free electromagnetic shielding glass compositions to reduce the impact of electromagnetic radiation in the microwave range are presented.

Keywords: electromagnetic shielding glass, electromagnetic radiation, attenuation index, temperature coefficient of linear expansion, standing wave ratio.

Негативное влияние электромагнитного излучения сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона на организм человека обуславливает разработку эффективных средств защиты, в качестве которых выступают вспененные материалы, пеностекло, ячеистый бетон, вспененный гипс и стекло.

Стекла, предназначенные для высокоэффективного поглощения либо отражения электромагнитного излучения, должны обладать высокой устойчивостью стеклообразного состояния, показателем ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона не ниже 0,7 дБ/мм и термостойкостью выше 150 °С.

В качестве основы для исследования выбрана система $RO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ (где RO – оксиды щелочноземельных металлов), выбор системы обусловлен требованиями, предъявляемыми к такому типу стекол.

Отсутствие в составе радиозащитных стекол оксидов щелочных металлов вызвано необходимостью обеспечить минимальную величину температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), который определяет высокую термостойкость материала. Дело в том, что при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, часть его энергии преобразуется в тепловую. В связи с этим стекла, предназначенные для ослабления электромагнитного излучения, должны быть термостойкими. А наличие в их составе оксидов щелочных металлов вызывает рост ТКЛР, что является нежелательным при разработке радиозащитных стекол [1].

Синтез опытных стекол осуществлялся в газовой пламенной печи периодического действия при температуре (1480 ± 20) °С, с выдержкой при максимальной температуре 2 ч.

С целью определения кристаллизационной способности опытных стекол проведена их градиентная термическая обработка в интервале температур 600–1050 °С, по результатам которой установлено, что устойчивость стеклообразного состояния снижается с уменьшением количества SiO_2 от 45 до 25 % мас. Отсутствие видимых признаков кристаллизации характерно для стекол с массовым соотношением Al_2O_3/RO , составляющим 0,50.

Установлено, что ТКЛР опытных стекол, определенный dilatометрическим методом, изменяется в пределах $(32,1-63,6) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. При этом минимальная величина ТКЛР характерна для стекол, в которых соотношение B_2O_3/RO составляет 1,25–1,50, а Al_2O_3/RO – 0,75–1,25, и стекло с соотношением B_2O_3/RO менее 2,00.

Экспериментально определено, что термостойкость опытных стекол изменяется от 200 до 230 °С. Максимальной термостойкостью обладают стекла, включающие 30 % мас. SiO_2 , для которых соотношение RO/Al_2O_3 составляет 0,80–1,00.

Показатель ослабления электромагнитного излучения опытными стеклами в СВЧ-диапазоне определялся волноводным методом.

На рис. 1 представлено влияние соотношения RO/Al_2O_3 на показатель ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона опытными стеклами. Как видно из рисунка, с ростом соотношения RO/Al_2O_3 от 0,67 до 2,00 исследуемый показатель опытных стекол уменьшается.

Дело в том, что величина показателя ослабления в СВЧ-области зависит от величины диэлектрических потерь (потерь проводимости, релаксационных и деформационных), которые определяются главным образом его химическим составом и структурой. Влияние химического состава стекла на величину диэлектрических потерь подобно его влиянию

на электропроводность: компоненты, увеличивающие электропроводность, повышают и диэлектрические потери в стекле. Поэтому стекла, содержащие щелочные и щелочноземельные оксиды характеризуются повышенными диэлектрическими потерями [2–4].

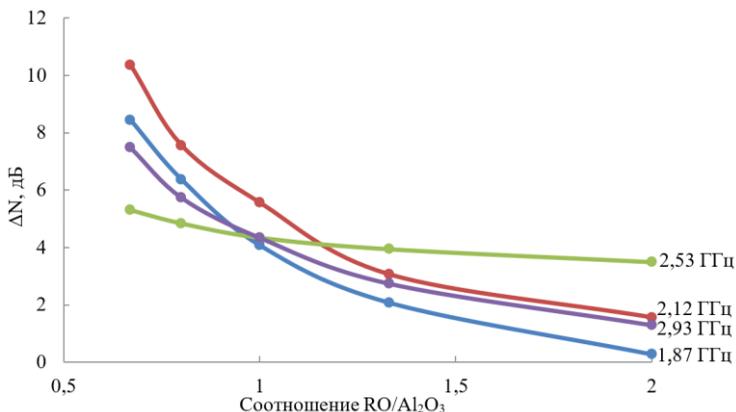


Рис. 1. Зависимость показателя ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона опытными стеклами от соотношения RO/Al_2O_3

Одним из источников релаксационных потерь в неорганических диэлектриках являются слабо связанные ионы щелочных либо щелочноземельных металлов. Приложение электрического поля вызывает асимметрию в распределении зарядов, в результате чего в диэлектрике возникает электрический момент.

Деформационные потери обусловлены образованием слабых участков в структуре стекла за счет роста доли иона-модификатора RO , характеризующегося слабой связью с кислородом [2, 5–6].

При этом с увеличением частоты прилагаемого электромагнитного поля от 1,87 до 2,12 ГГц показатель ослабления увеличивается, а при изменении частоты от 2,53 до 2,93 – уменьшается.

С точки зрения получения радиозащитных стекол оптимальной является область составов, для которых выполняется соотношение $RO/Al_2O_3 < 1$.

Возможность использования радиозащитных стекол на практике в различных сферах народного хозяйства зависит от величины их температуры начала размягчения и температуры деформации, которые обуславливают рабочий диапазон использования данного типа стекол.

Определение температуры начала размягчения и температуры деформации осуществлялось методом дифференциально сканирующей кало-

риметрии. Данный метод используется для количественного определения величины теплового потока, испускаемого или получаемого образцом, который подвергается температурному воздействию в контролируемой атмосфере. Кроме того, ДСК дает возможность в широком диапазоне температур определять удельную теплоемкость веществ, температуру и энтальпию химических реакций и фазовых переходов; проводить кинетический анализ.

По результатам исследования установлено, что температура начала размягчения изменяется в пределах 609–648 °С, а температура деформации – 635–691 °С. Определяющее влияние на оба эти показателя оказывают соотношения V_2O_3/RO и Al_2O_3/RO . Так, с ростом соотношения Al_2O_3/RO от 0,5 до 1,5 при постоянном содержании SiO_2 исследуемые показатели возрастают и достигают максимальных значений при величине Al_2O_3/RO , равной 1,5. Минимальные значения температуры начала размягчения и температуры деформации характерны для образца с величиной соотношения V_2O_3/RO , равной 2,25.

Характер указанных зависимостей определяется в первую очередь степенью связанности алюмоборокремнекислородного каркаса и соотношением таких группировок, как $[AlO_4]$, $[AlO_6]$, $[BO_4]$ и $[BO_3]$ [3, 6].

Таким образом, на основании проведенных исследований в качестве стекол, значительно ослабляющих электромагнитное излучение и максимально отвечающих предъявляемым к ним требованиям, могут быть использованы такие, которые в своем составе содержат 35 % мас. SiO_2 , а соотношение $Al_2O_3/RO > 1$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маишкович В.П.* Защита от ионизирующих излучений. М.: Энергоатомиздат, 1995. 496 с.
2. *Бобкова Н.М.* Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Бобкова, Л. Ф. Папко. Минск: БГТУ, 2005. 196 с.
3. *Павлушкин Н.М.* Химическая технология стекла и ситаллов / под общ. ред. Н.М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983. 432 с.
4. *Сивко А.П.* Технология электролампового стекла. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2015. 624 с.
5. *Аппен А.А.* Химия стекла. М.: Химия, 1974. 360 с.
6. *Шелби Дж.* Структура, свойства и технология стекла. М.: Мир, 2006. 288 с.

ПЕРЕРАБОТКА СЕРНОГО ШЛАМА

А.С. Михалков, М.И. Кузьменков, Т.В. Булай, Н.М. Шалухо

Научный руководитель – М.И. Кузьменков, д-р техн. наук,
профессор

Белорусский государственный технологический университет

Показана перспективность и целесообразность использования серного шлама при получении серного бетона, технологический процесс получения которого заключается в приготовлении исходной шихты, состоящей из гранулированного серного шлама, заполнителя и последующем нагревании.

Ключевые слова: элементная сера, серный шлам, серный бетон, строительный песок.

PROCESSING OF SULFUR SLUDGE

A.S. Mikhalkov, M.I. Kuzmenkov, T.V. Bulai, N.M. Shalukho

Scientific Supervisor – M.I. Kuzmenkov, Doctor of Technical
Sciences, Sciences Professor

Belarusian State Technological University

The prospects and feasibility of using sulfur slurry in the production of sulfur concrete are shown. The technological process of obtaining which consists in the preparation of the initial charge, consisting of granulated sulfur slurry, aggregate and subsequent heating.

Keywords: elemental sulfur, sulfur sludge, sulfur concrete, construction sand.

В настоящее время производство серной кислоты осуществляется с использованием элементной серы в качестве сырья. Серу извлекают на нефтеперерабатывающих заводах из нефти и в расплавленном виде в обогреваемых железнодорожных цистернах доставляют потребителю. В сернокислых цехах перед сжиганием расплавленную серу фильтруют с целью удаления минеральных включений, которых попадают из нефти. Фильтрация осуществляется на фильтрах, заполненных гранулированным пористым диатомитом. После полного насыщения указанного фильтра серой его извлекают и в настоящее время не перерабатывают.

Только на ОАО «Гродно Азот» годовое количество серного шлама составляет около 270 т. В состав шлама входит 71-73 % серы, 0,1-0,2 % битума, 15–17 % опоки, 1–3 % шпата и 11–15 % каолина.

Наиболее перспективным является его использование при получении серного бетона с различными минеральными наполнителями и их комбинациями. Впервые такой бетон был получен в конце шестидесятых годов. Механические свойства его равны или превосходят портландцементный бетон. В качестве заполнителя серного бетона используется строительный песок. Соотношение между серным шламом и заполнителем (песком) может варьироваться в широких пределах в зависимости от требуемой прочности бетона.

Технологический процесс получения серного бетона заключается в приготовлении исходной шихты, состоящей из гранулированного серного шлама и заполнителя, и последующем нагревании ее при непрерывном помешивании до температуры 140-150 °С с целью получения однородной легкоподвижной массы за счет плавления серы, входящей в состав шлама. Полученной таким образом бетонной смесью заполняют формы, находящиеся на вибростоле, и в результате вибрации происходит ее уплотнение. После окончания формовки она в течение пяти минут схватывается за счет кристаллизации расплавленной серы. Таким образом, бетон набирает практически полную прочность сразу после окончания формовки. Из серного бетона можно изготавливать плиты и блоки практически любого размера, а также использовать его при непрерывном бетонировании, например, полов, как это делают на молочных предприятиях США и Канады, т.к. другие силикатные материалы корродируют под воздействием молочной кислоты.

Высокие приrostные и химические свойства полученного серного бетона (прочность на сжатие 53МПа, плотность 2,17 г/см³) позволяют рекомендовать его для изготовления плит и блоков для устройства емкостей предназначенных для хранения агрессивных жидкостей, бетонирования полов и площадок, подверженных воздействию кислот и солей, в том числе минеральных и органически удобрений тротуарных плит, упорных лент тротуаров и др.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТИТАНСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ

**Е.А. Супрунчук, О.А. Сергиевич, А.А. Карниевич,
Е.М. Дятлова**

Научный руководитель – Е.М. Дятлова, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

В работе исследовались критериальные показатели спекания (плотность, пористость, водопоглощение) образцов, а также ТКЛР, механическая прочность; изучена структура и фазовый состав сырьевых материалов и синтезированной керамики; проведена сравнительная характеристика образцов. Разработаны составы масс для получения износостойких изделий на основе системы $TiO_2-R_xO_y$ при содержании TiO_2 более 80 %, дополнительными составляющими выбраны оксиды Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CaO , MgO .

Ключевые слова: титансодержащая керамика, структура, водопоглощение, температурный коэффициент линейного расширения, температура обжига.

INFLUENCE OF SINTERING TEMPERATURE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF TITANIUM-CONTAINING CERAMICS

**E.A. Suprunchuk, O.A. Sergievich, A.A. Karnievich,
E.M. Dyatlova**

Scientific Supervisor – E.M. Dyatlova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

In the work criterial parameters of sintering (density, porosity, water absorption) of samples, as well as TCLE, mechanical strength were investigated; the structure and phase composition of raw materials and synthesized ceramics have been studied; a comparative analysis of the samples was carried out. We developed mass compositions for the production of wear-resistant products based on the $TiO_2-R_xO_y$ system with a TiO_2 content of more than 80 %, with the additional constituents being the oxides Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CaO , MgO .

Keywords: titanium-containing ceramics, structure, water absorption, temperature coefficient of linear expansion, sintering temperature.

Как известно [1], диоксид титана обладает повышенным значением диэлектрической проницаемости и является основным материалом для изготовления «конденсаторной керамики». Современные материалы на основе титановых соединений с металлом по прочности находятся на уровне с металлокерамическими системами на основе благородных металлов или сплавов без них. Титановая керамика – это керамика на основе соединений титана. Наиболее широко используется керамика на основе рутила (TiO_2), перовскита (CaTiO_3), титаната стронция (SrTiO_3) и титаната бария (BaTiO_3) [2]. TiO_2 используется как модифицирующая добавка, а также в качестве основы радио- и электротехнической керамики, способы получения которой в последние годы претерпели существенные изменения, связанные в первую очередь с расширением области ее применения.

Целью данной работы является разработка составов и технологических параметров синтеза масс износостойкой керамики на основе TiO_2 для изготовления нитепроводителей в текстильной промышленности. В качестве компонентов, улучшающих формовочные свойства композиций, выбраны глина огнеупорная Веселовского месторождения «Керамик-Веско», бентонит огланлыкский, тальк ототский. Химические составы керамических масс представлены в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав опытных керамических масс

Номер состава	Оксиды и их содержание, %										
	TiO_2	ZrO_2	CaF_2	BaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_2	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	SiO_2	ППП
1	87,04	5,0	1,09	1,55	1,31	0,05	0,06	–	0,07	3,00	0,83
2	89,54	2,5	1,09	1,55	1,31	0,05	0,06	–	0,07	3,00	0,83
3	92,04	–	1,09	1,55	1,31	0,05	0,06	–	0,07	3,00	0,83
4	93,29	–	1,09	–	1,32	0,07	0,69	0,01	0,07	3,00	0,46
5	92,53	–	1,09	–	1,33	0,10	1,31	0,01	0,07	3,00	0,56
6	90,77	–	1,09	–	1,65	0,12	1,94	0,02	0,07	3,00	0,64

В результате синтеза были получены образцы-диски диаметром 20 мм. Образцы составов 1, 2, 3 при температурах обжига 1400, 1450 °C имели светло-желтоватый цвет, а образцы составов 4, 5, 6 – светло-коричневый. Все образцы имели спекшийся черепок. Общая усадка образцов составила в среднем 5–11 %. Изменение водопоглощения опытных образцов от состава и температуры обжига приведены на рис. 1.

Можно отметить активизацию спекания образцов № 1, 2, 3 при увеличении температуры обжига, что связано с интенсификацией процессов переноса вещества и увеличения количества расплава, способного к вязкому течению, в результате чего уменьшается водопоглощение и возрастает плотность.

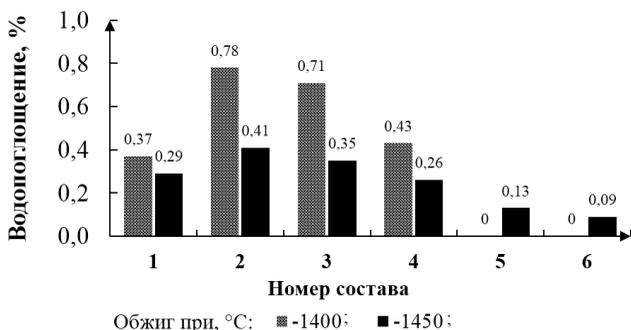


Рис.1. Показатели водопоглощения опытных образцов

При обжиге 1400 °С изделия имели твердость по шкале Мооса 7,0, при 1450 °С – 8,0. Микротвердость поверхности необработанных образцов выше, чем после шлифовки, что можно объяснить более мелкозернистой структурой поверхностного слоя, формирующего при спекании на границе раздела фаз, и составляет 4000–7900 МПа при 1400 °С и 7000–8100 МПа при 1450 °С. Зависимость механической прочности опытных образцов от состава и температуры обжига приведена на рис. 2.

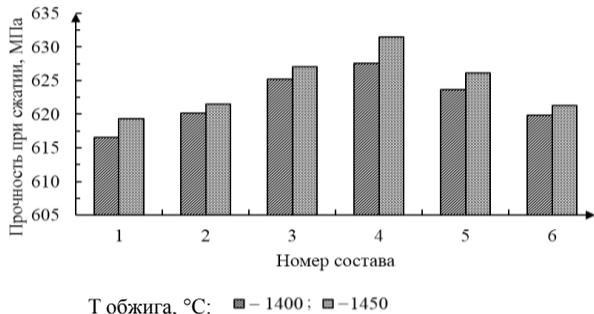


Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии образцов от состава

Механическая прочность при сжатии материалов, полученных на основе масс исследуемой системы и обожженных при температуре 1400 °С, находится в пределах 616,5–627,6 МПа, при температуре 1450 °С – 619,3–631,5 МПа. Повышение механической прочности материалов при повышении температуры обусловлено интенсификацией процессов образования кристаллических фаз (в основном рутила), обеспечивающих высокие физико-химические свойства, а также увеличением количества образующегося при термообработке расплава, который способствовал за-

полнению пор, цементированию керамической матрицы образцов и формированию более плотной структуры.

Рост показателей ТКЛР, значения которых составляют для всех исследуемых составов $(6,9-7,8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $300 \text{ }^\circ\text{C}$, с увеличением температуры обжига объясняется снижением пористости материала и увеличением содержания кристаллических фаз. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что разработанные материалы достаточно устойчивы к агрессивным средам (кислотостойкость составляет 92–94 %, щелочестойкость – 94–97 %). При сопоставлении экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний d и относительной интенсивности линий с эталонными дифрактограммами кристаллических фаз было выявлено, что качественный фазовый состав образцов 1,3,5, обожженных при температуре $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, представлен в основном рутилом, незначительным количеством анатаза и перовскита.

Анализируя полученные данные, в качестве оптимального выбран состав №5, содержащий диоксид титана, фторид кальция, глину огнеупорную Веселовского месторождения, бентонит огланлыкский, тальк онотский. Образец обладает следующими характеристиками: температура обжига – $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, кажущаяся плотность – 3630 кг/м^3 , водопоглощение – 0,0 %, открытая пористость – 0,0 %, ТКЛР – $6,63 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, прочность при сжатии – 619,8 МПа, твердость по Моосу – 7, микротвердость – 8409,33 МПа.

Результаты оптической микроскопии поверхности образца №5 и внутреннего скола представлены на рис. 3.

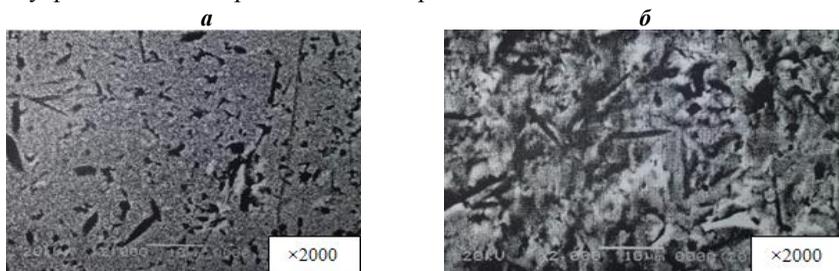


Рис. 3. Оптико-микроскопическое изображение поверхности (а) и скола (б) синтезированных образцов состава 5

Исследование структуры скола и поверхности опытных образцов показало, что на поверхности размер кристаллов значительно меньше, поры практически отсутствуют. Скол характеризуется более гетерогенной структурой, что проявляется в показателях микротвердости.

Таким образом, разработанные составы титансодержащих керамических материалов могут быть использованы в электронной, химической

и машиностроительной отрасли, а также для получения износостойких деталей для применения на предприятиях легкой промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мышкин Н.К.* Трение, смазка, износ: физические основы и технические приложения трибологии / Н.К. Мышкин, М.И. Петроковец. М.: ФИЗМАТ ЛИТ, 2007. 368 с.
2. *Белый А.В.* Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев / А.В. Белый, Г.Д. Карпенко, Н.К. Мышкин. М.: Машиностроение, 1991. 208 с.

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ
ТЕХНИЧЕСКОГО СУЛЬФАТА КАЛИЯ**

М.В. Титок, Д.Д. Канберг, А.Н. Гаврилюк

Научный руководитель – А.Н. Гаврилюк, канд. техн. наук,
старший преподаватель

Белорусский государственный технологический университет

Представлены физико-механические свойства некоторых марок сложно-смешанных удобрений, полученных различными способами, где в качестве калийсодержащего компонента используется сульфат калия.

Ключевые слова: удобрения, свойства, гигроскопичность, прочность.

**PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES
OF COMPLEX-MIXED FERTILIZERS BASED
ON TECHNICAL POTASSIUM SULPHATE**

M.V. Tsitok, D.D. Kanberg, A.N. Hauryliuk

Scientific Supervisor – A.N. Hauryliuk, Candidate of Technical
Sciences, Senior Lecturer

Belarusian State Technological University

The physical and mechanical properties of some grades of complex-mixed fertilizers obtained by different methods are presented, where potassium sulfate is used as the potassium-containing component.

Keywords: fertilizers, properties, hygroscopicity, strength.

Производство комплексных удобрений является наиболее прогрессивной отраслью основной химии, а также одним из наиболее развитых сегментов химической промышленности. Именно применение комплексных удобрений позволит на 65–70% снизить затраты на внесение удобрений и оптимизировать минеральное питание растений, что практически невозможно при использовании простых форм удобрений. Необходимо отметить, что в настоящее время перспективным и интенсивно развивающимся сегментом рынка является производствобесхлорных водорастворимых комплексных удобрений.

Основой для получения бесхлорных комплексных удобрений типа NPK является сульфат калия и все способы получения удобрений условно можно разделить на следующие группы:

- смешение твердых компонентов, в том числе через плав или раствор;
- химическое взаимодействие реагентов в системах, включающих фосфатное сырье, минеральные кислоты, азот-, фосфор- и калийсодержащие соединения или удобрения.

Для изучения физико-механических свойств комплексных удобрений, были получены следующие образцы:

- сложно-смешанное удобрение марки 18 : 18 : 18, полученное из аммофоса, карбамида и сульфата калия через суспензию аммофоса (образец 1);
- сложно-смешанное удобрение марки 18 : 18 : 18, полученное путем нейтрализации смеси фосфорной и серной кислот аммиаком с последующим введением карбамида и сульфата калия (образец 2);
- смешанное удобрение марки 18 : 18 : 18, полученное из аммофоса, карбамида и сульфата калия путем прессования (образец 3);
- смешанное удобрение марки 5 : 16 : 35, полученное из аммофоса, карбамида и сульфата калия путем прессования (образец 4);
- смешанное удобрение марки 5 : 21 : 31, полученное из аммофоса и сульфата калия путем прессования (образец 5).

Результаты определения физико-механических свойств полученных образцов представлены в таблице, анализ которой показывает, что все исследуемые удобрения обладают высокой статической прочностью и практически не слеживаются.

При этом прочность пористого тела определяется не столько прочностью частиц, образующих тело, сколько характером контактов между ними, так как прочность тела пропорциональна числу контактов в единице площади контактного сечения и средней величины прочности индивидуального контакта. Количество контактов зависит от способа их упаковки, т.е. их способа гранулирования. Об этом свидетельствует увеличение статической прочности гранул с увеличением давления прессования. Так образцы 1 и 2 имеют структуру C_2 (гранулирование методом окатывания), а 3-5 – C_3 (методом прессования).

Статическая прочность гранул может изменяться в широких пределах: от 0,5 до 8 МПа и более, она активно зависит от влажности, т.е. значительно более чувствительна (по сравнению с P_d и $P_{и}$) к изменениям в физико-химической структуре гранул удобрения. Значения статической прочности для всех образцов находятся в допустимых диапазонах для соответствующих структур (табл. 1).

Таблица 1. Значения физико-химических и механических свойств бесхлорных комплексных удобрений на основе сульфата калия

Метод гранулирования	Усилие прессования, кгс/см ²	Исходное фосфорсодержащее сырье	Номер образца	Марка	Физико-химические и механические свойства удобрений				
					Статическая прочность гранул, МПа	Гигроскопическая точка, %	Влажность, % мас.	Слеживаемость	
Окатывание	-	Аммофос	1	18 : 18 : 18	4,22	32,4	0,95	Не слежив.	
	-	ЭФК	2		2,27	39,62	1,44	Не слежив.	
Прессование	50	Аммофос	3		5 : 16 : 35	4,07	41,3	-	Не слежив.
	100	Аммофос	4			4,49	42,6	-	Не слежив.
	50	Аммофос	5	5 : 21 : 31	7,77	36,4	-	Не слежив.	
	100	Аммофос	6		8,23	38,2	-	Не слежив.	
	50	Аммофос	7	5 : 21 : 31	8,24	39,8	-	Не слежив.	
	100	Аммофос	8		12,73	43,2	-	Не слежив.	

При улучшении структурно-механических характеристик необходимо знать, что статическая прочность гранул не зависит от температуры сушки и слабо зависит от скорости процесса высушивания. Заметное влияние на физико-механические свойства гранул оказывает дисперсность шихты и ее кислотность. Чем тоньше помол и меньше кислотность, тем выше прочность гранул. Известно так же, что некоторые соединения, например, соли магния, оказывают упрочняющее действие на структуру зерна.

При изучении гигроскопических свойств всех композиций установлено, что они обладают высокой гигроскопичностью, причем значение гигроскопической точки не зависит от способа получения бесхлорных комплексных удобрений. Это можно объяснить высокой сорбцией воды на поверхности твердого тела и шероховатой поверхностью гранул, что приводит к образованию на поверхности водорастворимых материалов водно-солевых комплексов, которые, в свою очередь, при движении приводят к постепенному размыванию пор, увеличивая их диаметр, что приводит к ликвидации менисков и капиллярного сжатия структуры и восстановлению газового диффузионного потока.

Известно, что гигроскопическая точка гранул композиций «аммофос-карбамид-сульфат калия», полученных прессованием находится в пределах 53-58 %. Используемые для приготовления образцов технические материалы содержат множество веществ с различной гигроскопичностью – сульфаты калия, аммония; карбамид; дигидро- и гидрофосфаты аммония; хлориды магния, кальция и другие соли. Гигроскопические точки чистых веществ составляют: для K_2SO_4 – 97,5 %, $(NH_4)_2SO_4$ – 80,0 %, мочевины – 75,6 %, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – 32,8 %, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ – 28,8 %. Однако даже малые количества высокогигроскопичных веществ могут привести к значительному повышению гигроскопичности всей смеси. Так, технический сульфат калия содержит до 1 % мас. хлоридов магния и кальция, которые повлияли на высокую гигроскопичность испытуемых композиций.

Этим же эффектом объясняется и более высокая гигроскопичность полученных нами образцов, по сравнению с данными автор, которые использовали сульфат калия, полученный термокислотным способом и не содержащий хлоридов магния и кальция.

Поэтому при разработке технологической схемы необходимо предусмотреть стадию модифицирования поверхности гранул антислеживателями, что приводит к аккумулированию влаги гранулы частицами добавки, препятствует образованию водно-солевых комплексов и протеканию поверхностно-диффузионных процессов.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМОГРАНИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИРОФИЛЛИТ- КАОЛИНИТОВОЙ ПОРОДЫ

И.В. Апанасенок, А.Н. Шиманская

Научный руководитель – А.Н. Шиманская, канд. техн. наук,
научный сотрудник

Белорусский государственный технологический университет

Разработаны составы керамических масс для получения керамогранита с использованием пиррофиллит-каолинитовой породы. Установлены особенности структуро- и фазообразования керамического гранита. Выявлена взаимосвязь между химико-минералогическим составом керамической массы, структурой и физико-химическими свойствами керамогранита.

Ключевые слова: керамогранит, пиррофиллит-каолинитовая порода, водопоглощение, механическая прочность при изгибе, муллит.

DEVELOPMENT OF COMPOSITION AND TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF PORCELAIN FLOOR TILES USING PYROPHILLITE-KAOLINITE ROCK

I.V. Apanasenok, H.N. Shymanskaya

Scientific Supervisor – H.N. Shymanskaya, Candidate of Technical
Sciences, Researcher

Belarusian State Technological University

Compositions of ceramic mass for the production of porcelain floor tiles using pyrophyllite-kaolinite rock were developed. The features of structure and phase formation of porcelain floor tiles were investigated. The correlation between the chemical, mineralogical composition, the structure and physicochemical properties of the porcelain floor tiles was revealed.

Keywords: porcelain floor tile, pyrophyllite-kaolinite rock, water absorption, bending strength, mullite.

Керамогранит является современным отделочным материалом, имитирующим природный камень. По техническим и эстетическим характеристикам керамогранит не только не уступает, но и в ряде случаев

превосходит натуральные горные породы. Благодаря этому в настоящее время он с успехом применяется как в индустриальном секторе строительства, так и в жилых, общественных помещениях для устройства полов и облицовки фасадов зданий. В Республике Беларусь для выпуска керамогранита используются, в основном, импортруемые из России и Украины сырьевые материалы (полевые шпаты, пегматиты, огнеупорные глины и каолины), поэтому применение для его производства местных сырьевых ресурсов взамен импортруемых является актуальным.

В связи с этим целью настоящей работы является разработка составов керамических масс для получения керамогранита, обладающего требуемым комплексом физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик, с использованием местных сырьевых материалов, в частности пиррофиллит-каолининовой породы.

Пиррофиллит обладает рядом положительных свойств: химическая инертность по отношению к сильным кислотам и щелочам, высокая термостойкость, диэлектрические свойства, низкое термическое расширение, устойчивый цвет, сохраняющийся при обжиге и другие. Отмеченные свойства позволяют использовать пиррофиллит при производстве большого ассортимента продукции в керамической и огнеупорной промышленности, а также в качестве защитных покрытий и наполнителей. Кроме того, химический состав исследуемых пиррофиллит-каолининовой породы близок к химическому составу огнеупорных глин и каолинов, применяющихся для получения материалов строительного назначения, что с достаточной вероятностью создает предпосылки для их использования в качестве компонентов керамических и огнеупорных масс.

При выборе системы сырьевых материалов за основу взят производственный состав предприятия ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь), включающий 35 % мас. огнеупорной глины. Составы керамических масс приведены в табл. 1.

Таблица 1. Составы опытных масс

Название компонента	Индекс состава и содержание компонентов, % мас.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Пиррофиллит-каолининовая порода	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20	25	30	35
Огнеупорная глина	32,5	30	27,5	25	22,5	20	17,5	15	10	5	0
Остальные компоненты	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65

Для изготовления образцов керамических плиток исходные сырьевые материалы измельчались, подвергались сушке до постоянной массы

в сушильном шкафу при температуре (105 ± 5) °С. Приготовление шликера осуществлялось совместным мокрым помолом предварительно отдозированных компонентов в шаровой мельнице марки SPEEDY-1 (Италия) при соотношении материал : вода : мелющие тела, равном 1 : 1,2 : 1,4, до остатка на сите № 0063 не более 2 % мас. Влажность полученной суспензии составляла не более 38 % мас., текучесть – 11 ± 3 с, коэффициент загустеваемости – $1,8 \pm 2$. Для получения пресс-порошка шликер подвергался термическому обезвоживанию при температуре (120 ± 10) °С. Образцы формовались в виде плиток на прессе GTGabTec_{SRL} (Италия), при удельном давлении прессования – (12 ± 2) МПа. Полученный полуфабрикат керамических плиток проходил стадии сушки при температуре (120 ± 10) °С до остаточной влажности 1–3 % мас. и обжига при температурах 1195 и 1210 °С на поточно-конвейерной линии FMS 2950/109,2 в производственных условиях ОАО «Керамин».

Физико-химические свойства образцов керамогранита изучались в соответствии с ГОСТ 27180–2001. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300 °С. Рентгенофазовый анализ проводился на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия).

Обожженные образцы характеризуются равномерной окраской светло-серого цвета, плотной, однородной текстурой. Значения физико-химических свойств образцов керамического гранита приведены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические свойства керамогранита

Показатель	Значения физико-химических свойств		
	образцов, полученных при температуре:		согласно требованиям стандарта EN 14411:2014
	1195 °С	1210 °С	
Водопоглощение, %	1,01–10,77	0,08–3,10	Не более 0,5
Открытая пористость, %	2,54–23,92	0,25–6,61	–
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1870–2360	1910–2440	–
Предел прочности при изгибе, МПа	25,9–51,0	28,5–54,9	Не менее 35
Морозостойкость, циклов	100	100	Не менее 100
ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	7,95–8,20	7,95–8,20	–

Зависимость механической прочности и водопоглощения керамического гранита от содержания сырьевых компонентов приведена на рис. 1.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что основными кристаллическими составляющими керамического гранита являются муллит и кварц.

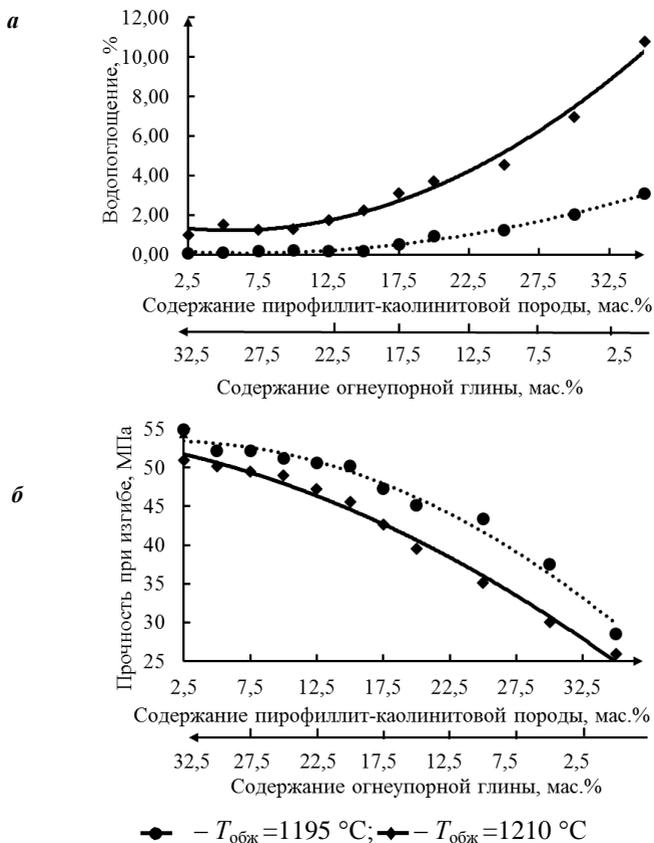


Рис. Зависимость водопоглощения (а) и прочности при изгибе (б) керамогранита от содержания каолинит-пиррофиллитовой породы, введенной взамен огнеупорной глины

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность получения керамогранита, обладающего требуемым комплексом физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик, с использованием пиррофиллитсодержащей породы. При этом в состав керамической массы целесообразно вводить от 2,5 до 15 % мас. пиррофиллит-каолинита взамен огнеупорной глины, что позволит снизить себестоимость продукции.

УДК 666.766:[666.321+614.842.615]

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

Д.С. Белугин, Е.О. Богдан, Р.Ю. Попов

Научные руководители – Е.О. Богдан, канд. техн. наук,
ст. преподаватель; Р.Ю. Попов, канд. техн. наук, ст. преподаватель

Белорусский государственный технологический университет

Приведены результаты исследований по разработке составов масс и технологии получения ячеистых керамических изделий с использованием пенообразователей, потерявших свои эксплуатационные свойства, и полиминерального глинистого сырья Республики Беларусь.

Ключевые слова: теплоизоляционные материалы, глинистое сырье, пенообразователь, пористость, структура, теплопроводность.

THERMAL INSULATING CERAMIC MATERIALS OBTAINED ON THE BASIS OF DOMESTIC CLAY RAW MATERIALS

D.S. Belugin, E.O. Bohdan, R.Yu. Popov

Scientific Supervisors – E.O. Bohdan, Candidate of Technical Sciences,
Senior Lecture; R. Yu. Popov, Candidate of Technical Sciences, Senior
Lecture

Belarusian State Technological University

The results of studies on the development of compositions of ceramic mass and technology for the production of cellular ceramic products using foaming agents that have lost their operational properties and polymineral clay raw materials of the Republic of Belarus.

Keywords: thermal insulating materials, clay raw materials, foaming agent, porosity, structure, thermal conductivity.

Современные теплоизоляционные керамические материалы широко применяются при строительстве жилых и промышленных зданий, теп-

ловых агрегатов и трубопроводов с целью уменьшить тепловые потери в окружающую среду. Данные материалы характеризуются пористым строением и, как следствие этого, невысокой плотностью (не более 600 кг/м^3) и низкой теплопроводностью (не более $0,18 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$). В связи с этим, использование теплоизоляционных материалов позволяет уменьшить толщину и массу стен и других ограждающих конструкций, снизить расход строительных материалов и, соответственно, уменьшить стоимость строительства. Применение теплоизоляционных изделий для футеровки тепловых агрегатов позволяет снизить потери тепла в окружающую среду на 20–50 %. Многие теплоизоляционные материалы вследствие высокой пористости обладают способностью поглощать звуки, что позволяет использовать их также в качестве акустических для борьбы с шумом [1].

В настоящее время в Республике Беларусь теплоизоляционные керамические изделия не выпускаются и являются предметом импорта из стран СНГ и ближнего зарубежья. В связи с этим, весьма актуальными являются исследования, направленные на установление возможности и целесообразности применения полиминерального глинистого сырья Республики Беларусь для получения указанных материалов.

В керамической технологии традиционно применяют несколько методов поризации структуры: введение выгорающих добавок, использование пенообразования или химического газообразования. Анализ литературных данных [1] показывает, что применение шликерной технологии с использованием пенообразователей позволяет получать материалы, характеризующиеся высокой пористостью (до 85 %), равномерной ячеистой структурой, и как следствие обладающие высокими шумо- и теплоизоляционными свойствами.

Ранее проведенные исследования [2] позволили установить, что для получения пористой структуры материала могут использоваться пенообразователи для тушения пожаров с истекшим сроком годности. Согласно данным Научно-исследовательского института пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций, ежегодно в Республике Беларусь образуется порядка 70–100 т пенообразователей, у которых показатели качества не соответствуют требованиям ТНПА.

При проведении исследований по разработке составов масс для получения теплоизоляционных материалов применялись тугоплавкие глины месторождений «Городок» и «Городное» (Республика Беларусь), в качестве отошающей добавки – кварцевый песок, дегидратированные глины указанных месторождений, гранитоидные отсеvy, шамот алюмосиликатный и бой кирпича. В качестве крепителей, обеспечивающих сохранение геометрических размеров полуфабриката, использовались гипсовое вяжущее марки Г-5 и портландцемент М400. Для создания ячеи-

стой структуры использовался пенообразователь «Барьер-пленкообразующий» с истекшим сроком годности и подлежащий утилизации.

Теплоизоляционные материалы получали по шликерной технологии. Формование полуфабриката осуществлялось методом литья приготовленного шликера в специальные формы. После сушки до остаточной влажности 1,5–2,0 % полуфабрикаты изделий обжигались в электрической печи SNOL 6,7/1300 в интервале температур 1100–1300 °С, в зависимости от химико-минералогического состава массы.

Установлено, что оптимальными показателями свойств характеризовались материалы на основе состава, включающего тугоплавкую глину «Городок» и алюмосиликатный шамот, а также портландцемент М 400 и гипсовое вяжущее марки Г5. Образцы, обожженные при температуре 1300 °С, обладали следующими показателями свойств: кажущаяся плотность 720–725 кг/м³, истинная плотность 2500–2600 кг/м³, водопоглощение 64–66 %, истинная пористость 77–80 %, коэффициент теплопроводность 0,35–0,36 Вт/(м·К), механическая прочность при сжатии 2,65–2,75 МПа. Полученный материал характеризуется огнеупорностью 1300 °С и может быть отнесен к тугоплавким теплоизоляционным материалам.

Фазовый состав полученной керамики представлен муллитом ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), кварцем ($\alpha\text{-SiO}_2$) и кристобалитом (SiO_2).

Анализ результатов электронно-сканирующей микроскопии позволил установить, что материал обладает значительной пористостью. Равномерно распределенные по объему материала поры имеют изометричную форму и характеризуются размером от 500 до 1000 мкм. Внутренние поверхности некоторых пор остеклованы и характеризуются раковистым изломом.

Проведенные исследования показали целесообразность применения тугоплавкого глинистого сырья Беларуси и отходов пенообразователей для получения теплоизоляционных керамических материалов, что позволит организовать их производство на предприятиях РБ, а также решить проблему утилизации пенообразователей для пожаротушения с истекшим сроком годности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
2. Теплоизоляционные керамические материалы на основе белорусского каолинового сырья и утилизируемого пенообразователя / Е. М. Дятлова, Р. Ю. Попов, Е.О. Богдан, Ю.А. Климош, О. А. Сергиевич, О.Д. Навроцкий // Тр. / БГТУ. Сер. 2. Хим. технологии, биотехнология, геоэкология. Минск: БГТУ, 2017. № 1. С. 75-80.

РАСТВОРИМОСТЬ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ «CO(NH₂)₂-(NH₄)₂SO₄-NH₄H₂PO₄-H₂O» ПРИ 0 °С

И.А. Борисевич, В.Г. Карчевская, В.И. Шатило

Научный руководитель - В.И. Шатило, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Изучена растворимость в многокомпонентной карбамидсодержащей водно-солевой системе с добавлением сульфатов и фосфатов аммония. Полученные данные представляют интерес при выборе оптимальных составов жидких комплексных удобрений.

Ключевые слова: жидкие комплексные удобрения, растворимость, эвтонические точки, система.

SOLUBILITY IN MULTICOMPONENT SYSTEM «CO(NH₂)₂-(NH₄)₂SO₄-NH₄H₂PO₄-H₂O» at 0°C

I.A. Borisevich, V.G. Karchevskaya, V.I. Shatsilo

Scientific Supervisor - V.I. Shatsilo, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

Solubility in a multicomponent urea-containing water-salt system with addition of ammonium sulfates and phosphates had studied. The obtained data are of interest in the selection of the optimal compositions of liquid complex fertilizers.

Keywords: liquid complex fertilizers, solubility, evtonic points, system.

Одним из направлений развития сельскохозяйственных технологий является применение эффективных жидких комплексных удобрений (ЖКУ), обладающих более широким спектром свойств, в том числе и агрохимических.

Азотно-фосфорные серосодержащие удобрения являются новым видом ЖКУ. На обедненных серой почвах применение таких удобрений будет способствовать повышению урожайности и улучшению качества сельскохозяйственной продукции, а также снижению использования пестицидов, содержащих серу. Кроме того, фосфатсодержащие растворы

обладают ингибирующим действием по отношению к углеродистым сталям, что позволяет предположить, что такие жидкие удобрения будут обладать невысокой коррозионной активностью.

Авторами проведены исследования фазового состояния системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C . Солевой состав жидкой фазы системы, а также литературные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Растворимость в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C

Система	Содержание солевых компонентов в жидкой фазе, мас. %				Состав твердой фазы по данным РФА	Содержание питательных элементов N:P ₂ O ₅ :S % мас. (сумма)
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	H_2O		
Эвтонические точки						
* $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	29,5	28,2	-	42,3	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19,7:0:6,8 (26,6)
* $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	35,9	-	12,3	51,8	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	18,3:7,6:0 (25,8)
* $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	-	37,9	5,7	56,3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	8,7:3,5:9,2 (21,4)
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	28,2	28,2	3,6	40,0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	19,6:2,2:6,8 (28,6)
Точки на линии совместной кристаллизации карбамида и дигидрофосфата аммония						
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	34,9	6,3	9,1	49,7	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	18,7:5,6:1,5 (25,9)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	33,6	14,0	7,3	45,1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	19,5:4,5:3,4 (27,4)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	31,7	19,2	5,4	43,7	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	19,5:3,3:4,7 (27,5)
Точки на линии совместной кристаллизации сульфата и дигидрофосфата аммония						
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	5,5	38,6	5,2	50,7	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	11,4:3,2:9,4 (24,0)
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	11,1	33,7	4,5	50,7	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	12,9:2,8:8,2 (23,8)
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	19,8	29,3	4,3	46,6	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	16,0:2,7:7,1 (25,7)

* Литературные данные

Изотерма имеет простой эвтонический тип. В тройной точке раствор насыщен относительно всех трех компонентов системы. Установлено отсутствие кристаллизации новых фаз. Как видно из табл. 1, растворимости жидкая фаза изучаемой системы содержит большое количество воды, что обусловлено относительно низкой растворимостью дигидрофосфата аммония при 0°C.

Данные о фазовых равновесиях в системе будут использованы для разработки новых видов и составов, серосодержащих ЖКУ, определения условий их получения и хранения.

СТЕКЛОГЕРМЕТИКИ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.И. Гончар, В.А. Галючок, Л.Ф. Папко

Научный руководитель – Л.Ф. Папко, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Представлены результаты разработки составов кристаллизующихся стекол, предназначенных для склейки и герметизации твердооксидных топливных элементов с рабочей температурой 900 °С.

***Ключевые слова:** стеклогерметик, топливный элемент, температурный коэффициент линейного расширения, кристаллизация, фазовый состав.*

GLASS SEALANT FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

A.I. Gonchar, V.A. Galuchok, L.F. Papko

Scientific Supervisor – L.F. Papko, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Belarusian State Technological University

The results of the development of the crystallizing glass compositions intended for a gluing together and sealing of solid oxide fuel cells with operating temperature of 900 °С are presented.

***Keywords:** glass sealant, fuel cell, temperature coefficient of linear expansion, crystallization, phase structure.*

Одним из перспективных направлений решения проблемы обеспечения электрической энергией потребителей являются топливные элементы. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – разновидность топливных элементов, электролитом в которых является керамический материал, проницаемый для ионов кислорода. ТОТЭ представляют собой электрохимические устройства, в которых осуществляется прямое преобразование внутренней энергии топлива в электричество. В качестве топлива могут быть использованы водород и любые углеводороды.

Создание твердооксидных топливных элементов требует наличия стеклообразных материалов для спаивания и герметизации ячеек данных

элементов. Проблема склейки и герметизации топливных элементов является одной из наиболее сложных из числа технологических проблем, связанных с применением стекла в конструкции твердооксидных топливных элементов. Это обусловлено высокой рабочей температурой, достигающей 900 °С, и жесткими требованиями по совместимости соединяемых материалов. Должно быть обеспечено согласование по термическому коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) стеклогерметика, циркониевой керамики и металла, что достигается при величине ТКЛР герметика $(100-110) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Стеклогерметик должен сохранять стабильность состава и свойств в процессе длительной работы при температуре 900 °С, должно отсутствовать его химическое взаимодействие с материалами конструктивных элементов ТОТЭ [1, 2].

Для получения стеклогерметиков ТОТЭ используются кристаллизующиеся стекла, синтезированные на основе стеклообразующих систем различного типа. При выборе стеклообразующей системы для синтеза стеклогерметиков необходимо обеспечить выделение кристаллических фаз с высокими показателями ТКЛР. К таким фазам относятся энстатит MgSiO_3 , силикат бария BaSiO_3 , ортосиликат кальция Ca_2SiO_4 , форстерит Mg_2SiO_4 , ортосиликат кальция и бария $\text{Ba}_3\text{CaSi}_2\text{O}_8$, стронциевый целезиан $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, нефелин NaAlSiO_4 . Выделение таких фаз возможно в стеклах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, где $\text{RO} - \text{CaO}, \text{MgO}, \text{SrO}, \text{BaO}, \text{ZnO}$. В качестве модифицирующих добавок используют B_2O_3 , Cr_2O_3 , La_2O_3 , TiO_2 , NiO [2–4].

В настоящей работе для получения стеклогерметиков проведена разработка ситаллоцементов – стекловидных материалов, кристаллизующихся в процессе формирования спая. Синтез стекол проводился на основе стеклообразующих систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, где $\text{RO} - \text{MgO}, \text{CaO}, \text{BaO}, \text{SrO}, \text{ZnO}$. Содержание основных компонентов изменялось в следующих пределах, мас. %: SiO_2 35–55; RO 30–55; R_2O 10–15.

Синтез стекол проводился в газовой пламенной тигельной печи периодического действия при температуре 1400–1450 °С. По результатам исследования технологических свойств синтезированных стекол, включающим оценку степени завершенности процессов стеклообразования и кристаллизационной способности, для получения стеклогерметиков выбраны стекла систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. По данным градиентной термообработки опытные стекла проявляют склонность к объемной кристаллизации в широком температурном интервале – 650–1100 °С.

Для герметизации ТОТЭ стекло используют в порошкообразном состоянии с введением связующего. Обжиг порошкообразных образцов стекол проводился при температуре 1050 °С, соответствующей темпера-

туре пайки конструктивных элементов ТОТЭ. По результатам формирования ситаллоцементов определены составы стекол, на основе которых формируются плотные стеклокристаллические материалы.

Высокое содержание оксидов-модификаторов (до 55 мас. %) обеспечивает активную кристаллизацию ситаллоцементов, при этом температура размягчения повышается от 500–550 °С до 800–850 °С.

По данным рентгенофазового анализа фазовый состав ситаллоцементов, синтезированных на основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, представлен нефелином $\text{Na}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ и энстатитом $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$.

При кристаллизации ситаллоцементов, синтезированных в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, выделяются диопсид $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ и нефелин $\text{Na}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$.

Оптимизация составов стекол проводилась по результатам исследования структуры ситаллоцементов и их термических свойств. По совокупности показателей выбраны стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. ТКЛР опытных стекол изменяется от 70,5 до $95 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Влияние компонентов стекла на величину ТКЛР соответствует их парциальному вкладу: замена SiO_2 на Na_2O существенно повышает ТКЛР, при замене SiO_2 на MgO и CaO ТКЛР повышается в меньшей степени.

ТКЛР ситаллоцементов, полученных на основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, составляет $(95-110) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Повышение показателей ТКЛР ситаллоцементов достигается за счет выделения нефелина $\text{Na}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$.

Дилатометрическая кривая образца ситаллоцемента оптимального состава в сопоставлении с кривыми термического расширения керамики и металла представлены на рис. 1.

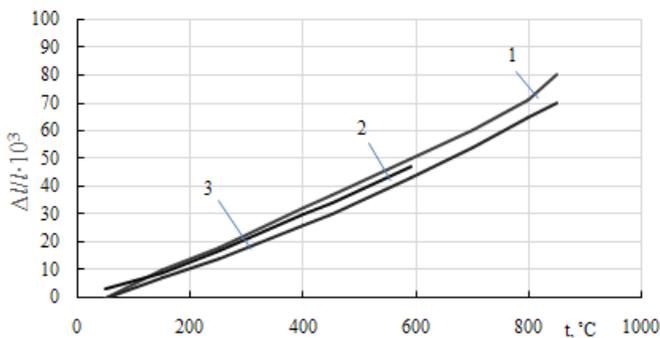


Рис.1 Дилатометрические кривые материалов для ТОТЭ:
1 – сталь; 2 – ситаллоцемент; 3 – циркониевая керамика

Показатели ТКЛР ситаллоцемента являются промежуточными между показателями ТКЛР спаиваемых материалов. Согласование по ТКЛР ситаллоцемента с материалами ТОТЭ позволяет исключить возникновение значительных напряжений в спае, что является условием его бездефектности.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии температура максимума экзотермического эффекта на термограмме стекла оптимального состава составляет 861,7 °С, температурный интервал кристаллизации 750–860 °С. Следует ожидать, что в процессе длительной работы ТОТЭ при температуре 900 °С не будет происходить кристаллизация остаточной стеклофазы. Протекание процессов кристаллизации стеклогерметика в процессе работы ТОТЭ крайне нежелательно, поскольку изменение объемного содержания кристаллической и стекловидной фаз в структуре материала приводит к изменению его термических свойств, что может вызвать возникновение в стеклогерметике опасных напряжений.

Таким образом, разработан состав ситаллоцемента, который по совокупности показателей может быть использован в качестве стеклогерметика твердооксидных топливных элементов при температуре пайки 1050 °С. Стекло для ситаллоцемента имеет следующие характеристики: температура стеклования – 605,6 °С, температура максимума кристаллизации – 861,7 °С, ТКЛР – $90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Температурный коэффициент линейного расширения ситаллоцемента составляет $107,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Термические свойства ситаллоцемента стабильны при длительной термообработке при температуре 900 °С – рабочей температуре твердооксидного топливного элемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стеклогерметики для твердооксидных топливных элементов / А.В. Кузьмин, С.Г. Власова, С.Т. Жаркинова, Н.М. Поротникова, В.А. Еремин, А.С. Фарленков // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф. Минск: БГТУ, 2016. С.327–329.
2. *Gurbinder Kaur*. Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. Springer International Publishing Switzerland, 2016. 408 p.
3. Aluminosilikate based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review / Dilshat U.Tulyaganov, Allu Amarnath Reddy, Vladislav V. Kharton, Jose M.F. Ferreira // Journal of Power Sources. 2013. №42. P.486–502.
4. *Smeacetto F*. Novel Glass–Ceramik Composition as Sealant for SOFCs // J. Am. Soc. 2014. № 97. P. 3835–3842.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ, ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ИЗНОСОСТОЙКИХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А.В. Летченя, Е.Е. Трусова

Научный руководитель – Е.Е. Трусова, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Приведены результаты синтеза и исследования износостойких стеклокристаллических материалов, которые могут быть использованы как материал для футеровки приводных барабанов ленточных конвейеров.

Ключевые слова: *стекло, стеклокристаллические материалы, микротвердость, механическая прочность*

COMPOSITION DEVELOPMENT, INVESTIGATION OF THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF WEAR-RESISTANT GLASS-CERAMICS

A.V. Letchenya, E.E. Trusova

Scientific Supervisor – E.E. Trusova, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Belarusian State Technological University

The results of synthesis and research of wear-resistant glass-ceramics that can be used as a material for lining the drive drums of belt conveyors are presented.

Keywords: *glass, glass-ceramics, microhardness, mechanical strength*

Обладая различными химическими и фазовыми составами, а, следовательно, и свойствами, стеклокристаллические материалы находят широкое применение в электронике и приборостроении, в химической и текстильной промышленности, в машиностроении и строительстве. В настоящее время износостойкие материалы нашли особое применение в футеровке трубопроводов для отвода пыли и золы; разгрузочных желобов; труб; бункерных спиралей; стоков; транспортеров непрерывного потока; камер сушки, а также футеровки барабанов ленточных конвейеров. Для таких целей, как правило, используются керамические материа-

лы, но альтернативным вариантом являются и износостойкие ситаллы. Целью данной работы является разработка составов, технологии получения и исследование износостойких стеклокристаллических материалов, которые могут быть использованы при футеровке приводных барабанов ленточных конвейеров.

Наиболее перспективной для разработки стекол с целью получения износостойких стеклокристаллических материалов на их основе является система $MgO-CaO-SiO_2$, характеризующаяся образованием ряда твердых растворов [1–2]. Выбранная область составов стекол включает, мас. %: SiO_2 50–65; MgO 10–25; CaO 5–20, попадает в область кристаллизации пироксеновых твердых растворов.

В качестве катализаторов кристаллизации приняты оксиды титана и циркония. Совместное присутствие ZrO_2 и TiO_2 дает возможность получить ситаллы с различной степенью кристаллизации. Стекла синтезированы при температуре 1450–1500 °С в газопламенной печи с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Температура отжига стекол – 550 °С. Исследуемые стекла хорошо кристаллизуются в интервале температур 860–1100 °С; температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол изменяется от $58,3 \cdot 10^{-7}$ до $76,4 \cdot 10^{-7} K^{-1}$; плотность стекол – 2593–2667 кг/м³; по химической устойчивости стекла относятся к III гидrolитическому классу, микротвердость стекол изменяется от 5567 до 5870 МПа.

Изучены зависимости свойств стекол от состава. Показано, что значительный вклад в ТКЛР экспериментальных стекол вносит CaO , с увеличением до 20 % которого ТКЛР стекол возрастает до $76,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. При замене CaO на MgO данный показатель снижается, что соответствует известным литературным данным [3] по влиянию щелочноземельных компонентов на свойства стекол.

С увеличением количества SiO_2 от 50 до 65 % и снижением количества оксидов щелочноземельных металлов ($MgO+CaO$) микротвердость стекол увеличивалась и достигала максимума 5870 МПа, что обусловлено влиянием SiO_2 , обеспечивающим высокую степень полимеризации кремнекислородных тетраэдров и, как следствие, существенно повышающих микротвердость стекол. С увеличением содержания CaO микротвердость снижается сильнее, чем при введении MgO , что согласуется с литературными данными [3], согласно которым микротвердость стекол понижается с увеличением радиуса ионов Me^{2+} .

Для разработки режима термообработки стекол изучены процессы, протекающие при нагревании с использованием дифференциально-сканирующей калориметрии. Кривая ДСК стекла оптимального состава приведена на рис. 1.

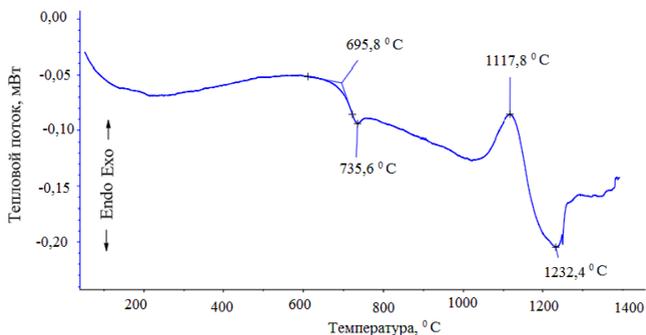


Рис. 1. Кривая ДСК стекла оптимального состава

Как видим, на кривой ДСК стекла можно выделить эндоэффект в области 735,6 °C, обусловленный температурой начала размягчения стекла. Экзоэффект при 1117,8 °C обусловлен процессом кристаллизации стекла, что в соответствии с данными литературы сопровождается выделением тепла. При температуре 1232,4 °C наблюдается плавление кристаллической фазы. В соответствии с полученными данными принят следующий двухступенчатый режим тепловой обработки стекол: 1) нагрев исходного стекла со скоростью 300 °C/ч до температуры 735 °C и выдержка 3 ч при максимальной температуре; 2) нагрев до температуры 1120 °C, выдержка 2 ч и затем инерционное охлаждение в печи. Получены стеклокристаллические материалы с мелкокристаллической структурой. Рентгенограмма термообработанного стекла оптимального состава по двухступенчатому режиму приведена на рис. 2.

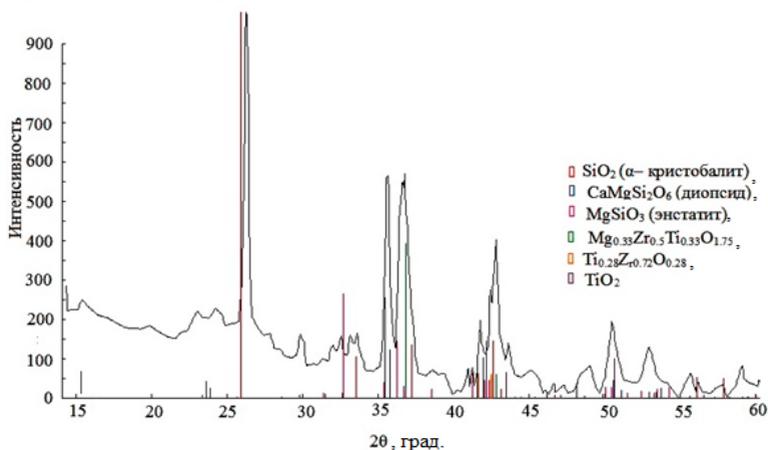


Рис. 2. Рентгенограмма термообработанного стекла

Анализ фазового состава показал образование α -кристобалита, что может быть обусловлено появлением данной фазы при выработке стекла и сохранение ее при последующей термообработке; кроме того, прослеживается образование диопсида ($\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) и энстатита $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$; оксиды титана и циркония также дают кристаллические фазы сложного состава. Приведенные кристаллические фазы будут оказывать сильное влияние на физико-технические характеристики ситаллов. В частности, фаза кристобалита будет повышать ТКЛР, диопсид и энстатит и рутил повышает механические характеристики, а кристаллические фазы, образованные оксидами циркония и титана – повышать кислотостойкость стеклокристаллических материалов. Изучены основные физико-химические свойства стеклокристаллических материалов (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства стекла оптимального состава и стеклокристаллического материала на его основе

Наименование свойства	Показатели свойств	
	стекло	стеклокристаллический материал
Температура начала размягчения, °С	735	–
Плотность, кг/м ³	2667	2900
Микротвердость, МПа	5567	9389
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$ (20–300) °С	76,47	96,47
Кислотостойкость в 1 н НСl, %	0,49	0,23
Водостойкость, %	0,37	0,03
Теплоемкость, Дж/г·К	0,69476	0,68485
Прочность при изгибе, МПа	35,0	85,0

По совокупности физико-химических свойств разработанный стеклокристаллический материал может быть использован для футеровки приводных барабанов ленточных конвейеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобкова Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Минск: Высшая школа, 2007. С. 150–156.
2. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 3. Тройные системы / Н.А. Торопов [и др.]. Л.: Наука, 1972. 448 с.
3. Аннен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 352 с.

УДК 666.651

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.С. Мисюк, Е.М. Дятлова, Р.Ю. Попов

Научные руководители - Е.М. Дятлова, канд. техн. наук, доцент;
Р.Ю. Попов, канд. техн. наук, старший преподаватель

Белорусский государственный технологический университет

Рассматривается высокоглиноземистая система, дополненная минерализующими добавками, как основа для разработки керамических высокотемпературных электроизоляционных материалов.

Ключевые слова: высокоглиноземистая система, добавки, водопоглощение, электроизоляторы.

DEVELOPMENT OF STRUCTURE CERAMIC HIGH-TEMPERATURE INSULANT MATERIALS

V.S. Misiuk, E.M. Dyatlova, R.Yu. Popov

Scientific Supervisors - E.M. Dyatlova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; R.Yu. Popov, Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer

Belarusian State Technological University

We consider a high-alumina system supplemented with mineralizing additives as a basis for the development of ceramic high-temperature electrical insulating materials.

Keywords: high-alumina system, additives, water absorption, electrical insulators.

Керамические электроизоляционные материалы, синтезируемые в высокоглиноземистой области, широко используют в технике. Сочетание высокой механической прочности, низких диэлектрических потерь, высокого электрического сопротивления, стабильности размеров и стойкости к воздействию агрессивных сред делает высокоглиноземистые материалы единственно приемлемыми во многих областях современной техники [1].

Целью настоящей научно-исследовательской работы является разработка составов масс керамических высокотемпературных электроизоляционных изделий, обладающих комплексом свойств (высокие значения удельного объемного сопротивления при нагревании, нулевым водопоглощением, низким значением температурного коэффициента линейного расширения, высокой химической устойчивостью).

Для получения высокотемпературных керамических изоляторов была использована высокоглиноземистая область системы $Al_2O_3-SiO_2$, с добавлением минерализаторов в виде оксидов MgO , SrO , BaO , B_2O_3 и CaF_2 . В качестве сырьевых материалов для изготовления опытных образцов использовались: высококачественные огнеупорные глины Веселовского месторождения (Украина), технический глинозём, карбонат бария, карбонат стронция, карбонат магния, борная кислота, фтористый кальций.

Массы готовились совместным сухим помолом в микрошаровой мельнице до остатка на сите 0063 – 1–2 % и влажностью 7–8 %. Формование образцов осуществлялось двухступенчатым полусухим прессованием с давлением 20–30 МПа. Образцы сушились в сушильном шкафу при (100 ± 50) °С в течение 30 мин. Далее они подвергались обжигу в электрической муфельной печи при температуре 1300 – 1375 °С с шагом 25 °С и выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Исследования проводились в два этапа. На первом этапе работы в качестве компонентов использовали глину, технический глинозём, карбонат магния, фтористый кальций, борную кислоту, а синтез образцов осуществлялся до температуры 1350 °С. В процессе выполнения работы изучены показатели спекания керамических масс, электрофизические свойства образцов. Выявлено, что материалы обладают достаточно высокими значениями водопоглощения (11,1–18,11 %) и не соответствуют требованиям, предъявляемым к данному типу керамики.

Вторая серия исследований осуществлена для устранения выявленных недостатков. На этом этапе в составы экспериментальных масс были дополнительно введены минерализаторы (карбонат стронция и бария), кроме того, увеличена температура обжига до 1375 °С. Из литературы [2], известно, что указанные компоненты являются хорошими плавнями и дают большое количество расплава при обжиге, не ухудшая существенно электрофизические показатели материала.

В ходе исследований установлено, что значения водопоглощения образцов второй серии значительно ниже, чем первой серии. При использовании комплекса добавок SrO , CaF_2 и $BaCO_3$ достигается минимальный показатель водопоглощения образцов керамики и приближается практически к нулю (0,08 %). При дальнейшем нагревании образцов до 1375 °С их цвет и форма не изменялись, показатели свойств не ухудшались, что

свидетельствовало о том, что материал имеет некоторый необходимый для технологии производства интервал спекания.

Дилатометрические исследования показали, что ТКЛР керамики находится в пределах допустимых значений, соответствующих требованиям, предъявляемым к высокотемпературным керамическим изоляторам, и составляют $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$), существенных отклонений ТКЛР для всех образцов исследуемых составов не наблюдалось.

Анализируя данные, полученные при определении удельного объемного электрического сопротивления образцов, можно сделать выводы: что сохраняется классическая зависимость снижения удельного объемного сопротивления с ростом температуры, у образцов значения примерно одинаковые и достаточно высокие, образец, в котором отсутствует оксид стронция, обладает меньшими значениями сопротивления практически на порядок. Значения указанного показателя находятся в интервале от $0,2 \cdot 10^{11}$ до $1,3 \cdot 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ (при температуре нагрева от 300 до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно).

Оптическая микроскопия поверхности излома образцов свидетельствует об однородности текстуры. Данные рентгенофазового анализа позволили определить фазовый состав синтезированной керамики в которой присутствуют преимущественно α -корунд и в малом количестве муллит. Преобладающее количество α -корунда благотворно влияет на огнеупорность изделий, обеспечивает более высокую температуру плавления и эксплуатации керамики и, кроме того, увеличивают значения электрического сопротивления и механической прочности [3].

По результатам исследований установлено, что совместное ведение комплекса минерализаторов таких как SrO , CaF_2 и BaCO_3 , при температуре синтеза $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, снижает значения водопоглощения, практически до нуля ($0,08 \%$), синтезированные материалы имеют довольно высокие значения электросопротивления ($0,8 \cdot 10^{11}$ при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ и $0,2 \cdot 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ при $500 \text{ }^\circ\text{C}$), что сравнимо со значениями электрофарфора ($5\text{--}7 \cdot 10^{11}\text{--}10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) и допустимые показатели температурного коэффициента линейного расширения ($4,6\text{--}5,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богородицкий Н.П. Электротехнические материалы / Н.П. Богородицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. Л.: Энергоатомиздат, 1985. 304 с.
2. Мороз И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий: Учебник для техникумов. М.: Стройиздат, 1984. 334 с.
3. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. М.: МИР, 1981. 736 с.

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ

В.И. Мухлядо, Р.Ю. Попов

Научный руководитель – Р.Ю. Попов, канд. техн. наук,
старший преподаватель

Белорусский государственный технологический университет

Разработаны составы защитных покрытий для футеровки тепловых агрегатов с улучшенными термомеханическими характеристиками.

Ключевые слова: огнеупорные покрытия, экзотермическая шихта, метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, механическая прочность.

PROTECTIVE COATINGS FOR LINING HEAT AGGREGATES

V.I. Muhlado, R.Y. Popov

Scientific Supervisor – R.Yu. Popov, Candidate of Technical Sciences,
Senior Lecturer

Belarusian State Technological University

The compositions of protective coatings for lining of thermal units with improved thermomechanical characteristics have been developed.

Keywords: refractory coatings, exothermal shields, method of self-spreading high-temperature synthesis, mechanical strength.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – экзотермический химический процесс горения, протекающий в автоволновом режиме в смесях порошков и приводящий к образованию полезных конденсированных продуктов, материалов и изделий. СВС представляет собой режим протекания экзотермической реакции, в котором тепловыделение локализовано в узком слое и передается от слоя к слою путём теплопередачи.

Понятие самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) подразумевает процесс реализации экзотермической реакции в

смесях химических элементов и соединений, в ходе которой практически отсутствует газовыделение и образуются ценные конденсированные продукты [1-6]. Достоинство технологии СВС заложено в самом принципе – использование выделяющегося тепла химических реакций вместо нагрева вещества от внешнего источника, поэтому СВ–процессы успешно конкурируют с традиционными энергоемкими технологиями. Порошковую смесь (шихту) помещают в реактор и в газовой среде производят локальное инициирование процесса (зажигание). Затем происходит самопроизвольное распространение волны горения, охватывающую всю смесь, завершение реакции и остывание синтезированного продукта.

Огнеупорные покрытия, получаемые в режиме СВС, предназначены для защиты от коррозионного влияния различных сред и от воздействия к термическому удару огнеупорных керамических материалов тепловых агрегатов.

Причинами применения СВ–технологии для получения покрытий являются: повышение прочности футеровки; увеличение срока службы тепловых агрегатов; возможность ремонта тепловых агрегатов без полной замены футеровки; использование для материалов футеровки более дешевых огнеупоров, за счет их защиты при нанесении СВС покрытия; использование выделяющегося тепла химических реакций вместо нагрева вещества от внешнего источника. Следует отметить, что самовоспламеняющийся синтез является современным, прогрессивным методом получения тугоплавких и огнеупорных материалов с уникальными характеристиками. Достоинством данного метода является способность синтезировать подобную керамику при незначительных энергетических затратах, необходимых только для инициализации процесса горения.

Для большинства составов эта температура составляет 600–900 °С. Обеспечение данного процесса предусматривает использования металлического алюминия или магния – металлов, способных поддерживать горение смеси при естественных условиях. Недостатками такого метода являются сложность и быстрота протекания процесса, что не всегда позволяет достигать необходимых результатов. Существенная скорость процесса осложняет возможность его регулирования, а образующиеся при синтезе материала соединения вследствие развития высоких температур, достигающих порой 2000 °С, а также быстроты их образования, зачастую, приводит к нарушению целостности изделий или образованию дефектов в их структуре. В случае получения защитных покрытий возможно образование трещин, а также отскока огнезащитного слоя, что не позволяет обеспечить требуемое качество покрытия футеровки. Еще одной проблемой создания защитных покрытий является их недостаточная прочность и износостойкость, поскольку применяемые для этих целей сырьевые материалы: технический глинозем, электрокорунд, кварцевый

песок, отходы огнеупорной промышленности, золы не всегда позволяют получить необходимые технические характеристики, а избыточное содержание этих компонентов снижают адгезионные свойства покрытий.

На основе анализа литературы выбрано направление исследования, а также выбраны основные сырьевые материалы. В процессе исследования получен состав, включающий в себя следующие сырьевые компоненты: алюминиевая пудра, глина месторождения «Лукомль», кремнефтористый натрий, оксид железа (III), электрокорунд, каолин месторождения «Просьяновское», стеклобой.

Образцы оптимального состава, полученные по указанной технологии и обожженные при температуре 1150 °С, характеризовались следующими свойствами: водопоглощение – 16,0 %; открытая пористость – 21,0 %; кажущаяся плотность – 1348 кг/м³; твердость по шкале Мооса 8, теплопроводность (Т=200°С) 0,400–0,548 Вт/(м·°С). Анализ данных рентгенофазового исследования свидетельствует о том, что основными кристаллическими фазами покрытий являются α-кварц и его разновидности, корунд, гематит, а также целый ряд твердых растворов криптористаллической структуры (алюмосиликаты кальция и натрия) по своему химическому составу близких к плагиоклазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мержанов А.Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. М.: Химия, 1983. 144 с.
2. *Петюшик Е.Е.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / Е.Е. Петюшин, В.Е. Романенков, С.М. Ушеренко. Минск: МИПК при БГПА, 2000. 66 с.
3. *Мержанов А.Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская. М.: Химия, 1984. 402 с.
4. *Мержанов А.Г.* Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / А.Г. Мержанов, А.М. Столин. М.: ИСМАН, 2003. 367 с.
5. *Амосов А.П.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб. пособие / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. М.: Машиностроение, 2007.
6. Пат. 12972 С 1 Республика Беларусь, МПК (2009), С 04 В 41/87, С 04 В 35/65. Шихта для изготовления защитно-упрочняющего композиционного керамического покрытия [Электронный ресурс] / А.Т. Волочко, К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова; заявитель: Гос. науч. учреждение «Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси». а20081342; заявл. 2008.10.24; опубл. 2009.04.30 Режим доступа: <http://bypatents.com>. Дата доступа: 21.12.2017.

ВЛИЯНИЕ РАЗЖИЖАЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА МЕЛОВЫХ ШЛАМОВ

А.Д. Старик, О.Е. Хотянович

Научный руководитель – О.Е. Хотянович, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Настоящая работа посвящена разработке химических добавок из сырья Республики Беларусь и изучению их влияния на реологические, структурные, механические и технологические свойства мелового шлама.

Ключевые слова: химическая добавка, разжижитель, мел, шлам, вязкость, растекаемость, влажность.

EFFECT OF CHEMICAL ADDITIVES ON PROPERTIES OF CHALKY SUSPENSION

A.D. Starik, O.E. Khotyanovich

Scientific Supervisor – O.E. Khotyanovich, Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor

Belarusian State University of Technology

The present work is devoted to the development of chemical additives from raw materials of the Republic of Belarus and to the study of their influence on the rheological, structural, mechanical and technological properties of chalk suspension.

Keywords: chemical additive, diluent, chalk, sludge, spreadability, viscosity, humidity.

Производство строительной извести в Республике Беларусь характеризуется высокими показателями тепло- и энергозатрат, достигающими 305-315 к.у.т. на тонну продукта. Это связано с особенностью сырьевой базы – высокой влажностью мела, что вызвало необходимость производство извести преимущественно по мокрому способу. В нашей стране существует производство извести по полусухому и сухому способу, которые характеризуются нестабильностью технологического процесса и низким качеством получаемого продукта.

Следует отметить, что снижение энергетических затрат может быть достигнуто не только за счет перевода производства на сухой способ, но и за счет использования эффективных химических добавок, которые позволяют снизить влажность мелового шлама, температуру терми-

ческой диссоциации карбоната кальция и интенсифицировать процесс помола строительной извести.

Одним из способов экономии энергетических ресурсов (не требующих серьезных капитальных вложений) при производстве извести по мокрому способу является использование химических добавок – разжижителей, что позволяет снизить влажность мелового шлама. Известно, что снижение влажности мелового шлама на 1% дает примерно 1,5% экономии топлива [1].

В Республике Беларусь в настоящее время для производства строительных материалов используются преимущественно импортные химические добавки. Для снижения влажности сырьевых шламов наиболее часто используют лигносульфонаты технические – отходы, образующиеся при переработке древесины, однако их свойства являются нестабильными, а эффективность невысокой. Применение лигносульфонатов позволяет изменять только реологические свойства шламов и практически не обеспечивает снижение температуры декарбонизации CaCO_3 . В связи с этим разработка полифункциональных химических добавок из отечественных сырьевых материалов, обеспечивающих энергосбережение на всех основных технологических переделах, является актуальной.

В связи с этим настоящая работа посвящена разработке химических добавок из отечественных сырьевых материалов и исследованию их влияния на реологические, структурно-механические и технологические свойства мелового шлама.

Для исследований использовался мел месторождения «Колядичи» (Гродненская обл., Беларусь) следующего состава, мас. %: CaCO_3 – 91,2; MgCO_3 – 5,1; примеси – 3,7.

Текучесть мелового шлама определяли с помощью прибора МХТИ ТН-2 [2].

Влажность сырьевого шлама W (%) рассчитывали по формуле

$$W = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot 100,$$

где m_1 – масса воды, г; m_2 – масса мела, г.

На первом этапе работы исследовалось влияние разжижителей на основе низкомолекулярных органических кислот (трикарбоновой, фосфоновой, акриловой) и их солей на изменение влажности мелового шлама при сохранении его текучести в пределах 43-48 мм по прибору МХТИ ТН-2. Для сравнения использовались контрольные образцы меловых шламов без разжижителей и с добавлением лигносульфонатов технических.

На рис. 1 приведена зависимость влажности мелового шлама при текучести 48 мм от количества и вида вышеуказанных разжижителей.

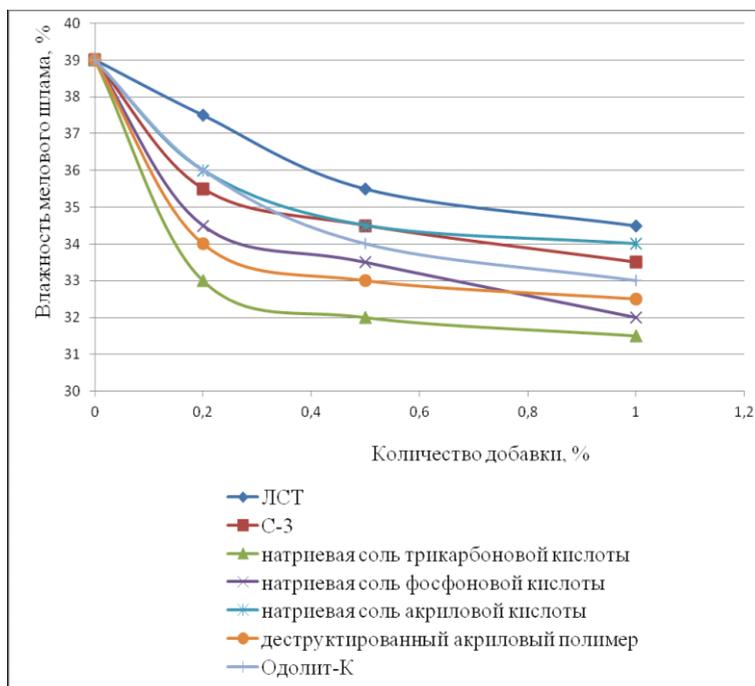


Рис. 1. Изменение влажности мелового шлама от вида и количества разжижителя

Из полученных данных видно, что, адсорбируясь на поверхности частиц мела, все из приведенных химических добавок способствуют увеличению подвижности шлама из-за высвобождения иммобилизованной воды [3]. Из рисунка видно, что все из приведенных химических добавок являются более эффективными по сравнению с лигносульфонатами техническими. Минимальная влажность достигается 31,5 % при введении 1% натриевой соли трикарбоновой кислоты. Такое же количество лигносульфонатов технических позволяет снизить влажность до 34,5

Таким образом, наиболее эффективной является добавка натриевой соли трикарбоновой кислоты, которая позволяет получить меловой шлам с влажностью 35 %, при содержании ее 0,1-0,13 % от массы сухого мела. Влажность контрольного образца (без добавки) составила 39 %.

Свойства современных композиционных материалов строительного назначения в значительной мере зависят от степени гомогенизации сырьевых смесей. Шламы, используемые в технологии многих строительных материалов, относят к тонким концентрированным суспензиям, так как частицы в них диаметром более 110 мкм практически не наблюдаются. Основная масса частиц имеет размеры менее 70 мкм. Часто пре-

дусматривается длительный процесс перемешивания шламов. Это связано с необходимостью достижения полной гомогенизации шлама по своим физико-химическим параметрам, особенно однородности распределения относительно крупных частиц по всему объему [4].

Таким образом, следующим этапом работы явилось изучение времени хранения шлама на его растекаемость. Вода добавлялась в таких количествах, чтобы растекаемость оставалась постоянной (48 мм).

В результате выполненных исследований установлено, что натриевые соли трикарбоновой и фосфоновой кислот при их содержании 0,1-0,5 % в шламе позволяют сохранить его текучесть в течение 4 часов, остальные добавки в таких же количествах приводили к загустеванию в течение первого часа. Это согласуется с литературными данными, из которых известно, что химические добавки, вводимые в шлам, оказывают влияние на его структурно-реологические свойства и дисперсный состав, причем в зависимости от концентрации используемого реагента-пластификатора происходит диспергирование или коагуляция дисперсной среды, что в свою очередь приводит к улучшению или ухудшению подвижности суспензии [5].

Таким образом, установлено, что введение в состав мелового шлама оптимального количества химической добавки, на основе натриевой соли трикарбоновой кислоты, достигается снижение влажности шлама на 3-7 % при сохранении его текучести. Кроме того, химическая добавка позволяет сохранить низкую вязкость мелового шлама в течение 4 часов. В результате проведенных исследований установлена возможность использования разработанной химической добавки на основе натриевой соли трикарбоновой кислоты при производстве извести по мокрому способу, что позволит увеличить производительность вращающихся печей и снизить удельный расход топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бильдюкевич В.* Энергосберегающая технология производства извести из рыхлого мела // Энергоэффективность и энергосбережение. 2007. № 6. С. 38-40.
2. *Бутт Ю.М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. М.: Высшая школа, 1973. 504 с.
3. *Назарова В.В.* Реология меловых суспензий / В.В. Назарова, Н.П. Кудеярова, М.С. Шиманская // Строительные материалы. 2011. № 9. С. 39-42.
4. К проблеме перемешивания сырьевых шламов в производстве композиционных строительных материалов / Ю.С. Кузнецов, В.И. Калашников, С.Ю. Новокрещенова, Ю.В. Гаврилова // Десятые академические чтения РААСН, 2006. С. 256-259.
5. Воднофизические свойства меловых суспензий в зависимости от микроструктурных особенностей породы и присутствия разжижителей / Л.Д. Шахова [и др.] // Цемент и его применение. 2012. № 11. С. 90-95.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В БЕЗОТХОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Д.Д. Тарасенко, Л.И. Хмылко

Научный руководитель – Л.И. Хмылко, канд. хим. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Рассматриваются сорбенты на основе целлюлозосодержащих материалов, предназначенные для поглощения катионов металлов из водных растворов электролитов, а также аммиака и формальдегида из газовой фазы. Отработанные сорбенты далее могут быть использованы в качестве удобрений пролонгированного действия, а также в качестве выгорающей добавки при получении теплоизоляционных тугоплавких керамических материалов.

Ключевые слова: сорбент, целлюлоза, комплексные удобрения, формальдегид, аммиак.

SORBENTS ON THE BASIS OF VEGETABLE STOCK IN UNWASTE TECHNOLOGIES

D.D. Tarasenko, L.I. Khmylko

Scientific Supervisor – L.I. Khmylko, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Belarusian State Technological University

The paper examines sorbents which are based on cellulose-containing materials and intended for the absorption of metal cations from aquatic solutions of electrolyts, as well as ammonia and formaldehyde from the gas phase. Outspent sorbents can be used afterwards as prolonged-action fertilizers, as well as a burning addition in the production of heat-insulating high-melting ceramic materials.

Keywords: sorbent, cellulose, complex fertilizers, formaldehyde, ammonia.

Ресурсосбережение в химико-технологических производствах является важнейшим направлением в развитии народного хозяйства. Стратегией этого процесса в промышленности должна быть интенсификация производства продукции за счет внедрения конкурентоспособных технологий и технических средств при эффективном их использовании. Особенно это важно на современном этапе, когда вопросам создания безот-

ходных технологий в сельском хозяйстве и промышленности уделяется особое внимание.

На кафедре общей и неорганической химии Белорусского государственного технологического университета разработаны химически модифицированные материалы на основе растительного сырья (целлюлозы, древесины, соломы, льнотресты). Такие сорбенты способны поглощать формальдегид и аммиак из газовой среды, очищать воду от соединений кальция и магния, обуславливающих жесткость воды, а также сточные воды промышленных предприятий. Отработанные сорбенты, содержащие в своем составе азот, фосфор и некоторые микроэлементы далее могут применяться как комплексные удобрения пролонгированного действия. Такие сорбционно-активные материалы содержат большое количество функциональных групп, способных к образованию комплексных соединений. Преимущество волокнистых сорбентов, полученных модификацией природных материалов, состоит в том, что они имеют развитую удельную поверхность, пористую структуру, высокую обменную емкость, селективность, относятся к дешевым и возобновляемым источникам сырья. Основными стадиями получения таких материалов являются: измельчение образцов до фракции 2–4 мм с влажностью 8–10 %; пропитка целлюлозосодержащих материалов водными растворами фосфорной кислоты, мочевины, некоторыми солями аммония при их различном массовом соотношении; термообработка материала при температуре 140 – 160 °С; отмывание полученного материала до значения рН промывных вод 6,0–6,5; сушка.

Полученные сорбенты обладают достаточно высокой обменно-сорбционной емкостью по катионам кальция, магния, меди, которая в зависимости от условий модификации сорбента находится в пределах 2,8–3,2 мэкв/г. По данным сканирующей электронной микроскопии молярное соотношение элементов фосфора, азота и сорбируемого металла колеблется в интервалах 1:(1,6–2):(1,8–2,2) соответственно.

Данные по сорбционной емкости исследуемых материалов по формальдегиду и аммиаку показывают, что сорбенты на основе целлюлозных носителей достаточно эффективно поглощают формальдегид и аммиак из газовой фазы (сорбционная емкость по формальдегиду составляет 160–176 мг/г сорбента). Емкость по аммиаку несколько ниже и в зависимости от массового соотношения фосфора и азота равна 90–120 мг/г сорбента. Исследования механизма хемосорбции формальдегида модифицированными целлюлозосодержащими материалами показали, что поглощение газов происходит за счет поликонденсации с карбамидом в кислой среде, в результате чего около 80 % мас. поглощенного формальдегида образует метиленовые связи с карбамидом, около 5 % мас. – с карбонильными группами, около 15 % мас. связываются с гидроксиль-

ными группами целлюлозы, содержащимися в ее структуре. Основное участие в процессе поглощения принимает альфа-целлюлоза, низкомолекулярные фракции целлюлозы составляют лишь около 5 %. Из полученных данных следует, что происходит сшивка макромолекул сорбируемым веществом, и основным продуктом хемосорбции формальдегида является полиметиленкарбамид, способный затвердевать с различными веществами, образуя соединения типа конгломератов. Из литературных данных известно [1, 2], что полиметиленкарбамид применяется как удобрение пролонгированного действия, являясь источником азота. Введение в структуру полимера дополнительных соединений фосфора, азота, а также полезных микроэлементов (кальция, магния, меди и др.) улучшает свойства полученных материалов. Такие удобрения экологически безопасны и достаточно длительное время способствуют обогащению почвы питательными элементами.

Перечисленные выше факты позволяют использовать отработанные сорбенты как удобрения. Известно, что сами целлюлозосодержащие материалы (древесные опилки, солома, льнотреста) применяются для улучшения структуры и повышения гумуса почв. Кроме того разработанные материалы в результате химической модификации содержат высокий процент микроэлементов, азота, фосфора и могут постепенно выделять питательные вещества в почву. Отработанные сорбенты имеют достаточно хорошие физико-химические характеристики: оптимальный размер гранул, пористая структура, практически не слеживаются, не комкуются, в связи с чем отсутствует необходимость гранулирования или агломерирования. Влагопоглощение таких удобрений при относительной влажности воздуха 80–85 % после месяца хранения составляет 2–4 %. Дополнительные преимущества оказывает кислая среда в структуре сорбента за счет наличия фосфорнокислых и азотсодержащих функциональных групп, которые оказывают дополнительное растворяющее действие на фосфоритные структуры, образующиеся в результате химической модификации соломы и льнотресты. Это позволяет получать по простой бескислотной технологии комплексные удобрения длительного действия. Присутствие карбамида в составе растительных сорбентов способствует образованию прочных гранул с повышенной устойчивостью к истиранию, слеживаемости и позволяет в процессе конденсации полиметиленкарбамида включать различные соли с полезными микроэлементами с целью получения высокоэффективных комплексных удобрений.

Как еще один из способов утилизации отработанных сорбентов после насыщения катионами металлов можно рассматривать использование их в качестве поризующего компонента (выгорающей добавки) при получении теплоизоляционных тугоплавких керамических материалов. Были проведены исследования керамических образцов, где содержание

добавленного сорбента варьировалось в интервале 10-20 % по массе. Полученные результаты (линейная усадка, влагопоглощение, кажущаяся пористость и плотность, предел механической плотности при сжатии) показывают, что основные физико-химические характеристики легковесных тугоплавких керамических материалов соответствуют техническим условиям ГОСТ.

Все вышеперечисленные исследования позволяют в рамках проекта безотходных технологий использовать целлюлозосодержащие материалы, отходы сельскохозяйственных производств для разработки способов синтеза удобрений и утилизации материалов на основе растительного сырья. Применение таких удобрений позволит обеспечить растения азотом, фосфором, различными микроэлементами на весь вегетационный период при разовом внесении. Кроме того, полученные результаты имеют практическую значимость и могут быть использованы при разработке новых технологических процессов в производстве керамических и вяжущих материалов, гальванических и других химико-технологических производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фридман С.Д.* Мочевино-формальдегидные удобрения / С.Д. Фридман, В.А. Клевке // Журн. прикл. химии. 1981. Вып. 10. С. 2206.
2. *Шманькова Н.А.* Исследования характера сорбции газообразного формальдегида на фосфорилированной древесине / Н.А. Шманькова, С.Е. Орехова, Л.И. Хмылко // Изв. АН. Сер. хим. наук. 2002. № 2. С. 105-110.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ

Д.А. Грук, Н.Н. Гундилович, А.Н. Шиманская

Научный руководитель – А.Н. Шиманская, канд. техн. наук,
научный сотрудник

Белорусский государственный технологический университет

Установлены закономерности формирования фазового состава и структуры материалов, полученных методом горения растворов в следующих системах: $Cu(NO_3)_2 - CH_4N_2O$; $Cu(NO_3)_2 - C_6H_8O_7$; $Cu(NO_3)_2 - C_6H_{12}N_4$; $Cu(NO_3)_2 - Ni(NO_3)_2 - CH_4N_2O$; $Cu(NO_3)_2 - Ni(NO_3)_2 - C_6H_8O_7$; $Cu(NO_3)_2 - Ni(NO_3)_2 - C_6H_{12}N_4$.

Ключевые слова: наноматериал, биметаллический катализатор, металлокерамический катализатор, метод горения растворов

SYNTHESIS OF METAL-CERAMIC AND BIMETALLIC CATALYTIC NANOPARTICLES BY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS

Д.А. Грук, М.М. Hundzilovich, Н.Н. Shymanskaya

Scientific Supervisor – Н.Н. Shymanskaya, Candidate of Technical
Sciences, Researcher

Belarusian State Technological University

The features of structure and phase formation of materials synthesized in the systems $Cu(NO_3)_2 - CH_4N_2O$; $Cu(NO_3)_2 - C_6H_8O_7$; $Cu(NO_3)_2 - C_6H_{12}N_4$; $Cu(NO_3)_2 - Ni(NO_3)_2 - CH_4N_2O$; $Cu(NO_3)_2 - Ni(NO_3)_2 - C_6H_8O_7$; $Cu(NO_3)_2 - Ni(NO_3)_2 - C_6H_{12}N_4$ were investigated.

Keywords: nanoparticle, bimetallic catalyst, metal-ceramic catalyst, solution combustion synthesis

В настоящее время для получения нефтепродуктов и повышения их качества в нефтеперерабатывающей промышленности, для нейтрализации выхлопов автотранспорта используются металлические катализаторы на различных носителях, обладающих пористой структурой (корунд, цеолиты и другие). Как известно, катализаторы, состоящие из наноразмерных частиц, обеспечивают увеличение эффективности катализа в десятки раз, поэтому разработки недорогих и эффективных методов

получения наноматериалов остается актуальной задачей. Кроме того, некоторые исследователи отмечают, что биметаллические катализаторы типа Me1–Me2/носитель обладают заметно большей активностью по сравнению с катализаторами, содержащими в качестве активного центра один металл.

Анализ научной литературы [1–5] показывает, что одним из наиболее перспективных способов синтеза наноматериалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез в растворах, или «горение растворов», который основан на протекании экзотермической окислительно-восстановительной реакции взаимодействия в системах, содержащих окислитель (нитрат металла) и восстановитель (растворимые в воде линейные и циклические органические амины, кислоты и аминокислоты). После предварительного нагрева такой жидкой реакционной среды, происходит ее воспламенение, с последующим распространением в смеси в самоподдерживающемся режиме с образованием целевого продукта.

В связи с этим целью исследования является установление закономерности структуро- и фазообразования биметаллических и металлокерамических каталитических наноматериалов, полученных методом экзотермического взаимодействия.

Для синтеза наноматериалов выбраны следующие системы: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ при соотношениях восстановителя к окислителю $\varphi = 1,0-2,0$.

Растворы готовились путем растворения солей металлов и органического восстановителя в дистиллированной воде при постоянном перемешивании. В полученный раствор добавлялся гидроксид аммония до $\text{pH} = 6-7$, после чего раствор подсушивали до состояния геля в микроволновой печи. Синтез проводился при температуре 600°C путем помещения геля в нагретую муфельную печь в кварцевом стакане, где происходила экзотермическая реакция. В результате реакции образовывался легкий тонкодисперсный порошок.

После окончания реакции синтеза полученные образцы извлекались из печи и подвергались исследованию методами рентгенофазового анализа на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия) и электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Установлено, что при синтезе материалов в системах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ при соотношении $\varphi = 1,0-2,0$ образуются продукты, содержащие Cu , Cu_2O и CuO . Отмечается закономерное повышение содержания Cu при увеличении соотношения φ . Выявлено, что наиболее эффективными восстановителями яв-

ляются гексаметиленetetрамин и мочеви́на при $\varphi > 1,75$.

При синтезе наноматериалов в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ при $\varphi = 1,25$ в результате экзотермической реакции образуется продукт, представляющий собой смесь оксидов CuO и NiO . А при $\varphi = 1,75$ основными фазами полученного материала являются NiO и твердый раствор $\text{Cu}_{0,63}\text{Ni}_{0,37}$, средний размер кристаллических образований составляет 50–100 нм (рис. 1).

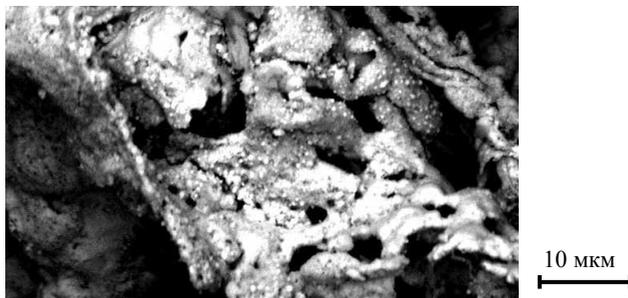


Рис. 1. Структура материалов, синтезированных в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ при $\varphi = 1,75$ ($\times 2000$)

Основными фазами в материале, синтезированном в указанной системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, являются: при $\varphi = 1,25$ – $\text{Cu}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}$ и NiO (примеси CuO и Cu_2O); при $\varphi = 1,75$ – $\text{Cu}_{0,86}\text{Ni}_{0,24}$ и NiO (примеси CuO и Cu_2O).

При использовании в качестве восстановителя гексаметилентетрамина получен продукт, состоящий из смеси $\text{Cu}_{0,48}\text{Ni}_{0,52}$, NiO , Cu и примесей CuO , Cu_2O (при $\varphi = 1,25$); $\text{Cu}_{0,51}\text{Ni}_{0,49}$ и Cu (при $\varphi = 1,75$) (рис. 2).

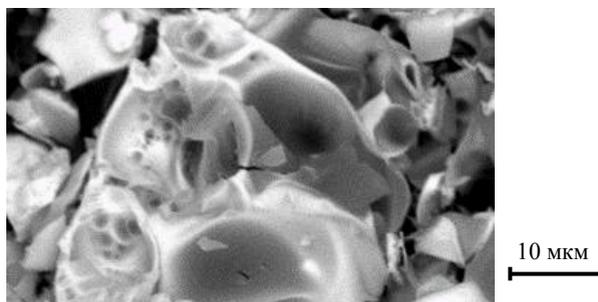


Рис. 2. Структура материалов, синтезированных в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при $\varphi = 1,75$ ($\times 2000$)

Таким образом, в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ при $\varphi = 1,75$ в результате экзотермического взаимодействия синтезирован

биметаллический нанокристаллический материал, состоящий из $\text{Cu}_{0,51}\text{Ni}_{0,49}$ и Cu (рис. 3). Согласно EDX-спектрам, кислородные соединения в материале отсутствуют.

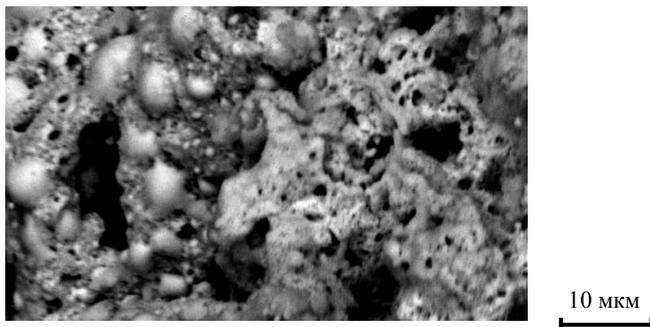


Рис. 3. Структура материалов, синтезированных в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ при $\phi = 1,25$ ($\times 2000$)

Следует отметить, что все синтезированные материалы имеют структуру высокопористой пены, которая легко дезагрегируется.

Таким образом, в исследуемых системах получены биметаллические и металлокерамические наноматериалы, которые могут использоваться в качестве каталитических нейтрализаторов отработавших газов автомобильных двигателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Structure and catalytic properties of Cu-Ni bimetallic catalysts for hydrogenation / W. Qiwu, Y. Jianlong, R. Jingfang, H. Minming, Y. Chunhua // *Catalysis Letters*. 1990. Vol. 4. Iss. 1. P. 63–74.
2. CO hydrogenation to methanol on Cu–Ni catalysts: Theory and experiment / F. Studt, F. Abild-Pedersen, Q. Wu, A.D. Jensen, B. Temel, J.-D. Grunwaldt, J.K. Nørskov // *Journal of Catalysis*. 2012. Vol. 293. P. 51–60.
3. Copper + Nickel-in-Charcoal (Cu–Ni/C): A Bimetallic, Heterogeneous Catalyst for Cross-Couplings / B.H. Lipshutz, D.M. Nihan, E. Vinogradova, B. R. Taft, Ž.V. Bošković // *Organic Letters*. 2008. Vol. 10. Iss. 19. P. 4279–4282.
4. Synthesis of CuNi/C and CuNi/ γ - Al_2O_3 Catalysts for the Reverse Water Gas Shift Reaction / M. Lortie, R. Isaifan, Y. Liu, S. Mommers // *International Journal of Chemical Engineering*. 2015. Vol. 2015. 9 p.
5. In Situ Preparation of Highly Stable Ni-Based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis / A. Cross, S. Roslyakov, K.V. Manukyan, S. Rouvimov, A. S. Rogachev, D. Kovalev, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan // *The Journal of Physical Chemistry*. 2014. Vol. 118. Iss. 45. P. 26191–26198.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Е.А. Ерш, А.Н. Шиманская, И.А. Левицкий

Научный руководитель – И.А. Левицкий, д-р техн. наук,
профессор

Белорусский государственный технологический университет

Разработаны составы для получения металлизированных глазурных покрытий для керамогранита. Установлены особенности структуро- и фазообразования синтезированных глазурей. Выявлена взаимосвязь между химико-минералогическим составом глазурной композиции, их структурой и физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: металлизированная глазурь, керамогранит, микротвердость, структура, кристаллические фазы.

FORMATION PARTICULARITIES OF METALLIC GLAZES FOR PORCELAIN FLOOR TILES

E.A. Ersh, H.N. Shymanskaya, I.A. Levitskii

Scientific Supervisor – I.A. Levitskii, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Belarusian State Technological University

Compositions of metallic glazes for porcelain floor tiles were developed. The features of structure and phase formation of synthesized glazes were investigated. The correlation between the chemical, mineralogical composition, the structure and physicochemical properties of the glaze was revealed.

Keywords: metallic glaze, porcelain floor tile, microhardness, structure, crystalline phases.

Одним из перспективных направлений в области получения декоративных покрытий керамических плиток является разработка составов глазурей, обладающих эффектом металлизации. Несмотря на сложность получения стабильного эффекта металлизации в условиях обжига керамических плиток в окислительной атмосфере, некоторым исследователям

[1–3] удалось разработать составы фриттованных глазурей для получения металлизированных покрытий керамических плиток. Эффект металлизации в данных покрытиях обусловлен кристаллизацией на их поверхности фосфата железа с модифицированной структурой, фосфида железа (FeP_4) и гематита (Fe_2O_3), тенорита и сегрегации металлической меди на поверхности глазури.

Целью исследования является получение блестящих металлизированных глазурных покрытий для керамогранита, обладающих физико-химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками в соответствии с ГОСТ 6787; выявление взаимосвязи структурных особенностей получаемых глазурей и их физико-химических свойств от химического состава сырьевой композиции.

Сырьевая композиция для получения металлизированных глазурей включала, %²: многокальциевую алюмоборосиликатную фритту 2/154 (производственный состав, применяющийся на ОАО «Керамин», г. Минск, Республика Беларусь) в количестве 22,5–32,5; оксид меди (II) – 10,0–17,5; полевой шпат – 25,0–30,0; содержание остальных компонентов (оксид железа(III), глинозем, доломитовая мука, огнеупорная глина, кварцевый песок) не изменялось и в сумме составляло 35 %.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0063 в количестве 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью (50 ± 1) % наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 % и покрытый ангобом полуфабрикат керамогранита. Заглазурованные опытными составами образцы подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMS-2500 (Италия) при температуре (1200 ± 5) °С в течение (50 ± 2) мин в производственных условиях ОАО «Керамин», поскольку в лабораторных условиях воспроизвести требуемый температурно-временной режим термообработки является проблематичным.

Исследование включало определение цветовых характеристик (координаты цвета, доминирующая длина волны, чистота тона, светлота), выполненное на спектрофотометре фирмы Proscan модели MC-122 (Германия – Республика Беларусь), цвета покрытий по 1000–цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева, блеска – на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С, микротвердость – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Рентгено-

² Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание

фазовый анализ проводился на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия). Микроструктура глазурных покрытий исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия). Синтезированные глазурные покрытия приведены на рис. 1.

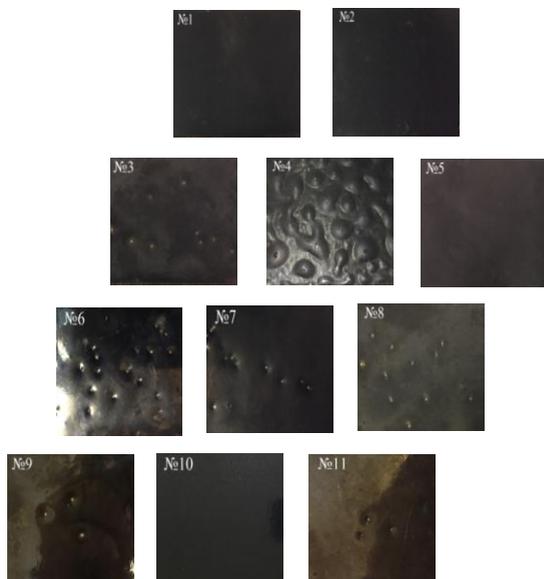


Рис. 1. Внешний вид синтезированных глазурей

Физико-химические свойства глазурей (ГОСТ 27180-2001):	
цвет покрытий.....	серовато-черный
фактура поверхности.....	матовая, полуматовая, блестящая
блеск.....	5–100 %
микротвердость.....	5800–8200 МПа
ТКЛР.....	$(58,7-72,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
термическая стойкость.....	150 °С
износостойкость.....	1 степень
химическая стойкость.....	все глазури стойкие к раствору № 3

С помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии выявлено, что в синтезированные глазурные покрытия обладают равномерной кристаллической структурой (рис. 2). В них присутствуют следующие кристаллические фазы: тенорит (CuO) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

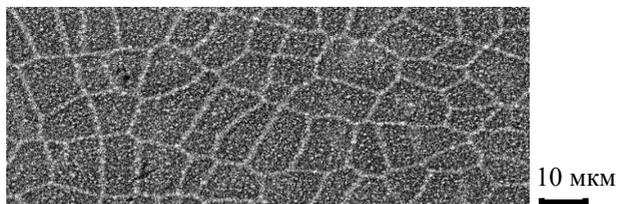


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок глазурей ($\times 1000$)

Таким образом, в результате проведенных исследований в качестве оптимального глазурного покрытия выбран состав 10 (см. рис. 1), характеризующийся следующим комплексом физико-химических свойств: блеск – 100 %; ТКЛР $-72,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; микротвердость – 6600 МПа; термическая стойкость – 150 °С; химическая стойкость – стойкий к раствору № 3 (ГОСТ 27180–2001); степень износостойкости – 1.

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» показали возможность использования разработанных покрытий в условиях промышленного производства по существующей технологии приготовления и нанесения глазурей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pekkan K.* Production of Metallic Glazes and Their Industrial Applications / K. Pekkan, E. Tasci, V. Uz // Journal of The Australian Ceramic Society Volume. 2015. Vol. 51, No 1. P.110–115.
2. *Pradell T.* Luster decoration of ceramics: mechanisms of metallic luster formation / T. Pradell, J. Molera, C. Bayes, P. Roura // Applied Physics A. 2006. Vol. 83. Iss. 2. P. 203–208.
3. *Cabrera M.J.* Obtención de esmaltes de aspectmetálico en baldosas fabricadas por monococción / M.J. Cabrera, V. Montins, A. Foó, P. Balfagón // Ceram Inf. 2006. Vol. 332. P. 63-70.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И НАЛИЧИЯ
ИНЕРТНОЙ ФАЗЫ НА КИНЕТИКУ АНОДНОГО
РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА Cu-Sn**

А.А. Касач, С.К. Клементович, И.И. Курило, Т.А. Шичкова

Научные руководители – И.И. Курило, канд. хим. наук, доцент;
Т.А. Шичкова, канд. хим. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Методом потенциостатической поляризации исследованы кинетические особенности анодного растворения сплава Cu-Sn и алмазно-металлических композиций на его основе в зависимости от наличия инертной фазы и ионного состава сернокислого электролита.

Ключевые слова: сплав Cu-Sn, алмазно-металлические композиции, анодное растворение.

**EFFECT OF ELECTROLYTE COMPOSITION
AND AVAILABILITY OF INERT PHASE ON KINETICS
OF ANODIC DISSOLUTION OF Cu-Sn ALLOY**

A.A. Kasach, S.K. Klementovich, I.I. Kurilo, T.A. Shitchkova

Scientific Supervisors - I.I. Kurilo, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor, T.A. Shitchkova, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Belarusian State Technological University

Influence of the inert phase presence and ionic composition of the sulphate electrolyte on the kinetic of the anodic dissolution of Cu-Sn alloy and diamond-metal composition on its base have been studied by the potentiostatic polarization method.

Keywords: Cu-Sn alloy, diamond-metal compositions, anodic dissolution.

Разработка высокоэффективных способов переработки металлсодержащих промышленных отходов в настоящее время является актуальной задачей, так как не только позволяет существенно расширить сырьевую базу, но и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду. Несмотря на относительную энергоёмкость, применение для этих целей

электрохимических методов имеет ряд преимуществ по сравнению с химическими, так позволяет селективно извлекать цветные металлы в пригодном для повторного использования виде, многократно использовать рабочие растворы, избежать образования токсичных побочных продуктов.

Как известно, кинетика и механизм электрохимического растворения сплавов зависят не только от природы металлов, состава электролита и условий электролиза, но также от структуры и степени дефектности поверхности, которая значительно увеличивается при наличии в их составе инертной неметаллической фазы, в частности, синтетических алмазных порошков [1–3].

Целью работы было изучение кинетических особенностей анодного растворения в растворах серной кислоты образцов сплава Cu-Sn (Cu – 80 % мас., Sn – 20 % мас.), который широко используется в промышленности для изготовления режущего и абразивного инструмента, а также алмазно-металлических композиций на его основе, содержащих до 50 % синтетических алмазов зернистостью 315/400.

Перед проведением каждого испытания образцы механически шлифовали наждачной бумагой с финальным размером зерна 15 мкм, после чего промывали дистиллированной водой и высушивали. Химическую подготовку поверхности проводили согласно ГОСТ 9.402.80. В качестве фонового электролита применяли 1 М серную кислоту. Хроновольтамперометрические исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата PGSTAT 302N (Methrom Autolab). Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – платина. Потенциалы пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Все электрохимические исследования, представленные в работе, проводили не менее трех раз.

Как показали хроновольтамперометрические исследования, в сернокислых растворах при потенциалах 0,1–0,4 В наблюдается область активного растворения сплава Cu-Sn (рис. 1). На этом участке выполняется тафельская зависимость потенциала от плотности тока. При потенциале 0,47 В скорость образования пассивных пленок равна скорости растворения сплава. Высокие значения эффективной энергии активации $A_{эф}$ (> 40 кДж/моль), рассчитанные с использованием температурно-кинетического метода, и ее значительная зависимость от потенциала свидетельствуют о том, что в области активного растворения анодный процесс лимитируется электрохимической стадией. При более положительных потенциалах торможение анодного процесса определяется не только концентрационной поляризацией и потенциалом реализации анодного растворения, но и возможностью протекания анодного процесса с образованием оксидов и гидроксидов металлов, а также тормозящим воздействием образующихся продуктов на процесс анодного растворения сплава.

ва. Незначительная разница между потенциалом начала образования оксидной пленки и потенциалом начала видимой пассивации свидетельствует о небольшом перенапряжении процесса образования защитных пленок и об их незначительном химическом растворении. Рассчитанные значения $A_{эф}$ позволяют утверждать, что при этих потенциалах анодный процесс протекает в области смешанной кинетики.

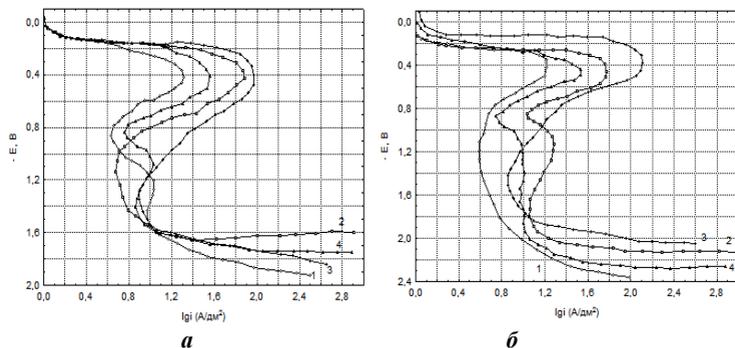


Рис. 1. Потенциостатические анодные поляризационные кривые сплава Cu-Sn (а) и алмазно-металлических композиций (б) в сернокислых растворах. Состав электролита, моль/дм³: 1 – H₂SO₄ 1; 2 – H₂SO₄ 1, Na₂SO₄ 0,21; 3 – H₂SO₄ 1, NaCl 0,14; 4 – H₂SO₄ 1, CuSO₄ 0,15. Температура 20°С.

При потенциале полной пассивации (0,75 В) скорость процесса на электроде мало зависит от величины потенциала. Это определяется тем, что с ростом величины анодного потенциала наряду с повышением содержания кислорода в пассивирующей пленке происходит ее утолщение. При потенциалах 0,75–1,6 В наблюдается область пассивации, а при потенциале >1,6 В образец переходит в транспассивное состояние и начинается процесс активного выделения кислорода. Анализ кривых зависимости $A_{эф}$ от E и наличие на них максимумов в этой области потенциалов позволяют сделать вывод, что анодный процесс лимитируется диффузией и включает в себя адсорбционно-десорбционные стадии, в результате которых на поверхности образца формируется новая фаза, и, по всей видимости, свидетельствует об участии в анодном процессе ионов SO_4^{2-} или HSO_4^- .

Введение в сернокислый электролит депассиваторов (хлорид-ионов), дополнительных количеств сульфат-ионов, а также ионов меди позволяет существенно изменить кинетику протекания электродных процессов. Исследования показали, что с увеличением общей концентрации анионов наблюдается увеличение токов активного растворения, что объясняется адсорбцией анионов и образованием комплексов, как в объеме раствора, так и адсорбированных на поверхности электрода. Особенно

сильное влияние на скорость процесса ионизации металлической связи ввиду специфической адсорбции оказывают ионы хлора. С точки зрения адсорбционной теории пассивации, ионы хлора препятствуют образованию кислородного барьера, а хлорный барьер, в свою очередь, не обладает защитными свойствами по причине хорошей растворимости хлоридов.

Введение в серноокислый электролит ионов меди в количестве $0,15$ моль/дм³ приводит к увеличению скорости анодного процесса, что объясняется тем, что при низких концентрациях ионы Cu^{2+} выступают как окислитель и вступают в реакцию диспропорционирования с металлом связи: $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}^+$. Однако дополнительные исследования показали, что при более высоких концентрациях ионов Cu^{2+} наблюдается процесс солевой пассивации анода, обусловленный образованием на его поверхности соединений меди(II).

Изучение влияния ионного состава электролита на значения характерных точек анодных поляризационных кривых для сплава Cu-Sn, содержащего в своем составе синтетические алмазы, показало (см. рис. 1), что наличие инертной непроводящей фазы оказывает существенное влияние на кинетику анодного растворения матричного сплава, что объясняется структурной и, вследствие этого, сильно выраженной энергетической неоднородностью поверхности анода. Как следует из полученных данных, изменение дефектности истинной поверхности анода, обусловленное наличием инертной фазы, вызывает некоторое повышение плотности тока при одном и том же значении потенциала (в присутствии хлорид-ионов, это повышение более заметно), а также усиление процессов анизотропного растворения, обусловленного разной скоростью травления различных граней монокристаллов. С другой стороны, участки инертной фазы являются достаточно активными центрами кристаллизации и способствуют солевой пассивации анода, что приводит к значительному уменьшению токов полной пассивации и смещению потенциала полной пассивации в катодную область во всех исследуемых растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электрохимическое латунирование стали в ультразвуковом поле / И.И. Курило, А.А. Черник, И.М. Жарский, Е.В. Михедова // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 21. № 4. С. 33–38.
2. Сонохимическое электроосаждение медных покрытий / А.А. Касач, И.И. Курило, Д.С. Харитонов, С.Л. Радченко, И.М. Жарский // Журн. приклад. химии. 2018. Т. 91, № 2. С. 133–139.
3. Исследование коррозионной стойкости никелевых покрытий, полученных из низкотемпературных электролитов никелирования / И.В. Антихович, Д.С. Харитонов, А.А. Черник, И.Б. Добрыдень // Журн. приклад. химии. 2017. Т. 90, № 4. С. 469–476.

**СИНТЕЗ Li, K, Ca, Mg И Zn - ФОРМ
ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА Y
ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ**

Д.К. Хасанов¹, А. В. Самойлов¹, Б.И. Кутепов^{1,2}

Научный руководитель – Б.И. Кутепов, д-р хим. наук, профессор

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет,

²Институт нефтехимии и катализа – ОСП ФГБНУ Уфимского ФИЦ РАН

Изучено влияние продолжительности и количества ионных обменов на степень обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} в алюмосиликате, гранулы которого представляют собой единые сростки кристаллов цеолита Y.

Ключевые слова: гранулированный цеолит Y, синтез, ионообменные формы, степень обмена.

**SYNTHESIS OF Li, K, Ca, Mg and Zn –
GRANULATED ZEOLITE Y FORM OF HIGH CRYSTALLITY**

D.K. Khasanov¹, A. V. Samoilov¹, B.I. Kutepov^{1,2}

Scientific Supervisor - B.I. Kutepov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

¹Ufa State Petroleum Technological University

²The Institute of Petrochemistry and Catalysis

The effect of the duration and amount of ion exchanges of Na^+ cations on the cations of K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Zn^{2+} in crystalline aluminosilicate whose granules are single intergrowths of zeolite Y crystals on the degree of exchange of these cations is studied.

Keywords: adsorption, adsorbents, granular zeolite Y, synthesis, ion exchange forms, degree of exchange, adsorption capacity.

Наиболее крупнотоннажным синтетическим цеолитом, применяемым в катализе, является цеолит Y [1]. В реакторах с неподвижным слоем цеолитсодержащие катализаторы применяют в гранулированном виде. Синтез последних осуществляют по двум основным направлениям. Первое – приготовление цеолитных гранул с использованием различных связующих веществ [2]. Второе – синтез гранулированных цеолитов Y высо-

кой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (Ymmm), гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов [3]. Подобные цеолитные гранулы обладают более высокими значениями адсорбционных характеристик и механической прочности, чем гранулы со связующими веществами.

Наличие катионов в полостях пористой структуры цеолитов обуславливает следующие их особенности как адсорбентов и катализаторов [4]: влияние природы и содержания обменных катионов на размеры входных окон в полости и кислотно-основные свойства цеолитов.

Цеолиты Y обычно синтезируют в Na-форме. Сведения о получении других катионных форм приведены в литературе для высокодисперсного цеолита Y [5]. Для цеолита Ymmm такая информация отсутствует. Можно предположить, что для него основные закономерности обмена катионов сохраняются. В то же время гранулы цеолита Ymmm представляют собой единые сростки кристаллов, поэтому для них возможны особенности поведения в обменных процессах. В связи с изложенным данная работа посвящена синтезу в K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} -форм цеолита Ymmm.

Li, K, Ca, Mg и Zn - формы гранулированного цеолита Ymmm диаметром 1,6 мм ($LiNaYmmm$, $KNaYmmm$, $CaNaYmmm$, $MgNaYmmm$ и $ZnNaYmmm$) получали из его Na-формы ионным обменом в растворах соответствующих хлоридов. Эксперименты по ионному обмену проводили при 70 °С, исходной концентрации соли в растворе 70 г/л (избыток второго обменного катиона по отношению к натрию) в изотермическом реакторе периодического действия в течение 20-120 минут при перемешивании. Такие условия обмена выбраны на основании результатов, полученных ранее в работе [6]. Там же приведено более подробно описание методики обмена катионов, а также описание методик определения химического состава жидкой и твердой фаз, фазового состава.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты изучения влияния продолжительности первого обмена на степень обмена катионов Na^+ (αNa) на катионы Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} в цеолите Ymmm. Видно, что обмен катионами между жидкой и твердой фазами происходит за первые 15 минут. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки не приводит к увеличению αNa из-за установления равновесия. Для увеличения αNa использовали повторные ионообменные обработки.

В дальнейшем изучено влияния природы обменного катиона и количества обработок на αNa при обмене на катионы Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} в цеолите Ymmm. Для сравнения были также получены аналогичные обменные формы высокодисперсного цеолита Y с размером частиц 1,0 – 8,0 мкм.

Таблица 1. Влияние продолжительности первого обмена катионов Na⁺ на катионы Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ в цеолите Ymmm

Продолжительность обмена, мин	αNa на:				
	Li ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺
5	0,19	0,33	0,31	0,15	0,15
10	0,21	0,42	0,40	0,27	0,24
15	0,27	0,54	0,47	0,33	0,31
20	0,27	0,48	0,47	0,33	0,31
40	0,27	0,47	0,47	0,33	0,31
80	0,27	0,48	0,47	0,33	0,31
120	0,27	0,54	0,47	0,33	0,31

Установлено, что в цеолите Ymmm для достижения максимальной αNa необходимы четыре обменные обработки. Дальнейшее увеличение их количества не оказывает заметного влияния. Максимальные значения (αNa) при обмене в цеолите Ymmm на катионы Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ равны 0,51; 0,72; 0,68; 0,50 и 0,64, соответственно. Несовпадение значений обусловлено различием собственных размеров и энергий гидратации указанных выше ионов [5]. Для высокодисперсного цеолита Y αNa на катионы Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ равны 0,56; 0,81; 0,74; 0,55 и 0,70, соответственно.

По данным РФА до обмена степень кристалличности высокодисперсного цеолита NaY близка к 100,0 % отн., а для NaYmmm она составляет 90,0-94,0 % отн. После обмена Na⁺ на указанные выше катионы эти величины, практически, не меняются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T.F. Degnan Jr. Recent progress in the development of zeolitic catalysts for the petroleum refining and petrochemical manufacturing industries // Studies in Surface Science and Catalysis. 2007. Vol. 170, Part 1. P. 54-65.
2. Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение / Э.М. Мовсумзаде, М.Л. Павлов, Б.Г. Успенский, Н.Д. Костина. Уфа: Реактив, 2000. 230 с.
3. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure / O.S. Travkina, M.R. Agliullin, N.A. Filippova, A.N. Khazipova, I.G. Danilova, N.G. Grigor'eva, Nama Narendra, M.L. Pavlov and B.I. Kutepov // RSC Advances. 2017. № 7. P. 32581-32590
4. Жданов С.П. Синтетические цеолиты / С.П. Жданов, С.С. Хвощев, Н.Н. Самулевич. М.: Химия, 1981. 264 с.
5. Толмачев А.М. Исследование цеолитов как селективных ионообменников для разделения смесей близких по свойствам веществ и изотопов // Современные проблемы физической химии. М.: МГУ, 1978. Т.10. С.134-190.
6. Получение высокоэффективных цеолитных адсорбентов KNaA, не содержащих связующих веществ / Б.И. Кутепов, М.Л. Павлов, И.Н. Павлова, О.С. Травкина // Химическая технология. 2009. № 3. С.132-136.

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МИЦЕЛЛООБРАЗОВАТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА

С.В. Молодочкина, Е.В. Ларионова, Д.В. Лошадкин

Научный руководитель – Д.В. Лошадкин, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Установлено, что скорость окисления постоянно изменяется при окислении метиллинолеата в мицеллах, как Triton X-100, так и SDS. То есть, система находится в нестационарном режиме. Кроме того, закономерности изменения скорости окисления зависят не только от условий эксперимента, но и от того какое поверхностно-активное вещество используется. Причиной таких различий, может быть не только разное число агрегации, но и то, что Triton X-100 подвергается заметному окислению, в отличие от SDS.

Ключевые слова: кинетика окисления, метиллинолеат, трет-октилфенол полиэтиленгликоль, додецилсульфат натрия.

THE INFLUENCE OF CHARACTERISTICS OF THE MICELLE-FORMING AGENT ON THE KINETICS OF OXIDATION OF METHYL LINOLEATE

S.V. Molodochkina, E.V. Larionova, D.V. Loshadkin

Scientific Supervisor - D.V. Loshadkin, Candidate of Chemical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

It is established, that the rate of oxidation is constantly changing the oxidation of methyl linoleate in micelles, both Triton X-100 and SDS. That is, the system is in non-stationary mode. In addition, the patterns of change in the oxidation rate depend not only on the experimental conditions, but also on the surface active agent used. The reason for such differences, maybe not only a different number of aggregations, but also that Triton X-100 undergoes significant oxidation, unlike SDS.

Keywords: oxidation kinetics, methyl linoleate, octylphenol ethoxylate, sodium dodecyl sulfate

Мицеллярные водные системы метиллинолеата являются моделью для изучения окислительных процессов в биологических системах [1]. Используемые поверхностно-активные вещества могут быть ионогенны-

ми и неионогенными и отличаться по числу агрегации. Кроме того, некоторые поверхностно-активные вещества могут подвергаться цепному окислению по свободно-радикальному механизму, то есть не являются инертными компонентами системы. Например, Triton X-100 подвергается окислению, а додецилсульфат натрия (SDS) практически нет [1, 2]. Очевидно, что этот факт должен влиять на окисление всей мицеллярной системы. Поэтому целью настоящей работы явилось исследование влияния характеристик мицеллообразователя окисления метиллинолеата.

В данной работе представлены экспериментальные данные и результаты компьютерного моделирования окисления метиллинолеата в мицеллах *трет*-октилфенол полиэтиленгликоля и додецилсульфат натрия. Окисление метиллинолеата проводили в водном фосфатном буфере с $\text{pH} = 7,4$ при $37\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием водорастворимого инициатора 2,2'-азобис(2-метилпропионамид)дигидрохлорида. Для определения концентрации кислорода в системе использовался биологический кислородный монитор YSI-5300A (США).

Установлено, что скорость окисления постоянно изменяется при окислении метиллинолеата в мицеллах как Triton X-100, так и SDS. То есть система находится в нестационарном режиме. Кроме того, закономерности изменения скорости окисления зависят не только от условий эксперимента, но и от того какое поверхностно-активное вещество используется. Причиной таких различий, может быть не только разное число агрегации, но и то, что Triton X-100 подвергается заметному окислению, в отличие от SDS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогинский В.А.* Кинетика цепного окисления метиллинолеата в мицеллярных водных растворах додецилсульфата натрия // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37, № 4. С. 521.
2. *Касаикина О.Т.* Окисление неионных поверхностно-активных веществ молекулярным кислородом / О.Т. Касаикина, Е.А. Менгеле, И.Г. Плащина // Коллоидный журн. 2016. Т.78, № 6. С. 1-5.

**СИНТЕЗ ИМИДОВ НА ОСНОВЕ (1R,2S,3R,4R,5S)-5-
ФЕНИЛБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТАН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ И ПРОИЗВОДНЫХ
3-ТРИФТОРМЕТИЛАМИНОБЕНЗОЛА**

В.Д. Буланина, А.А. Коверда, Е.Р. Кофанов

Научный руководитель – Е.Р. Кофанов, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются способы синтеза имидов на основе фенилнорборнандикарбоновой кислоты, содержащих замещенный 3-три-фторметилфенильный радикал.

Ключевые слова: реакция имидизация, фенилнорборнандикар-боновая кислота, 3-трифторметиланилин, имидный цикл.

**THE REACTION IMIDSOF (1S,2R,3S,4R,5R)-5-
PHENYLBICYCLO[2.2.1]HEPTANE-2,3-DICARBOXYLIC
ACID WITH DERIVATIVES
OF 3-TRIFLUOROMETHYLAMINE BENZENE**

V.D.Bulanina, A.A. Koverda, E.R. Kofanov

Scientific Supervisor – E.R. Kofanov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The reaction imids of phenylnorbornanedicarboxylic acid with derivatives of 3-trifluoromethylamine benzene was studied.

Keywords: imidizationreaction, phenylnorbornanedicarboxylic acid, 3-trifluoromethylaniline, imide cycle.

(1R,2R,3S,4S)-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновая кислота и ее производные используются для синтеза биологически активных веществ и лекарственных препаратов, обладающих противоопухолевыми и противотуберкулезными свойствами [1]. Наличие в своей структуре «жесткого» и в тоже время нелинейного норборнанового фрагмента является

идеальной моделью для синтеза пептидных препаратов [2]. В настоящее время уже синтезированы и изучены на противораковую активность имиды (1*R*,2*R*,3*S*,4*S*)-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты, содержащие в своей структуре замещенный 3-трифторметилфенильный радикал [3]. Данные соединения демонстрируют сильное связывание за счет анилинового фрагмента, а также ингибируют рост клеток рака благодаря бициклической части. Это делает имиды на основе (1*R*,2*R*,3*S*,4*S*)-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты и производных 3-трифторметиламинобензола привлекательными объектами для синтеза новых биологически активных веществ.

Целью данной работы является синтез имидов на основе фенилнорборнандикарбоновых кислот и производных 3-трифторметиламинобензола как потенциальных биологически активных веществ, обладающих противораковыми свойствами.

Синтез (1*R*,2*S*,3*R*,4*R*,5*S*)-5-фенилбицикло[2.2.1]гептан-2,3-дикарбоновой кислоты осуществляли алкилированием бензола (1*R*,2*R*,3*S*,4*S*)-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислотой **1**. В качестве катализатора был использован алюминий хлористый, взятый в 3-х кратном мольном избытке по отношению к кислоте **1** (схема 1).

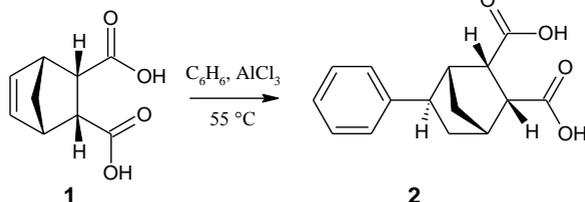


Схема 1

Затем была исследована модельная реакция синтеза имидов на основе (1*R*,2*S*,3*R*,4*R*,5*S*)-5-фенилбицикло[2.2.1]гептан-2,3-дикарбоновой кислоты и производных 3-трифторметиламинобензола. В процессе реакции возможно неполное или полное замыкание имидного цикла (схема 2).

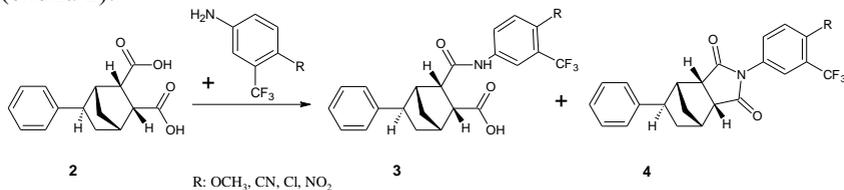


Схема 2

Задачей исследования являлось изучение зависимости характера продуктов реакции и их соотношения (амид/имид) от условий протека-

ния: используемого растворителя и использования вспомогательных реагентов.

Поскольку известно, что уксусная кислота при нагревании способствует замыканию ангидридного цикла в дикарбоновой кислоте **2**, синтез имидов проводили при нагревании в ледяной уксусной кислоте в течение 5 часов. Было обнаружено, что в ходе реакции происходит неполное замыкание цикла и образуется только амид **4**.

Применение уксусного ангидрида, как водоотнимающего агента, приводит к образованию к смеси амида и имида в соотношении 4:1.

Амид, выделенный в ходе нагревания в уксусной кислоте, был дополнительно подвергнут термической ангидридизации. Это привело к образованию имида **4**, но общий выход продукта оказался небольшим из-за трудности выделения.

Поскольку данные ароматические амины являются слабыми нуклеофильными агентами и не склонены к полному замыканию имидного цикла, были использованы вспомогательные реагенты для достижения полного замыкания имидного цикла. В качестве вспомогательных реагентов применялись ТЭА, пиридин, 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодимид (ED1), дициклогексилкарбодимид (DCC). Также была предпринята попытка получения имида из полученного ранее амида нагреванием в уксусном ангидриде в присутствии ацетата натрия.

Результаты представлены в таблице:

Вспомогательный реагент, растворитель	Амид	Имид
ТЭА, ДМФА	-	+
ТЭА, толуол	-	+
Пиридин, уксусная кислота	-	+
ED1, ацетон	+	-
DCC, ацетон	-	+

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gul M. Heck-type hydroarylations and 1,3-dipolar cycloaddition reactions of new tricyclic hydrazones / M. Gul, N. Ocal // Canadian Journal of Chemistry. 2010. Vol. 88. Pp. 323-330.
2. Demonstration of endo-cis-(2S,3R)-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonyl Unit as a Reverse-Turn Scaffold and Nucleator of Two-Stranded Parallel β -Sheets: Design, Synthesis, Crystal Structure, and Self-Assembling Properties of Norborneno Peptide Analogues / D. Ranganathan, V. Haridas, S. Kurur, A. Thomas, K.P. Madhusudanan, R. Nagaraj, A.C. Kunwar, A.V.S. Sarma, I.L. Karle // Journal of the American Chemical Society. 1998. Vol. 120. Pp. 8448-8460.
3. Salvati M., Et. all. Structure based approach to the design of bicyclic-1H-isoindole-1,3(2H)-dione based androgen receptor antagonists // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2005. Vol. 15. Pp. 271-276.

**СИНТЕЗ ГЕТАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ АНГИДРИДОВ
ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРИМЕРЕ
2,3-ДИГИДРОФТАЛАЗИН-1,4-ДИОНА**

А.А. Иконникова, К.Л. Овчинников

Научный руководитель – К.Л. Овчинников, канд. хим. наук

Ярославский государственный технический университет

В данной работе рассматривается возможность синтеза гетарилзамещенных ангидридов янтарной кислоты, включающий присоединение по аза-реакции Михаэля гетероциклических соединений на примере 2,3-дигидрофталазин-1,4-диона.

Ключевые слова: аза-реакция Михаэля, диэтилсукцинат, гетероциклические соединения.

**SYNTHESIS OF HETARIL-SUBSTITUTED ANHYDRIDES
OF SUCCINIC ACID ON THE EXAMPLE
2,3-DIGIDROFTALAZINE-1,4-DION**

A.A. Ikonnikova, K.L. Ovchinnikov

Scientific Supervisor – K.L. Ovchinnikov, Candidate of Chemical Sciences

Yaroslavl State Technical University

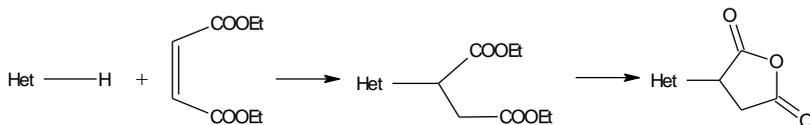
In this paper, the possibility of synthesizing hetaryl-substituted succinic anhydrides, including the addition of a heterocyclic compounds on aza-Michael by the example of 2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione.

Keywords: aza-reaction of Michael, diethylsuccinate, heterocyclic.

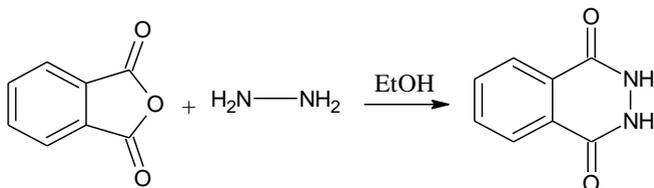
Целью данной работы был синтез новых ангидридов, содержащих гетероциклический фрагмент.

Ангидриды являются реагентами, используемыми для функционализации различных соединений, в том числе при получении биологически активных соединений. Многие гетероциклические соединения, и, в частности, 2,3-дигидрофталазин-1,4-дион проявляют фармакологическую и биологическую активность [1-3].

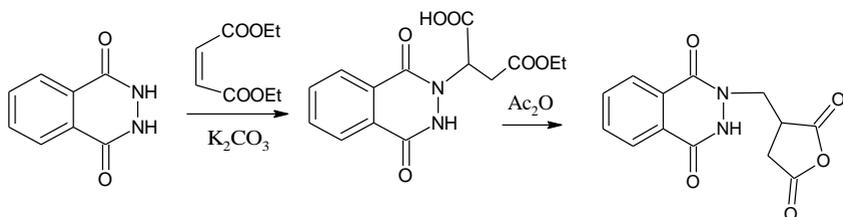
Целью этой работы был синтез новых ангидридов, содержащих гетероциклический фрагмент. Для этого был использован подход, включающий присоединение гетероциклических соединений к диэтилмалеату по *aza*-реакции Михаэля с последующим образованием ангидрида замещенной янтарной кислоты.



Для отработки условий проведения реакций был выбран 2,3-дигидрофталазин-1,4-дион, который получали взаимодействием фталевого ангидрида с 60 %-ным гидразингидратом в среде этанола при кипении в течение 2 часов. Выход продукта составил 91 %.



Для присоединения 2,3-дигидрофталазин-1,4-диона к диэтилмалеату по *aza*-реакции Михаэля были использованы следующие условия: растворитель – ДМФА, основание – карбонат калия, время реакции – 3 часа, температура реакции 90 °С [4].



Из реакционной смеси был выделен продукт частичного гидролиза – моноэфир, с выходом около 10 %.

Для повышения выхода продукта, растворитель был сменен на *N,N*-диметилацетамид (ДМА) квалификации х.ч., из-за лучшей термической стабильности и меньшего количества примесей и воды.

Для определения температуры проведения реакции был проведен опыт с последовательным подъемом температуры от 50 до 90 °С. По ре-

зультатам хроматографического анализа отобранных проб реакционной смеси было установлено, что реакция протекает с удовлетворительной скоростью при температуре 80 °С.

В ходе реакции происходит частичный гидролиз эфирных групп. Выделенным из реакционной смеси продуктом является моноэфир 2-(1,4-диоксо-3,4-дигидрофталазин-2(1*H*)-ил)бутандикарбоновой кислоты. Такие моноэфиры могут образовывать соответствующие ангидриды замещенных янтарных кислот при взаимодействии различными дегидратирующими реагентами, например, с уксусным ангидридом.

В настоящее время отрабатываются условия получения ангидридов замещенных янтарных кислот из соответствующих моноэфиров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthesis of New 2-[1(2H)-Phthalazinon-2-yl]acetamide and 3-[1(2H)-Phthalazinon-2-yl]propanamide Derivatives as Antinociceptive and Anti-inflammatory Agents / D. Dogruer, E. Kupeli, E. Yesilada, F. Sahin // Arch. Pharm. 2004. V. 337, 6, p. 303-310.
2. Yokota R. Recent Advances in Polyimide Resins and the Composites // Journal of Network Polymer. 2006. V. 27, 4. P. 221-231.
3. Stenzenberger H. Recent advances in thermosetting polyimides // British Polymer Journal. 1988. V. 20, 5. P. 383-396.
4. Сопряженное присоединение азотсодержащих гетероциклических соединений к производным малеиновой и итаконовой кислот / Т.А. Бобова, А.В. Колобов, М.С. Черкалин, К.Л. Овчинников, С.С Рожков // Актуальные проблемы органической химии: сб. всерос. молодеж. науч. конф. 2012. С. 48–49.

ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА В СИНТЕЗЕ 2,4-ЗАМЕЩЕННЫХ 3,4-ДИГИДРО-2H-ТИОПИРАНОВ

Е.А. Меркулова, А.В. Колобов

Научный руководитель – А.В. Колобов, д-р хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В статье рассматривается однореакторный синтез 2,4-замещенных b-конденсированных производных 3,4-дигидро-2H-тиопирана.

Ключевые слова: эндиловый ангидрид, 3,4-дигидро-2H-тиопиран, реактив Лавессона, однореакторный синтез.

DERIVATIVES OF CYCLOHEXENE IN SYNTHESIS OF 2,4-SUBSTITUTED 3,4-DIHYDRO-2H-THIOPIRANES

E.A. Merkulova, A.V. Kolobov

Scientific Supervisor – A. V. Kolobov, Doctor of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The paper examines a one-pot synthesis of 2,4-substituted b-condensed derivatives of 3,4-dihydro-2H-thiopyran.

Keywords: endic anhydride, 3,4-dihydro-2H-thiopyran, Lawesson's reagent, one-pot synthesis.

Производные тиопирана обладают широким спектром биологического действия, в том числе антибактериальным и противовирусным эффектом, исследуются в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов.

Известные способы синтеза тиопиранового фрагмента, как правило, являются многостадийными и приводят к образованию целевых веществ с низкими выходами [1]. Наиболее простым подходом является гетерореакция Дильса-Альдера с использованием α , β – ненасыщенных тиокетонов. Из-за неустойчивости последних синтез проводят в две стадии: сначала выделяют димер тиохалкона, затем его вводят во взаимодействие с требуемым диенофилом. В условиях реакции происходит тер-

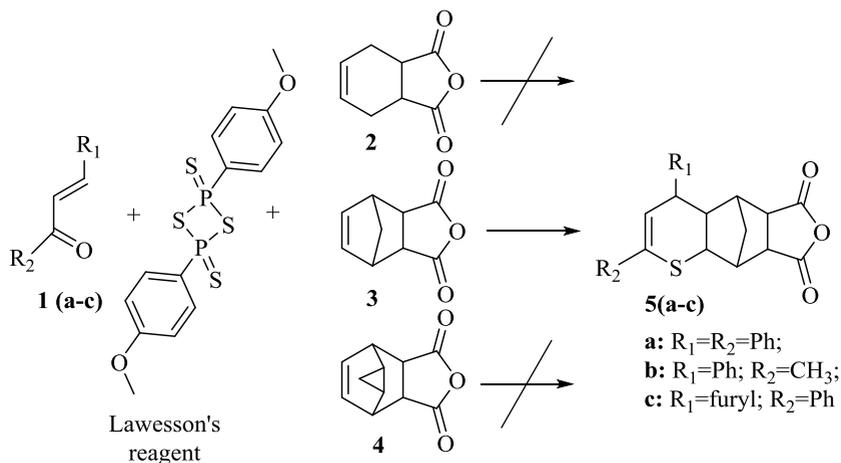
молиз димера и образующийся мономер гетеродиена вступает в реакцию Дильса-Альдера и образует целевой тиопиран.

Ранее нами был разработан однореакторный способ получения производных 3,4-дигидро-2Н-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты, обеспечивающий хороший выход продуктов и позволяющий проводить очистку веществ перекристаллизацией из подходящего растворителя [2].

В продолжение исследований нами были введены в гетерореакцию Дильса-Альдера производные циклогексена: ангидриды циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты **2**, 5-норборнен-2,3-дикарбоновой **3** и трицикло[3.2.2.0^{2,4}]нон-8-ен-6,7-дикарбоновой **4** кислот.

Описан лишь один пример гетерореакции Дильса-Альдера с использованием норборнена в качестве диенофила, приводящий к продукту реакции с 9%-ным выходом [3].

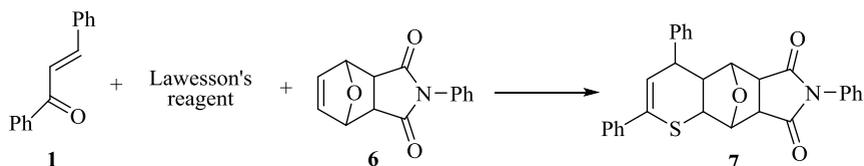
В результате эксперимента было показано, что только использование соединений, содержащих норборненовый фрагмент (схема 1) успешно приводит к образованию целевых продуктов. В двух других случаях реакция не протекает.



Аналогичные результаты были получены и при использовании N-арилимидов 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты.

Полученные результаты можно объяснить повышенным напряжением норборненового цикла (23,6 ккал/моль-норборнен, 16 ккал/моль - трицикло[3.2.2.0^{2,4}]нон-8-ен и 2,67 ккал/моль-циклогексен[4]), что приводит к высокой реакционной способности и успешному протеканию циклоприсоединения.

Введению в реакцию каркасного диенофила **6**, содержащего в своей структуре кислородный мостик, также приводит к успешному образованию аддукта диенового синтеза с сохранением системы С-О-С связей.



Среди рассмотренных производных циклогексена только соединения, содержащие бицикло[2.2.1]гепт-2-еновый фрагмент, или их кислородные аналоги, вступают в реакцию с α , β – ненасыщенными тиокетонами и приводят к образованию 2,4-замещенных *b*-конденсированных производных 3,4-дигидро-2*H*-тиопирана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poleschner H.* A practical synthesis of thiopyrylium tetrafluoroborate from ethyl vinyl sulfide / H. Poleschner, K. Seppelt // *Eur. J. Org. Chem.* 2001. P. 2477- 2480.
2. *Меркулова Е.А.* Новый подход к синтезу *N*-арилмидов 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты / Е.А. Меркулова, А.В. Колобов // Шестидесят девятая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием: сб. материалов конф. [Электронный ресурс]. 2016. С. 207-210.
3. *Karakasa T.* Chemistry of α , β -unsaturated thione dimers. 2. Reactions of Thiochalcones and 2-Arylidene-1-thiotetralones with Some Olefins and the Parent Ketones of the Thiones / T. Karakasa, S. Motoki // *J. Org. Chem.* 1979. Vol. 44, № 23. P. 4151–4155.
4. *Allinger N.L.* Conformation analysis. LXXXIV. A study of structures and energies of some alkenes and cycloalkenes by the force field method / N.L. Allinger, J.T. Sprague // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. Vol. 94, № 16. P. 5734-5747.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 3,4-ДИГИДРО-2H-ТИОПИРАНОВ С ГАЛОГЕНАМИ И ГАЛОГЕНОВОДОРОДАМИ

О.А. Беляева, Е.А. Меркулова, О.С. Горячева, А.В. Колобов

Научный руководитель – А.В. Колобов, д-р хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В статье рассматриваются реакции галогенирования и гидрогалогенирования N-n-толилимиды 3,4-дигидро-2H-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты.

Ключевые слова: 3,4-дигидро-2H-тиопиран, галагенирование, гидрогалогенирование

ON INTERACTION OF 3,4-DIHYDRO-2H-THIOPIRANES WITH HALOGEN AND HALOGEN HYDROGEN

**O.A. Belyaeva, E.A. Merkulova, O.S. Goryacheva
A.V. Kolobov**

Scientific Supervisor – A.V. Kolobov, Doctor of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The reaction of halogenation and hydrohalogenation of N-p-tolylimide of 3,4-dihydro-2H-thiopyran-2,3-dicarboxylic acid is considered in the article.

Keywords: 3,4-dihydro-2H-thiopyran, halogenation, hydrohalogenation

Тиопираны представляют собой класс малоизученных соединений. Разработка одностадийного метода синтеза производных 3,4-дигидро-2H-тиопирана сделала этот класс соединений более доступным. В настоящей работе исследуется взаимодействие галогенов и галогеноводородов с N-n-толилимиды 3,4-дигидро-2H-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты.

Хотя реакции 3,4-дигидро-2H-тиопиранов с галогенами не описаны в литературе, можно предположить, что они будут проходить аналогично галогенированию 3,4-дигидро-2H-пиранов (схема 1) [1].

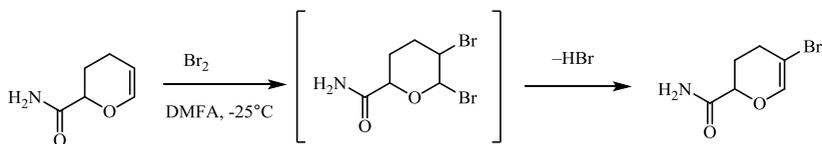


Схема 1. Взаимодействие 3,4-дигидро-2H-тиопиран-2-карбоксамид с бромом

Надо отметить, что простейшие тиопираны в обычных условиях склонны к образованию солей тиопирилия при действии галогенов (схема 2), хлороводорода или бромоводорода. Описано галогенирование 2H-тиопиранов при действии N-бромсукцинимид и N-хлорсукцинимидом в присутствии перекиси бензоила (схема 3) [2].

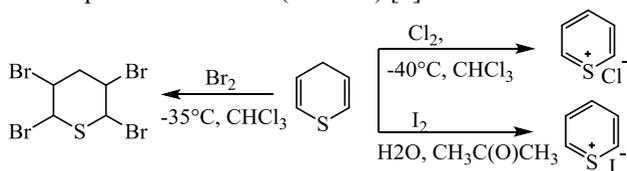


Схема 2. Взаимодействие 4H-тиопирана с галогенами

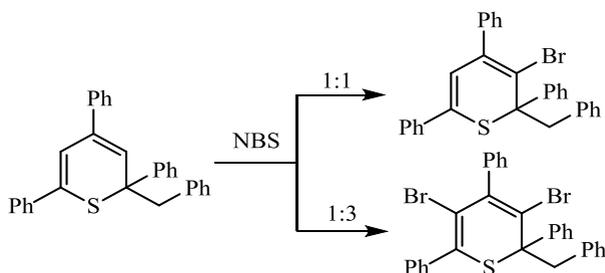


Схема 3. Получение галогенпроизводных 2H-тиопирана

В качестве объекта для исследования реакции галогенирования был выбран N-*n*-толилимид 3,4-дигидро-2H-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты. В качестве растворителей были использованы хлористый метилен и уксусная кислота. Реакции проводились при комнатной температуре и при нагревании (схема 4).

Нами показано, что действительно галогенирование производных 3,4-дигидро-2H-тиопирана протекает аналогично галогенированию их кислородных аналогов и сопровождается элиминированием галогенводорода. Однако в случае производных 3,4-дигидро-2H-тиопирана при по-

вышенной температуре происходят и дальнейшие превращения продуктов элиминирования.

Зафиксировано образование смеси продуктов, состоящей из трех веществ при проведении реакции в условиях комнатной температуры и из двух соединений при нагревании (ТСХ). В качестве основных продуктов были выделены два вещества. При проведении реакции при 25 °С в хлористом метилене с выходом 39 % было выделено соединение с m/z 490.0462 (77 % в уксусной кислоте), которое соответствует структуре **1a**. При нагревании же в хлористом метилене с выходом 64 % получено вещество с m/z 488.0298 (67 % в уксусной кислоте), которое может соответствовать структуре **1b** или **1c**.

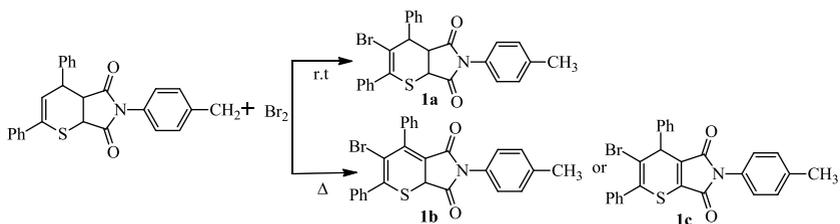


Схема 4. Бромирование *N*-*n*-толилимида 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты

Также была исследована реакция хлорирования *N*-*n*-толилимида 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты в хлористом метилене. Показано, что при проведении реакции при температуре 20–40 °С образовалась смесь продуктов, состоящая из трех веществ. Два из которых удалось выделить и идентифицировать. Это вещества с m/z 444.0806 и 446.0968, предположительно соответствующие структурам **2a** и **2b** (или **2c**) (схема 5):

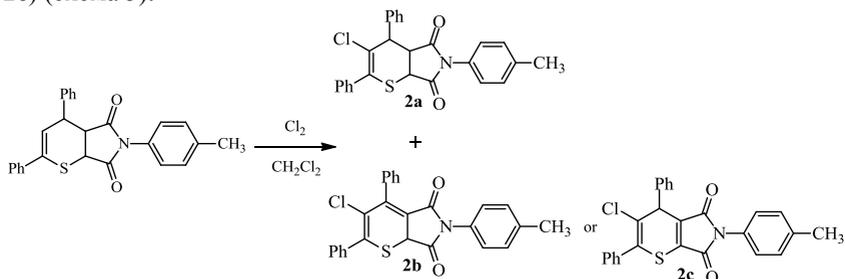


Схема 5. Хлорирование *N*-*n*-толилимида 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты

В выбранных условиях попытка получения продуктов присоединения хлороводорода и бромоводорода к *N*-*l*-толилимиду 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты не привела к успеху. Исходное соединение не претерпело изменений.

Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК-, ЯМР ¹H спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hashimoto K.* Synthesis of bromo-substituted bicyclic oxalactam and unusual anionic desalting oligomerization of its sodium salt / K. Hashimoto, H. Sumitomo, M. Suzuki // *Chemistry Letters*. 1986. Т. 15, № 5. С. 767-770.
2. *Харченко В.Г.* Тиопираны, соли тиопирилия и родственные соединения / В.Г. Харченко, С.Н. Чалая. Саратов: Изд-во Саратов. гос. уни-та, 1987. 158 с.

СИНТЕЗ 2-(5-ФЕНИЛ-4,5-ДИГИДРО-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-3-ИЛ)АНИЛИНА

**Е.М. Денисова, В.М. Закшевская, А.А. Фирстова,
Е.Р. Кофанов**

Научный руководитель – А.А. Фирстова, ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

Показан способ получения соединений, содержащих 4,5-дигидро-1,2,4-оксадиазольный цикл.

***Ключевые слова:** антралиловая кислота, 4,5-дигидро-1,2,4-оксадиазольный цикл, амидоксим, фармакологическая активность*

SYNTHESIS OF 2- (5-PHENYL-4,5-DIHYDRO-1,2,4-OXADIAZOL-3-YL) ANILINE

E.M. Denisova, V.M. Zakshevskaya, A.A. Firstova, E.R. Kofanov

Scientific Supervisor – A.A. Firstova, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

The paper examines a synthesis of compounds with 4,5-duhydro-1,2,4-oxadiazole.

***Keywords:** anthranilic acid, 4,5-duhydro-1,2,4-oxadiazole ring, amidoxime, pharmacological activity*

Соединения, содержащие 1,2,4-оксадиазольный цикл обладают высокой фармакологической активностью и успешно применяются в качестве лекарственных препаратов снижающих внутриглазное давление, препаратов для лечения туберкулёза, злокачественных новообразований и аутоиммунных заболеваний.

Целью данной работы является получение полупродуктов для синтеза соединений, содержащих 4,5-дигидро-1,2,4-оксадиазольный цикл.

В литературе описаны различные методы получения соединений, содержащих 1,2,4-оксадиазольный цикл. Наиболее успешно применяемым методом синтеза 1,2,4-оксадиазолов и их производных является

взаимодействие амидоксимов различного строения с карбонильными соединениями.

Синтез нитрилов из амидов или оксимов может быть осуществлено с помощью молекулярных сит или триоксидом вольфрама при вспышке вакуумного пиролиза (FVP) (схема 1). Этот удобный метод синтеза позволяет получать алифатические, ароматические и гетероциклические нитрилы, как правило, с хорошим выходом за короткое время контакта [1].

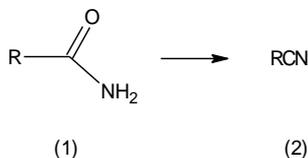


Схема 1

Амидоксим (4) получают из карбонитрила (3) с водным раствором гидроксиламина в этаноле (схема 2). Реакцию проводят в течение 3 часов в инертной атмосфере [2].

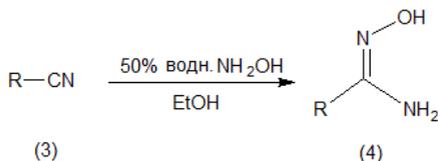
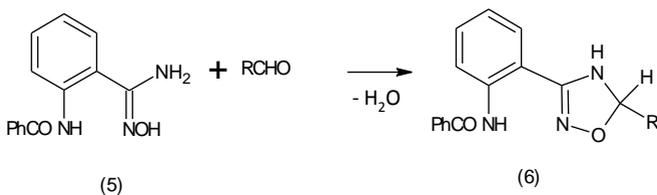


Схема 2

Соединение (6) было получено реакцией амидоксима (5) с альдегидом (схема 3) [3].



R: a = Me, b = Pr

Схема 3

Нами осуществлен синтез 4,5-дигидро-1,2,4-оксадиазола, представленный на схеме 4.

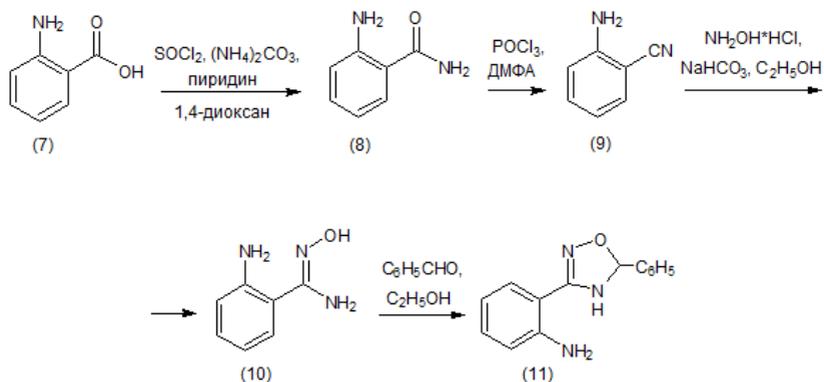


Схема 4

Для синтеза амида антраниловой кислоты (8) был использован метод одnoreакторного синтеза. Сначала получали хлорангидрид антраниловой кислоты *in situ* взаимодействием соединения (7) с хлористым тионилем в присутствии пиридина, далее вводили карбонат аммония. Реакцию проводили в 1,4-диоксане при нагревании.

Синтез 2-аминобензонитрила (9) осуществлен взаимодействием амида (8) с хлорокисью фосфора при добавлении ДМФА (мольное соотношение 1 : 1,5). 2-амино-бензамидоксим (10) получали взаимодействием соединения (9) с гидросиламином солянокислым и гидрокарбонатом натрия (мольное соотношение 1 : 3 : 3).

Синтез 2-(5-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-оксадиазол-3-ил)анилина (11) проводили путём взаимодействия соединения (10) с бензальдегидом в присутствии этилового спирта (мольное соотношение 1 : 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laboratory-Scale Synthesis of Nitriles by Catalysed Dehydration of Amides and Oximes under Flash Vacuum Pyrolysis (FVP) Conditions / H. McNab, A. Campbell, G. McDougald, V.C. Rees, G. Tyas // *Synthesis (Synth.)*. 2007. No 20. P. 3179-3184.
2. Practical Synthesis of N-Substituted Cyanamides via Tiemann Rearrangement of Amidoximes / T. Hsieh, P. Liao, Zh. Liao, Ch. Chang, Y. Shih, W. Yeh, T. Chien // *Org. Lett.* 2014. V.16, No 3. P. 892-895.
3. *Korbonits D.* A novel ring transformation: 1,2,4-oxadiazoles from pyrimidine-N-oxides / D. Korbonits, K. Simon // *Tetrahedron Lett.* 1983. V.24, No 51. P. 5763-5766.

**СИНТЕЗ
3,4-ДИМЕТИЛФЕНИЛЦИКЛОАЛКАНДИКАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ – МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИИМИДОВ**

К.А. Кузнецова, А.А. Фирстова, А.Ф. Бетнев

Научный руководитель – А.Ф. Бетнев, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются способы синтеза 3,4-диметилфенилциклоалкандикарбоновых кислот – перспективных мономеров для полиимидов.

Ключевые слова: 3,4-диметилфенилциклоалкандикарбоновая кислота, циклогексанный и норборнанный фрагменты, о-ксилол.

**SYNTHESIS
3,4-DIMETHYLPHENYLCYCLOALKANDICARBOXYLIC
ACIDS - MONOMERS FOR POLYIMIDES**

K.A. Kuznetsova, A.A. Firstova, A.F. Betnev

Scientific Supervisor – A.F. Betnev, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The paper examines synthesis of 3,4-dimethylphenylcycloalkanedicarboxylic acids - perspective monomers for polyimides.

Keywords: 3,4-dimethylphenylcycloalkanedicarboxylic acid, cyclohexane and norbornane fragments, o-xylene.

Алкиларилциклоалкандикарбоновые кислоты являются исходными мономерами для получения полуароматических полиимидов, которые представляют собой класс высокопроизводительных полимерных материалов. Благодаря своей уникальной структуре, они обладают хорошим сочетанием термических, механических, электрических свойств, а также высокой изоляцией и химической стойкостью. Однако существуют и отрицательные свойства полиимидов, они имеют высокую температуру плавления и из-за своей жесткости цепи не растворяются во многих органических растворителях, что ограничивает их применение. При введении в макромолекулы полиимидов алициклических фрагментов, объемных

молекул приводит к улучшению ряда эксплуатационных характеристик, в том числе и повышается растворимость в различных растворителях. Благодаря электроизолирующим свойствам из вещества производятся изоляционные материалы, детали для электроустановок, изготавливают стойки шасси, части двигателя, подшипники и направляющие скольжения. Также полиимиды пригодны для контакта с пищевыми продуктами, что позволяет производить посуду, упаковочные материалы для продуктов питания, бытовые приборы [1,2].

Из полиимидов изготавливают пленки гибких дисплеев, солнечных элементов и других гибких электронных устройств. Многие из этих приложений требуют точного контроля прозрачности и двулучепреломления, что имеет решающее значение для производства оптических пленок для жидкокристаллических дисплеев. Полиимидная пленка характеризуется высокими физико-механическими показателями: эластична в широком диапазоне температур, обладает высокой усталостной и долговременной прочностью и низкой ползучестью. Использование ее в качестве электроизоляции позволяет увеличить удельную мощность и надежность электромашин, механизмов и приборов, повышает температуру их эксплуатации, уменьшает объем и вес [3].

Целью нашей работы является синтез полупродуктов для синтеза мономеров - тетракарбоновых кислот, содержащих в своей структуре ароматический и алициклический фрагменты.

Синтез целевых продуктов представлен на схеме 1.

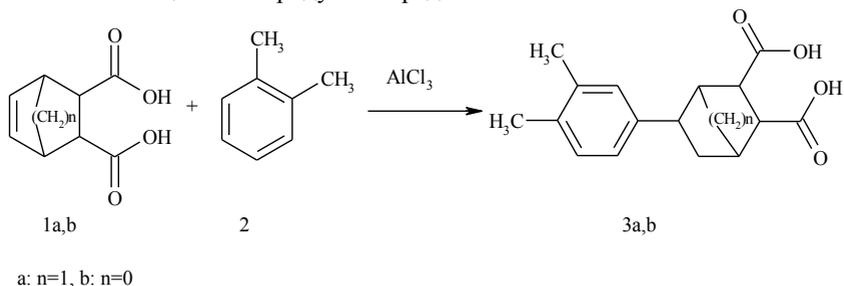


Схема 1

Синтез 3,4-метилфенилциклоалкандикарбоновых кислот **3a,b**, проводили по реакции алкилирования *o*-ксилола **2** непредельными дикарбоновыми кислотами **1a,b** в присутствии катализатора – хлорида алюминия. Экспериментальным путем было установлено, что наиболее подходящими условиями проведения реакции являются следующие: соотношение реагентов = **1a,b** : **2** : AlCl₃ = 1:8:3 моль, время реакции 4 часа, комнатная температура. Соблюдение данных условий позволило получить продукты **3a,b** с хорошим выходом 80-95% (табл. 1).

Таблица 1

Соединение	ИК, см ⁻¹	Тпл, °С	Выход, %
За	2666, 2616 (ОН), 1608, 1572, 1506(Ar), 1700(C=O), 948(δОН)	157-158	86
Зб	2661, 2582 (ОН), 1608, 1572, 1505 (Ar), 1696 (C=O), 1250 (C-O-), 930 (δОН)	178-179	94

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Максанова Л.А.* Полимерные соединения и их применение: Учебное пособие / Л.А. Максанова, О.Ж. Аюрова. Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2004. 178 с.
2. *Eguchi Y.* Critical phenomenon during drying of semiaromatic, transparent and soluble polyimide cast films: real-time observation of birefringence and other integrated parameters / Y. Eguchi, E. Unsal, M. Cakmak // *Macromolecules*. 2013. Vol. 46.
3. Aggregation Behavior of Organic-Soluble Semi-Aromatic Polyimides in *N*-Methylpyrrolidone Systems / Y. Ogata, K. Fujita, M. Nakanishi, M. Okaniwa, M. Sekiguchi // *Jornal of Polymer Science*. 2012. Vol. 50. P. 1312-1320.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ
БЕНЗОЛА НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИМИ
ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ
РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Д.А. Морозова, А.А. Фирстова, Н.С. Кичева, Е.Р. Кофанов

Научный руководитель – Е.Р. Кофанов, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу бензола непредельными циклоалифатическими дикарбонowymi кислотами с использованием различных катализаторов. Представлен способ синтеза N-замещенных иминов фенилциклоалкандикарбонowych кислот содержащих ароматический и циклогексанный фрагменты – перспективных мономеров для полимеров специального назначения.

Ключевые слова: N-замещенные имины фенилциклоалкандикарбонowych кислот, ароматический и циклогексанный фрагменты, иминовый цикл, алкилирование по Фриделю-Крафтсу, нитрование, полимеры

**INVESTIGATION THE REACTION OF ALKYLATION
BENZENE BY CYCLOALIFATIC DICARBOXYLIC ACIDS
WITH VARIOUS CATALYSTS**

D.A. Morozova, A.A. Firstova, N.S. Kicheva, E.R. Kofanov

Scientific Supervisor – E.R. Kofanov, Doctor of Chemical
Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

The paper examines the Friedel-Crafts alkylation of benzene by cycloaliphatic dicarboxylic acids using different catalysts. A method for the synthesis of N-substituted imides of phenylcycloalkanedicarboxylic acids containing aromatic and cyclohexane fragments is proposed, which are promising monomers for special polymers.

Keywords: N-substituted imides of phenylcycloalkanedicarboxylic acids, aromatic and cyclohexane fragments, imide cycle, Friedel-Crafts alkylation, nitration, polymers.

В связи с активным развитием и внедрением в повседневную жизнь оптоэлектронных систем (систем телекоммуникации, оптических

компьютеров, сенсорных устройств) требуются конструкционные материалы, обладающие нелинейно-оптическими свойствами, которые находят применение в физике, химии, биологии, медицине, связи и экологии.

В данной работе мы рассматриваем синтез мономеров, которые являются основой для получения полиамидоимидов. Такие полимеры имеют отличные свойства, такие как прочность, высокая химическая стабильность [1] и высокая температура стеклования [2], что позволяет использовать их в качестве материала, заменяющего стекло [3]. Практически все полимеры являются хорошими диэлектриками, обладают низкой теплопроводностью, высокой механической прочностью и могут быть использованы, например, в электронике в качестве буферных покрытий для защиты. Так же полимеры данного класса находят широкое применение в пищевой промышленности в качестве материалов для изготовления упаковки и бытовой техники [4]. Для синтеза данного класса соединений обычно применяются различные ароматические диангидриды, ароматические и алифатические диамины.

Актуальность настоящей работы определяется необходимостью развития способов получения новых функциональных полимеров полиимидов, сочетающих характерные свойства традиционных классов полимеров (таких как термо-, хемостойкость) с рядом новых функциональных свойств.

Модификация полимеров предполагает разработку мономеров, имеющих в своей структуре группы атомов, придающие новые свойства полимерам на их основе. К таким группам можно отнести подвижные объемные фрагменты, мостиковые атомы и группы, гетероциклы. Такие группы либо встраиваются в основную цепь полимера, либо присутствуют в виде боковых ответвлений. Эти элементы молекул придают полимерам повышенную растворимость, температуру плавления ниже температуры разложения, нелинейные оптические свойства и др.

В нашей работе рассмотрены соединения, которые в силу своих структурных особенностей (наличие циклоалифатического фрагмента) могут улучшить растворимость, изменить температуру стеклования, повысить термическую стабильность и механические свойства [2]. Целью нашей работы является синтез соединений на основе карбоновых кислот, содержащих циклогексановый и ароматический фрагменты, имидный цикл, карбоксильную, нитро- и аминогруппы. Реакция алкилирования бензола непредельными дикарбоновыми кислотами была исследована более подробно.

Синтез целевых продуктов представлен на схеме 1.

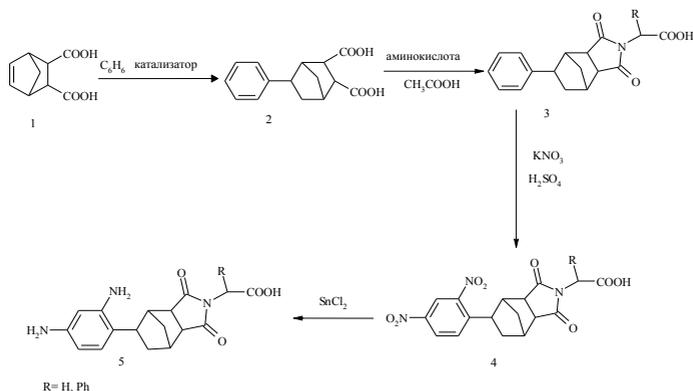


Схема 1

В качестве исходного соединения была использована непредельная циклоалифатическая дикарбоновая кислота – бицикло-[2.2.1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновая кислота **1**.

Синтез 5-фенилбицикло[2.2.1]гептан-2,3-дикарбоновой кислоты **2** был осуществлен по реакции Фриделя-Крафтса. Нами проведено исследование различных катализаторов данной реакции, таких как H_2SO_4 , $MeC_6H_4SO_3H$, $NiCl_2$, $CdCl_2$, $SnCl_2$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$. Так было показано, что использование в одной и той же реакции кислот Льюиса приводит к различным продуктам, а именно были получены лактон **6**, ангидрид соответствующей кислоты **7**, продукт алкилирования **2**:

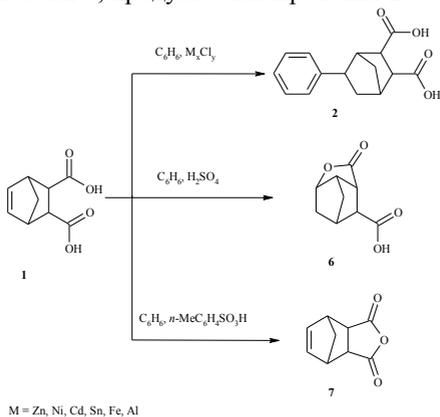


Схема 2

Разработанные нами условия позволили получить продукт **2** с выходом 90-95 %.

Далее в нашей работе представлен синтез имидов **3** взаимодействием соединения **2** с различными аминокислотами. Полученные *N*-замещенные имиды дикарбоновых кислот **3** вводили в реакцию нитрования, в качестве нитрующей смеси были использованы нитрат калия и серная кислота. Соединения **5** получены восстановлением нитрогруппы хлоридом олова в спирте. Выход составляет 80-85 %.

Чистота и строение синтезированных соединений подтверждена методами ИК, ЯМР-спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomohito Ogura. Facile Synthesis of Semiaromatic Poly(amic acid)s from *trans*-1,4-Cyclohexanediamine and Aromatic Tetracarboxylic Dianhydrides / Tomohito Ogura and Mitsuru Ueda // J. Macromolecules. 2007. № 40, P. 3527-3529.
2. Lei Zhai. Preparation and characterization of highly transparent and colorless semi-aromatic polyimide films derived from alicyclic dianhydride and aromatic diamines / Lei Zhai, Shiyong Yang, Lin Fan // J. Polymer. 2012. № 53. P. 3529-3539.
3. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Сонимаский // М.: Советская энциклопедия, 1967. Т. 2.
4. Liquid crystal display device / Shigeaki Mizushima, Tatsuo Shimasaki, Tuneso Nakamura, Norico Watanabe // заявл.1.01.1989; опубл. 15.09.1990.

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОГРУППЫ В 3-ЗАМЕЩЕННЫХ-5-СТИРИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛАХ

К.С. Фирсова, М.В. Тарасенко, Е.Р. Кофанов

Научный руководитель – Е.Р. Кофанов, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Данная статья посвящена селективному восстановлению нитрогруппы различных 3-замещенных-5-стирил-1,2,4-оксадиазолов с сохранением кратных связей стирильного фрагмента, бензольного кольца и оксадиазольного цикла.

***Ключевые слова:** 3-замещенные-5-стирил-1,2,4-оксадиазолы, селективное восстановление нитрогруппы, анилины.*

SELECTIVE REDUCTION OF NITRO GROUP IN 3-SUBSTITUTED-5-STYRIL-1,2,4-OXADIAZOLES

K.S. Firsova, M.V. Tarasenko, E.R. Kofanov

Scientific Supervisor – E.R. Kofanov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

This paper is devoted to the selective reduction of nitro group of 3-substituted-5-styryl-1,2,4-oxadiazoles without breaking double bonds of the styryl fragment, benzene and oxadiazole ring.

***Keywords:** 3-substituted-5-styryl-1,2,4-oxadiazoles, selective reduction of the nitro group, anilines.*

Актуальность работ по изучению замещённых 1,2,4-оксадиазолов обусловлена значимостью этих соединений для синтетической и теоретической органической химии, а также широким спектром практически полезных свойств их производных. Замещенные 1,2,4-оксадиазолы находят свое применение в медицинской практике, встречаются в составе: противокашлевых препаратов, местных анестетиков, противовоспалительных препаратов, спазмолитиков, сосудорасширяющих препаратов. В настоящее время ведется активное изучение действия 1,2,4-оксадиазолов для борьбы с раком молочной железы [1], так же, что касается лекарст-

выбор условий реакции восстановления таким образом, чтоб все вышеперечисленные фрагменты остались незатронутыми.

Восстановление нитрозамещенных 1,2,4-оксадиазолов со свежеприготовленным хлоридом олова в этаноле проводилось согласно схеме 2, с образованием соответствующих аминзамещенных 1,2,4-оксадиазолов:

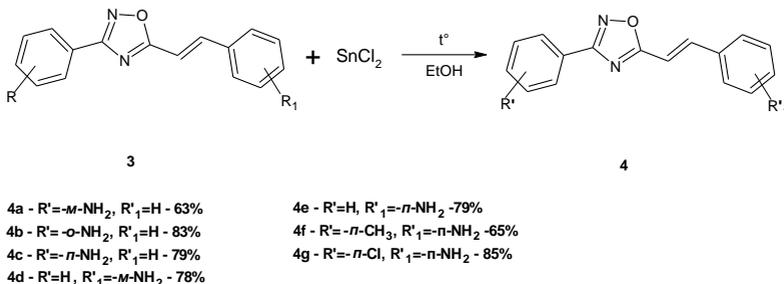


Схема 2

Строение синтезированных соединений на всех стадиях было подтверждено методами жидкостной хроматографии, ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также методом масс-спектрометрии.

В настоящее время проводятся биологические испытания полученных продуктов. Антибактериальная активность проверяется на штаммах *E. Coli*, *S. Aureus*, *C. Albicans*. Испытания мутагенного действия проводятся на *allium fistulosum* (лук Штутгартен). Токсическое действие проверяется на *Avena sativa* (овес).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deegan Tracy L.* Parallel synthesis of 1,2,4-oxadiazoles using CDI activation / Tracy L. Deegan, Theodore J. Nitz // *Bioorganic & Medical Letters*. 1999. Vol. 9. P. 209-212.
2. *Piccionello A. P.* Rearrangements of 1,2,4-oxadiazole: "one ring to rule them all" / A.P. Piccionello, A. Pace, S. Buscemi // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017. Vol. 53 (9)
3. *Basham Kaitlin J.* Chemical Genetic Screen Reveals a Role for Desmosomal Adhesion in Mammary Branching Morphogenesis / Kaitlin J. Basham, Collin Kieffer // *JBC*. 2012. P. 2261-2270.

ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕТИЧЕСКОЙ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.С. Шемятовская, М.А. Юровская

Научный руководитель – М.А. Юровская, ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

Проведен анализ сырьевой базы и методов синтеза никотиновой кислоты. Проанализированы различные технологические схемы производства никотиновой кислоты. Составлена наиболее рациональная технологическая схема. Произведен расчет и подбор оборудования для синтеза никотиновой кислоты.

Ключевые слова: никотиновая кислота, технологическая схема производства никотиновой кислоты, окислительный аммонолиз, β -пиколин.

PRODUCTION OF SYNTHETIC NICOTINE ACID

A.S. Shemyatovskaya, M.A. Yurovskaya

Scientific Supervisor – M.A. Yurovskaya, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

The analysis of raw material base and methods of nicotinic acid synthesis is carried out. Analyzed various technological production scheme nicotinic acid. Compiled most rational technological scheme. Was designed and selected equipment for the synthesis of nicotinic acid

Keywords: nicotinic acid, flow sheet producing nicotinic acid, oxidative ammonolysis, β -picolin.

В настоящее время крупномасштабные производства витаминных препаратов малоразвиты на территории Российской Федерации. Потребности медицинской и пищевой промышленности, а также сельского хозяйства в витаминах удовлетворяются преимущественно за счёт импорта. По этой причине создание различных установок по их производству играет важнейшую роль как в фармацевтической отрасли страны, так и в экономике в целом.

Одними из важнейших витаминов являются витамины группы В. К этой группе относится никотиновая кислота – витамин В₃ (также – витамин РР или ниацин).

Сегодня ниацин применяется в медицине при нарушениях сердечного кровообращения, острых и хронических поражениях печени, стоматитах, кожных заболеваниях, атеросклерозе. Кроме того, никотиновая кислота используется для витаминизирования пищевых продуктов и сельскохозяйственных кормов для животных.

В качестве исходного сырья для синтеза никотиновой кислоты используются пиридин и его производные, замещённые в β -положении. Эти соединения могут быть получены как из природного сырья, так и синтетическим методом [1].

Никотиновую кислоту из пиридина можно получить двумя разными способами: сульфированием пиридина олеумом, с последующим сплавлением с цианидом калия и гидролизом едким натром, или через 3-бромпроизводную пиридина. Несмотря на то, что пиридин легкодоступен, у перечисленных методов есть ряд недостатков.

В первом методе в ходе синтеза применяется олеум, который чрезвычайно опасен, особенно при контакте с воздухом, а также ядовитый цианид калия. Второй способ подразумевает использование токсичного цианида меди (II).

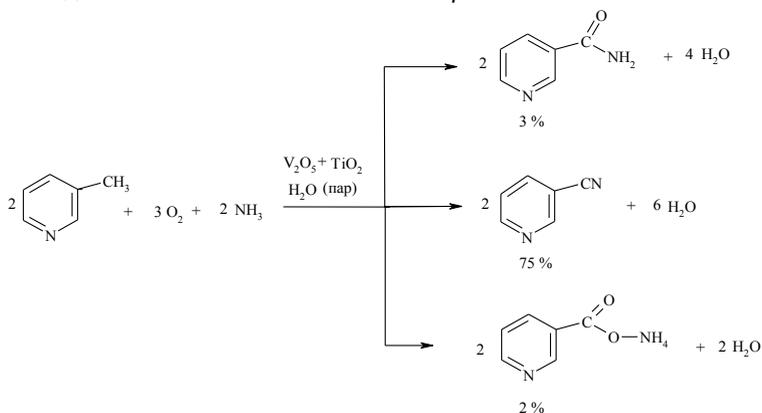
В качестве исходного сырья для производства никотиновой кислоты может быть использован β -пиколин, получаемый из пиколиновой фракции каменноугольной смолы или синтетическим путем из акролеина и аммиака; хинолин и синтетический 2-метил-5-этилпиридин. Наиболее эффективным сырьем с технологической точки зрения является β -пиколин.

Окисление β -пиколина в никотиновую кислоту можно осуществить различными окислителями: бихроматом или перманганатом калия, азотной или серной кислотой, кислородом воздуха. Несмотря на большие выходы целевого продукта, эти способы производства не являются выгодными с точки зрения экономики и экологии. При окислении перманганатом калия расходуется большое количество окислителя, и образуются твёрдые отходы – оксид марганца (IV).

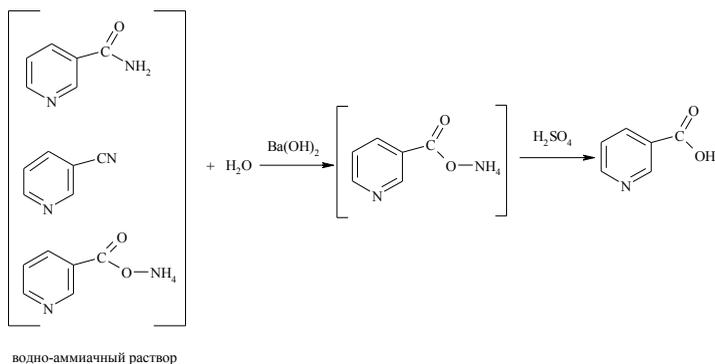
В случае использования азотной кислоты требуется использование дорогостоящего коррозионно-устойчивого оборудования, технически сложных систем нейтрализации, регенерации и очистки отходов производства.

Наиболее распространенным способом производства никотиновой кислоты является окисление β -пиколина кислородом воздуха в присутствии аммиака с применением ванадий-титанового катализатора [2, 3]. Этот метод включает в себя следующие стадии:

1 стадия – Окислительный аммонолиз β-пиколина:



2 стадия – Гидролиз продуктов аммонолиза:



3 стадия – Перекристаллизация и выделение никотиновой кислоты.

Данный метод обладает рядом преимуществ: во-первых, он позволяет реализовать непрерывность протекающих процессов; во-вторых, используемые среды и материалы характеризуются невысокой коррозионной активностью; в-третьих, применяемый катализатор является высокоэффективным.

В ходе работы была составлена рациональная технологическая схема производства никотиновой кислоты методом окислительного аммонолиза β-пиколина (рис. 1). Определены оптимальные параметры проведения процесса. Составлен материальный и тепловой баланс каждой стадии производства. Подобрано необходимое оборудование для синтеза никотиновой кислоты.

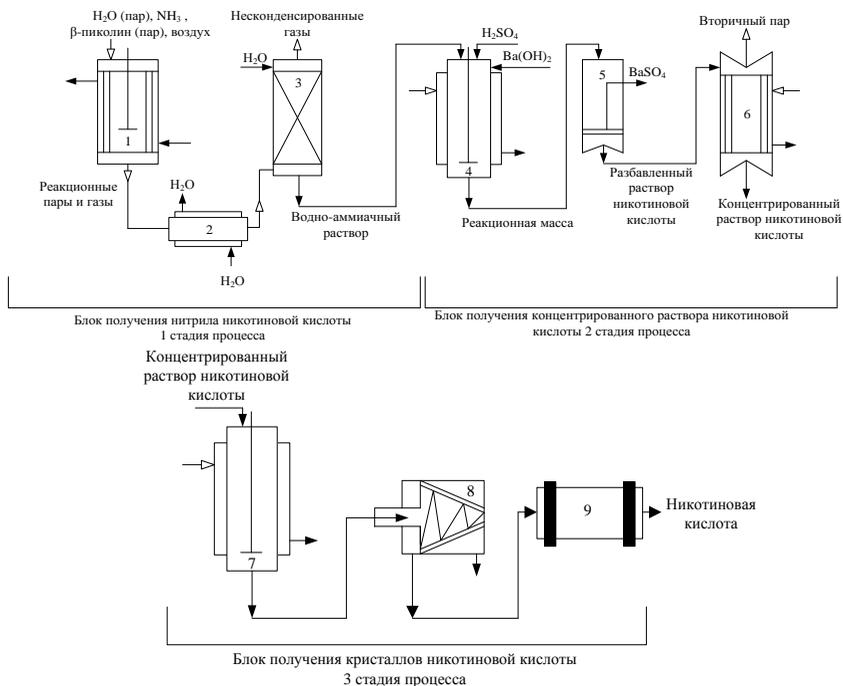


Рис. 1. Схема производства никотиновой кислоты:

- 1 – трубчатый реактор для проведения стадии окислительного аммонолиза;
 2 – холодильник, 3 – абсорбер; 4 – реактор для проведения стадии гидролиза;
 5 – вакуум-фильтр; 6 – выпарной аппарат; 7 – кристаллизатор; 8 – центрифуга;
 9 – сушилка

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шнайдман Л.О. Производство витаминов. М.: Изд-во «Пищевая пром-ть», 1973. 442 с.
2. Пат. 2049089 РФ. Способ получения никотиновой кислоты / Е.М. Алькаева, Т.В. Андрушкевич, Г.А. Зенковец, М.Г. Макаренко; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; заявл. 26.01.94; опубл. 27.11.95.
3. Пат. 521269 СССР, Способ получения нитрила никотиновой кислоты / С.Н. Головки, Б.В. Суворов, О.П. Хлебников, А.Д. Кагарлицкий, Ю.Г. Ефремов, Л.И. Турцев; заявитель и патентообладатель Карагандинский металлургический комбинат; заявл. 04.03.74; опубл. 15.07.76.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ГИДРАЗИНОПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНИТРИЛОВ

А.П. Игнатьева, О.В. Ершов

Научный руководитель – О.В. Ершов, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет И.Н. Ульянова

Были синтезированы гидразоны салицилового альдегида на основе 2-гидразинопиридинов. Исследованы его оптические свойства для спектрофотометрического определения различных металлов.

Ключевые слова: хлорпиридин, гидразинопиридин, салициловый альдегид, гидразон, флуоресценция.

SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF DERIVATIVES OF 2-HYDRAZINOPYRIDINE-3,4-DICARONITRYLES

A.P. Ignateva, O.V. Ershov

Scientific Supervisor – O.V. Ershov, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

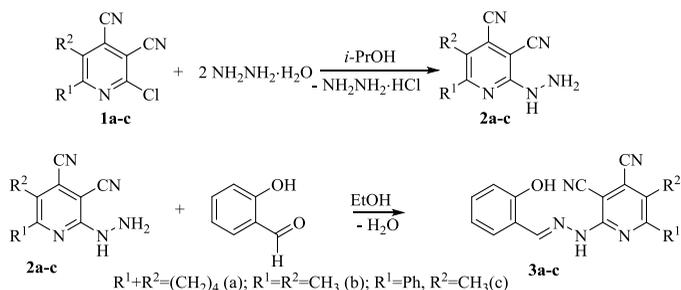
Hydrazones of salicylic aldehyde based on 2-hydrazinopyridines were synthesized. Its optical properties are studied for the spectrophotometric determination of various metals.

Keywords: chloropyridine, hydrazinopyridine, salicylic aldehyde, hydrazone, fluorescence.

Производные 2-гидразинопиридина используются при получении координационных полимеров и металлокомплексов с различными металлами, например, рутением и технецием, для которых показана перспективность использования в конфокальной флуоресцентной микроскопии. Кроме того, была получена люминесцентная соль с трифторидом бора, которая оценивается как потенциальный краситель для живых клеток с выгодными фотофизическими характеристиками – большим Стоксовым сдвигом и нечувствительностью к растворителю и pH-среды.

Ранее сообщалось о разработке способов получения 2-галогенпиридин-3,4-дикарбонитрилов 1 на основе реакции между тетрацианоэтиленом, кетоном и галогеноводородом[1].

Синтез гидразинопиридинов 2 был осуществлен при перемешивании 2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрилов 1 с гидразин гидратом в этиловом спирте при комнатной температуре в течение 30 мин. Мягкие условия реакции можно объяснить наличием двух электроноакцепторных цианогрупп которые значительно облегчают первую стадию присоединения в ходе нуклеофильного замещения галогена в пиридиновом цикле. Нагревание в данной реакции недопустимо, так как это приводит к образованию пиразольного цикла за счет взаимодействия гидразинного фрагмента и цианогруппы.



С целью получения соединений, обладающих хемосенсорными свойствами, на следующем этапе были получены 2-(2-(2-гидроксибензилиден)гидразино)-пиридин-3,4-дикарбонитрилы 3 из соответствующих 2-гидразинопиридин-3,4-дикарбонитрилов 2 и салицилового альдегида.

В результате изучения оптических свойств была обнаружена селективность вышеописанных структур по отношению к ионам некоторых металлов.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России № 4.6283.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез и твердофазная флуоресценция арилзамещенных 2-галогеноцинхомерных динитрилов / О.В. Ершов, М.М. Иевлев, М.Я. Беликов, К.В. Липин А.И. Найденова В.А. Тафеенко // RSCAdv. 2016. №. 6. С. 82227-82232.

КОНДЕНСАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ С 5,6-ДИМЕТИЛ-2-ХЛОРПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНИТРИЛОМ

Н.С. Мартынова, С.С. Чунихин, О.В. Ершов

Научный руководитель - О.В. Ершов, канд. хим. наук,
доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Рассматривается реакция конденсации ароматических альдегидов различного строения с 5,6-диметил-2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрилом, в результате которой образуются полисопряженные хромофоры донорно-акцепторного типа.

Ключевые слова: альдольно-кратоновая конденсация, пушпульные хромофоры, пиридин.

CONDENSATION OF ALDEHYDES WITH 5,6-DIMETHYL-2-CHLOROPYRIDINE-3,4-DICARBONITRILES

N.S. Martynova, O.V. Ershov

Scientific Supervisor - O.V. Ershov, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The condensation reaction of various aromatic aldehydes with 5,6-dimethyl-2-chloropyridine-3,4-dicarbonitrile is considered, which results in the formation of polyconjugated chromophores of the donor-acceptor type.

Keywords: aldol-craton condensation, push-pull chromophores, pyridine.

Одним из наиболее востребованных направлений современной органической химии является изучение полисопряженных молекул донорно-акцепторного типа. Данные структуры характеризуются наличием электроноизбыточного, а также электронодефицитного фрагментов по краям сопряженной цепи. Благодаря особенностям строения, эти материалы широко применяются в качестве сенсibilizаторов солнечного света в фотоэлектрохимических ячейках Гретцеля, а также в OLED тех-

нологиях. По этой причине синтез изучение новых пуш-пульных хромо-
 форов является актуальной задачей.

Нами была изучения реакция взаимодействия ароматических альде-
 гидов различного строения с 5,6-диметил-2-хлорпиридин-3,4-
 дикарбонитрилом. Полученные соединения **3a-e** содержат две циано-
 группы, являющиеся акцепторным фрагментом, электронодонорные ме-
 токси-группы, а арил и этиленовая связь выступают в качестве π -линкера,
 связывающего эти два фрагмента (схема 1).

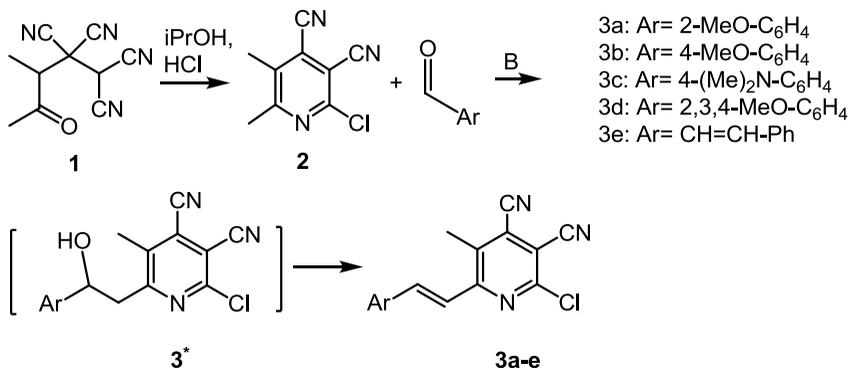


Схема 1. Реакция конденсации цианосодержащих 2-хлорпиридинов с ароматическими альдегидами

Синтез осуществляли в различных условиях, варьируя растворитель, а также катализатор. В качестве растворителя использовали толуол и диоксан. В качестве катализатора литий диизопропиламид (LDA) и бис(триметилсилил)амид лития (LiHMDS). Наибольший выход продуктов реакций наблюдался при использовании комбинации толуол, LDA.

В ходе исследований было обнаружено, что реакция заканчивается на стадии альдольной конденсации образования спирта **3***. Поэтому для получения целевых азастилбенов **3** необходимо кипячение продуктов в концентрированной фосфорной кислоте.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01237).

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИАНОСОДЕРЖАЩИХ
2-ХЛОРПИРИДИНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ
ФЕНИЛАЦЕТОНИТРИЛА**

С.С. Чунихин, А.О. Андреева, О.В. Ершов

Научный руководитель – О.В. Ершов, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Рассматривается реакция взаимодействия цианосодержащих 2-хлорпиридинов с производными фенилацетонитрила, в результате которой образуются хромофоры пушпульного типа, обладающие практически важными оптическими свойствами.

Ключевые слова: пиридин, полинитрилы, пушпульные хромофоры.

**INTERACTION OF CYANO-CONTAINING
2-CHLOROPYRIDINES WITH PHENYLACETONITRILE
DERIVATIVES**

S.S. Chunikhin, A.O. Andreeva

Scientific Supervisor - O.V. Ershov, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The reaction of cyano-containing 2-chloropyridines with phenylacetonitrile derivatives is considered, which results in the formation of pushpull type chromophores with practically important optical properties.

Keywords: pyridine, polynitriles, pushpull chromophores.

Пушпульные хромофоры в настоящее время находят широкое применение в перспективных областях науки и техники, таких как фотовольтаика, а также нелинейная оптика. Поэтому разработка новых материалов с заданными свойствами является актуальной задачей современной органической химии.

Нами разработан метод синтеза новых хромофоров, базирующийся на реакции взаимодействия цианосодержащих 2-хлорпиридинов (1) с

производными фенилацетонитрила (**2**). Был осуществлен синтез ряда соединений с фенилацетонитрилами различного строения. Реакция проводилась в диметилформамиде, в качестве катализатора использовали карбонат цезия (схема 1).

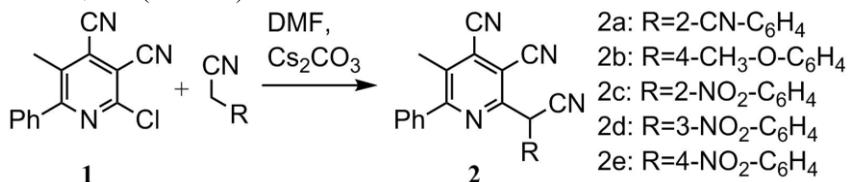


Схема 1. Реакция взаимодействия цианосодержащих 2-хлорпиридинов с производными фенилацетонитрила

Для одного из представителей синтезированных соединений был обнаружен ацидометрический эффект (рис.1). Действие на раствор соединения **2e** органического основания приводит к переходу окраски с прозрачного на ярко-малиновый. Данный эффект, по всей видимости, можно объяснить миграцией сопряженных связей хромофора, приводящей к увеличению цепи сопряжения молекулы и образованию структуры хиноидного типа в комплексе с органическим основанием (**2e***).

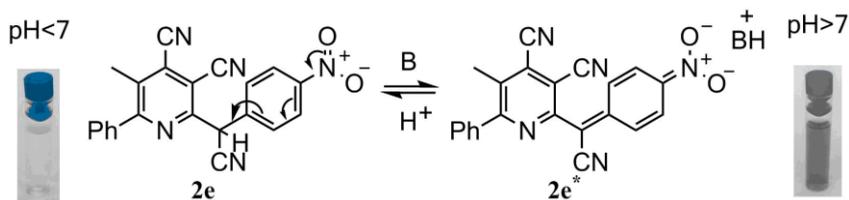


Рис. 1. Предполагаемая схема таутомерного перехода соединения 2e

Структуры всех представленных соединений описаны при помощи ЯМР ¹H, а также ¹³C-спектроскопии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01237).

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДОНОВ

М.А. Шишликова, О.В. Ершов

Научный руководитель – О.В. Ершов, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Были синтезированы арилзамещенные пиридоны, полученные на основе взаимодействия хлорпиридинов с оксиматомнатрия салицилового альдегида. Изучены его оптические свойства.

Ключевые слова: флуоресценция, хлорпиридин, оксимат натрия салицилового альдегида, пиридон.

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF ARIL-SUBSTITUTED PYRIDONS

M.A. Shishlikova, O.V. Ershov

Scientific Supervisor – O.V. Ershov, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

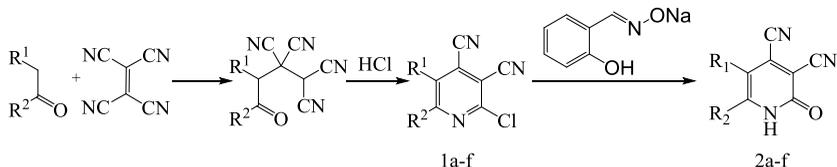
I.N. Ulyanov Chuvash State University

Aryl-substituted pyridones obtained on the basis of the interaction of chloropyridines with salicylic aldehyde sodium oxime were synthesized. Its optical properties are studied.

Keywords: fluorescence, chloropyridine, sodium oxime salicylic aldehyde, pyridone.

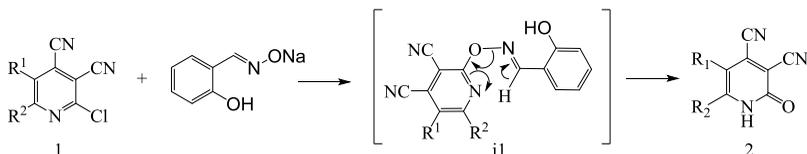
В настоящее время флуоресцентные соединения находят применения в различных областях науки и техники, поэтому их исследование является актуальной задачей современной органической химии. Ранее было сообщено, что 3,4-дицианозамещенные пиридин-2-оны с алкильными заместителями в 5 и 6 положениях обладают флуоресцентными свойствами с высоким квантовым выходом [1]. Однако в литературе отсутствуют сведения об оптических свойствах, соответствующих арилзамещенных пиридонов. При этом описанные ранее подходы для получения алкилзамещенных пиридонов оказались неприемлемыми или проте-

кали с очень низкими выходами для арильных аналогов. Поэтому для их синтеза была разработана новая схема, которая включает взаимодействие кетона с тетрацианоэтиленом, после чего полученный продукт подвергается циклизации под действием хлороводорода в 2-хлорпиридины 1. Они же в свою очередь реагируют с оксиматом натрия салицилового альдегида и превращаются в пиридоны 2.



- (a) $R^1 = H, R^2 = C_6H_5$; (b) $R^1 = H, R^2 = 4-CH_3OC_6H_5$; (c) $R^1 = H, R^2 = 3,4-(CH_3O)_2C_6H_5$;
 (d) $R^1 = CH_3, R^2 = C_6H_5$; (e) $R^1 = CH_3, R^2 = 4-CH_3OC_6H_5$; (f) $R^1 = CH_3, R^2 = 4-FC_6H_5$.

Вероятно, образование целевых соединений происходит через оксим *i1*, который в результате элиминирования нитрила превращается в пиридон 2.



При изучении спектров люминесценции было найдено, что наиболее интенсивная флуоресценция наблюдается у пиридонов, имеющих в 5 положении в качестве радикала водород. Максимальное значение интенсивности имеют соединения, содержащие в 6 положении бензольное кольцо с метоксигруппой.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России № 4.6283.2017/8.9

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Взаимодействие 4-арил-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонит-рилов с хлороводородной кислотой / О.В. Ершов, К.В. Липин, В.Н. Максимова, А.В. Еремкин, Я.С. Каюков, О.Е. Насакин // Журн. орган. химии. 2009. Т. 45, № 3. С. 484-485.

**СИНТЕЗ В ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ
И ТВЕРДОФАЗНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ
МЕТОКСИФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ 2-ЦИАНОАКРИЛАМИДОВ**

Д.А. Безгин, И.Н. Бардасов

Научный руководитель - И.Н. Бардасов, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Представлен экологически безопасный метод синтеза метоксифенилпроизводных 2-цианоакриламидов с использованием водных растворов ПАВ. Приведена сравнительная характеристика данных твердофазной флуоресценции полученных продуктов.

***Ключевые слова:** мицеллярный катализ, поверхностно-активные вещества, флуоресценция, зеленая химия, реакция Кнёвенагеля.*

**AQUEOUS SURFACTANT-ASSISTED SYNTHESIS AND
SOLID-STATE FLUORESCENCE OF METHOXYPHENYL
DERIVATIVES OF 2-CYANOACRYLAMIDES**

D.A. Bezgin, I.N. Bardasov

Scientific Supervisor - I.N. Bardasov, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

An eco-friendly synthesis of methoxyphenyl derivatives of 2-cyanoacrylamides using aqueous surfactant solutions is described. Comparative characteristics of the solid-phase fluorescence data of the obtained products are given.

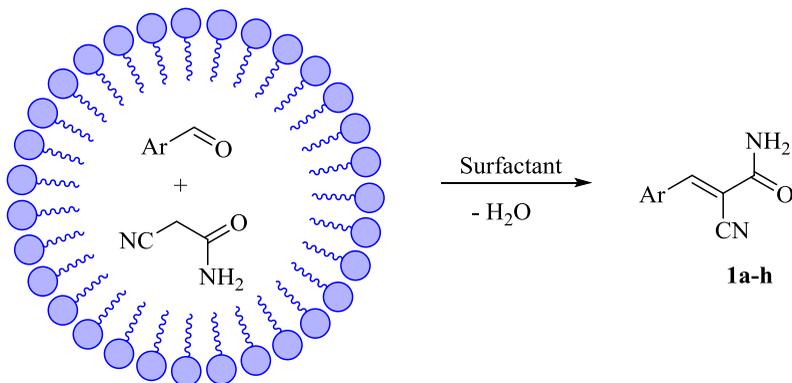
***Keywords:** micellar catalysis, surface-active substances, fluorescence, green chemistry, Knoevenagel reaction.*

Вода – самый дешевый, безопасный и нетоксичный растворитель. Поэтому вода играет важную роль в качестве альтернативного растворителя, заменяющего опасные органические при синтезе разнообразных соединений. Однако возможность её использования в качестве среды для проведения химических реакций ограничена, поскольку большинство реагентов плохо растворяются в ней. Один из способов преодоления дан-

ного недостатка заключается в применении поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые могут агрегировать реагирующие частицы в мицеллах [1].

Ранее было показано, что метоксибензилиденпроизводные цианацетамида являются прекурсорами для синтеза разнообразных гетероциклических структур, ингибитором тирозиназы, проявляют флуоресцентные и обратимые механохромные свойства [2]. Это создаёт предпосылки для поиска новых способов их получения, которые отличались бы простотой, экологичностью и высокими выходами.

Найдено, что синтез (*E*)-3-арил-2-цианоакриламидов **1a-h** может быть осуществлен при смешении метоксибензальдегидов и цианацетамида в воде в присутствии оксид кокамидопропиламина (ОКА) при комнатной температуре. При этом в зависимости от используемого ОКА выходы достигают 94%. Кроме того, реакция протекает стереоселективно с образованием только одного изомера.



Ar = 4-MeOC₆H₄ (**a**), 3-MeOC₆H₄ (**b**), 2-MeOC₆H₄ (**c**), 3,4-(MeO)₂C₆H₃ (**d**),
2,3,4-(MeO)₃C₆H₂ (**e**), 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂ (**f**), C₆H₅ (**g**), 2-ClC₆H₃ (**h**)

Все синтезированные соединения **1** представляют собой кристаллические вещества от белого до бледно-желтого цвета. Найдено, что 3-арил-2-цианоакриламиды, содержащие метоксигруппы, флуоресцируют в твердом состоянии. Область испускания зависит от числа и расположения при фенильном заместителе донорных групп и находится в интервале от фиолетовой до синей области спектра с максимумами при 421-469 нм (табл. 1). Найдено, что наибольшей интенсивностью испускания обладают производные с двумя метоксигруппами **1d**.

Таблица 1. Относительная интенсивность и положение максимумов полос твердофазной флуоресценции соединений 1a-f

Соединение	Ar	$\lambda_{\text{флуо}}$, нм	Относительная интенсивность, отн.ед. ^a
1a	4-МеОС ₆ Н ₄	442	1.00
1b	3-МеОС ₆ Н ₄	421	3.61
1c	2-МеОС ₆ Н ₄	451	3.23
1d	3,4-(МеО) ₂ С ₆ Н ₃	469	7.34
1e	2,3,4-(МеО) ₃ С ₆ Н ₂	445	2.79
1f	3,4,5-(МеО) ₃ С ₆ Н ₂	448	1.70

Примечание: ^aИнтенсивность относительно соединения **1a** при возбуждении светом, λ - 365 нм.

Таким образом, разработан способ получения в водной среде 3-арил-2-цианоакриламидов с использованием ПАВ. Преимуществами данной реакции являются избегание использования солей металлов (катализаторов) и органических растворителей, недорогие реагенты, простота и высокие выходы продуктов. Найдено, что 3-арил-2-цианоакриламиды, содержащие метоксигруппы, флуоресцируют в твердой фазе с максимумами эмиссии в районе 421-469 нм.

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-2103.2017.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chanda A. Organic synthesis "on water" / A.Chanda, V.V. Fokin // Chem. Rev. 2009. 109(2). P. 725.
2. Bian G.-F., Huang H., Zhan L.-L., Lu X.-J., Cao F., Zhang C., Zhang Y.-J. // Acta Phys.-Chim. Sin. 2016. 32. 589.

СУЛЬФИРОВАНИЕ НИТРОХЛОРБЕНЗОЛОВ ГАЗООБРАЗНЫМ ТРИОКСИДОМ СЕРЫ

**А.В. Ефремов, Т.Г. Константинова, Л.И. Мухортова,
В.П. Эндюшкин**

Научный руководитель – В.П. Эндюшкин, канд. тех. наук, доцент

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова

Изучен процесс сульфирования нитрохлорбензолов газообразным триоксидом серы. Показана возможность сульфирования в расплаве. Подобраны условия, при которых достигается максимальный выход продуктов сульфирования.

Ключевые слова: сульфирование, газообразный триоксид серы, выход.

SULPHONATION OF NITROCHLOROBENZENES GASEOUS SULFUR TRIOXIDE

**A.Y. Efremov, T.G. Konstantinova, L.I. Mukhortova,
V.P. Endyukin**

Scientific Supervisor - V.P. Endyukin, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The process of sulphonation of nitrochlorobenzenes with gaseous trioxide sulfur was studied. The possibility of sulphonation in a melt is shown. The conditions under which the maximum yield of the sulphonation products are reached are selected.

Keywords: sulphonation, gaseous sulfur trioxide, yield

Сульфирование ароматических и алифатических углеводородов широко используется в химической технологии. Сульфогруппа может вводиться в органическую молекулу соединения как с целью получения промежуточных продуктов различного строения, придания им кислотных свойств и растворимости в воде, так и с целью дальнейшей замены сульфогруппы на гидроксильную, аминогруппу и т.п. [1,2]

Сульфопроизводные служат исходным сырьем для получения красителей, лекарственных препаратов, поверхностно-активных веществ, синтетических моющих средств и т.д.

Для введения сульфогруппы применяются различные сульфлирующие агенты: серную кислоту (концентрированная серная кислота 92-94 % H_2SO_4 – купоросное масло или моногидрат – 98-100 % H_2SO_4), олеум с содержанием SO_3 от 10 до 12 %, хлорсульфоновую кислоту $ClSO_3H$, сульфлирующий комплекс (хлорсульфоновая кислота – мочеви́на – формамид), сульфаминовую кислоту NH_2SO_3H , пиридинсульфотриоксид $C_5H_5N \cdot SO_3$, диоксансульфотриоксид $C_4H_8O_2 \cdot SO_3$ и триоксид серы (наиболее широко стал применяться в последнее время) [3].

Выбор сульфлирующего агента и условий сульфирования ароматических углеводородов и их производных зависит, прежде всего, от природы сульфлируемого вещества и типа заместителей в ароматическом ядре. Орто- и пара-нитрохлорбензолов (ОНХБ и ПНХБ) отличаются малой реакционной способностью, т.к. дезактивирующее действие оказывает как нитрогруппа, так и хлор. Для сульфирования малоактивных ароматических соединений рекомендуется использовать триоксид серы [4].

Изучен процесс сульфирования ОНХБ и ПНХБ газообразным триоксидом серы в растворителе (перхлорэтилен) и без него.

При сульфировании ОНХБ в растворителе триоксидом серы при 60-120 °С с коэффициентом избытка 1,1-1,3 образуется 3-нитро-4-хлорбензолсульфокислота (ОНХБПСК) с выходом 74-98 %. Наивысший выход достигается при использовании триоксида серы с коэффициентом избытка 1,2 моля и сульфировании при 100 °С в течение 5 часов.

При сульфировании ОНХБ в расплавленном состоянии кроме основного продукта реакции ОНХБПСК образуется значительное количество сульфона. Повышение температуры расплава ОНХБ ускоряет реакцию сульфирования и побочную реакцию образования сульфонов (рис.1).

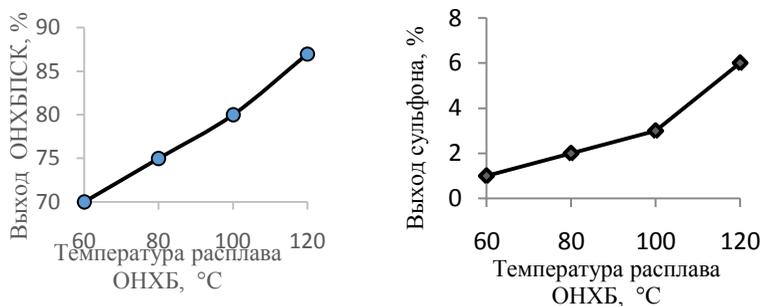


Рис. 1. Зависимость выхода ОНХБПСК и сульфона от температуры расплава при коэффициенте избытка триоксида серы 1,3 и продолжительности загрузки триоксида серы в течение 1 часа

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что выход ОНХБПСК достигает максимального значения при температуре реакционной массы 120 °С. Одновременно с увеличением температуры расплава ОНХБ при загрузке триоксида серы растет выход сульфона и составляет 1,1 % при 60 °С и 6,5 % при 120 °С.

Установлено, что сульфоны преимущественно образуются на стадии загрузки триоксида серы. При последующей выдержке реакционной массы при перемешивании выход сульфонов возрастает незначительно (рис. 2).

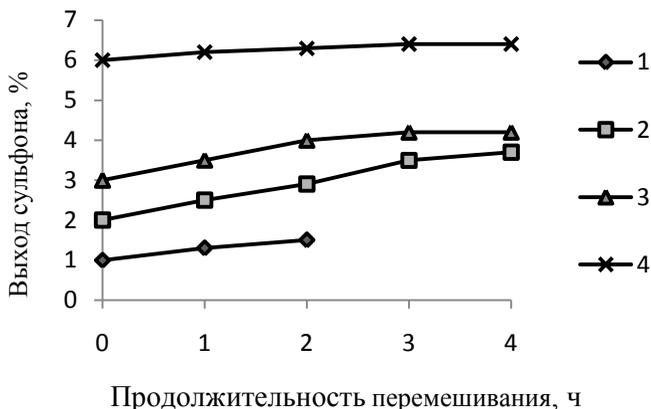


Рис. 2. Зависимость выхода сульфона от продолжительности перемешивания при загрузке SO_3 в течение 1 часа и температуре расплава: 1 – 60 °С; 2 – 80 °С; 3 – 100 °С; 4 – 120 °С

Максимальный выход ОНХБПСК (96-97 %) получен при температуре загрузки триоксида серы 60 °С, размешивании реакционной массы при 110-120 °С в течение 3 часа при коэффициенте избытка триоксида серы 1,3. При этом выход сульфона не превышает 2,4 %.

Процесс сульфирования ПНХБ близок процессу сульфирования ОНХБ, но при сульфировании ПНХБ в расплавленном состоянии газообразным триоксидом серы значительного количества сульфона не образуется. Можно предположить влияние стерического препятствия, оказываемого атомом хлора в ПНХБ.

Установлено, что при сульфировании ПНХБ газообразным триоксидом серы в выбранных оптимальных условиях реакционная масса имеет следующий состав: % мас.: 3-нитро-4-хлорбензолсульфокислота (ПНХБОСК) – 47,0; ангидрид сульфокислоты 36,1, серная кислота – 7,94, триоксид серы – 7,8, примеси (сульфокислоты, продукты окисления и др.) – 1,2.

Полученные результаты показывают возможность сульфирования ОНХБ и ПНХБ в расплаве газообразным триоксидом серы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Капкин В.Д.* Технология органического синтеза / В.Д. Капкин, Г.А. Савинецкая, В.И. Чапурин. М.: Химия, 1987. 400 с.
2. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 592 с.
3. *Вынту В.* Технология нефтехимических производств. М.: Химия, 1968. 352 с.
4. Технология органических полупродуктов / В.С. Орехов, Т.П. Дьячкова, М.Ю. Субочева, М.А. Колмакова. Тамбов.: Изд-во Тамбов. гос. техн. ун-та, 2007. 140 с.

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 5,5-ДИМЕТИЛ-2-(1,3-ДИТИОЛАН-2-ИЛИДЕН)-ЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДИОНА

Е.В. Мартюшова, К.В. Липин

Научный руководитель – К.В. Липин, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Разработан оригинальный one-pot метод синтеза 5,5-диметил-2-(1,3-дителиолан-2-илиден)-циклогексан-1,3-диона, значительно упрощающий методику его получения.

Ключевые слова: дителиолан, сероорганические соединения, одnoreакторные синтезы.

ONE-POT SYNTHESIS OF 2-(1,3-DITHIOLAN-2-YLIDENE)-5,5-DIMETHYLCYCLOHEXANE-1,3-DIONE

E. V. Martyushova, K. V. Lipin

Scientific Supervisor – K. V. Lipin, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

I. N. Ulianov Chuvash State University

An original one-pot method for the synthesis of 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione, greatly simplifying the procedure for its preparation.

Keywords: dithiolan, organosulfur compounds, one-pot syntheses.

Пятичленные 1,3-дителиогетероциклы часто встречаются в синтезе веществ с ценными электронными и оптическими свойствами. Описаны соединения с 2-илиден-1,3-дителиоловым фрагментом, поглощающие ближний ультрафиолет и узкие диапазоны видимого света [1], при этом обладающие светостойкостью и стабильностью. На основе этих веществ уже созданы материалы, применяемые для оптической записи информации и изготовления защитных покрытий от ультрафиолетового излучения.

Ранее сообщалось о разработанных методах синтеза некоторых представителей 2-илиден-1,3-дителиолов [2]. Наибольший интерес представляет одnoreакторный способ получения, заключающийся во взаимодействии метиленактивного соединения, сероуглерода и дихлорэтана (схема 1).

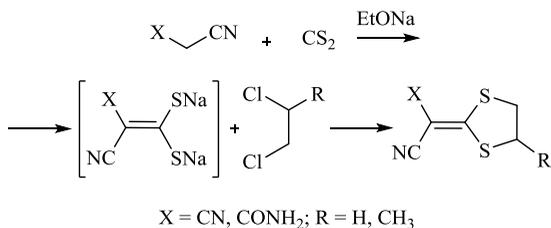


Схема 1

При дальнейшем изучении данного превращения было решено распространить однореакторный метод синтеза на более сложные объекты. В качестве метиленактивного соединения использовался димедон (5,5-диметил-1,3-циклогександион). В результате с выходом 87% был получен 5,5-диметил-2-(1,3-дителилан-2-илиден)-циклогексан-1,3-дион (схема 2).

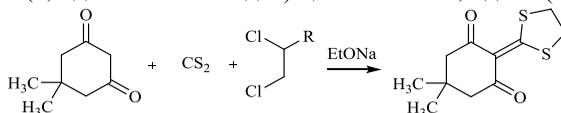


Схема 2

Полученный 1,3-дителилан известен [3], спектральные характеристики и физико-химические свойства совпадают с описанными.

Разработка многокомпонентных one-pot синтезов является одним из направлений научных исследований нашего коллектива и продолжает цикл работ на эту тему [4,5].

Таким образом, разработан оригинальный one-pot метод синтеза 5,5-диметил-2-(1,3-дителилан-2-илиден)-циклогексан-1,3-диона, значительно упрощающий методику его получения.

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-5518.2018.3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stiefel E.I. Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications* / E.I. Stiefel, K.D. Karlin, N.-Y. et al. J. Wiley & Sons Inc., 2004. 738 с.
2. Синтез некоторых представителей 2-илиден-1,3-дителиланов / К.В. Липин, О.В. Ершов, М.Ю. Беликов, С.В. Федосеев // Журн. орган. химии, 2017. № 1. С. 148-150.
3. *Didier V. A convenient one-pot synthesis of ketene dithioacetals* / V. Didier, B.A. Abdelkrim // Synthesis, 1991. № 4. P. 301-303.
4. Трёхкомпонентный синтез 2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрилов / К.В. Липин, В.Н. Максимова, О.В. Ершов, А.В. Еремкин, Я.С. Каюков, О.Е. Насакин // Журн. орган. химии, 2010. № 4. С. 623-624.
5. Трёхкомпонентный синтез и биологическая активность 2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрилов / К.В. Липин, В.Н. Максимова, О.В. Ершов, О.Е. Насакин, Л.Ф. Саттарова, Б.П. Струнин, В.А. Антипов, П.А. Гуревич // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2010. № 8. С. 37-40.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛО[3,4-С]ПИРИДИНА В ПРИСУТСТВИИ АММИАКА

А.Л. Никифорова, Я.С. Каюков

Научный руководитель – Я.С. Каюков, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

В данной работе описывается реакция взаимодействия галогенпиридинов с аммиаком. На первой стадии происходит образования галогенопроизводных пирроло[3,4-с]пиридинов, на следующей стадии идет более глубокое превращение – нуклеофильное замещение галогена.

Ключевые слова: пиридины, пирроло[3,4-с]пиридины, аннелирование, иминолактон-лактаманная перегруппировка.

SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF PIRROLO [3,4-C] PYRIDINE IN THE PRESENCE OF AMMONIA

A.L. Nikiforova, Ya.S. Kayukov

Scientific Supervisor – Ya.S. Kayukov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

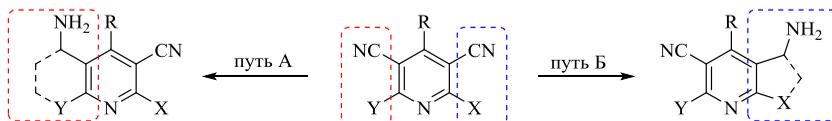
I.N. Ulyanov Chuvash State University

This paper describes the reaction of the interaction of halopyridines with ammonia. In the first stage, the formation of halogeno derivatives of pyrrolo [3,4-c] pyridines occurs, in the next stage a deeper transformation occurs-the nucleophilic substitution of halogen.

Keywords: pyridines, pyrrolo[3,4-c]pyridines, annelation, iminolactone-lactam rearrangement.

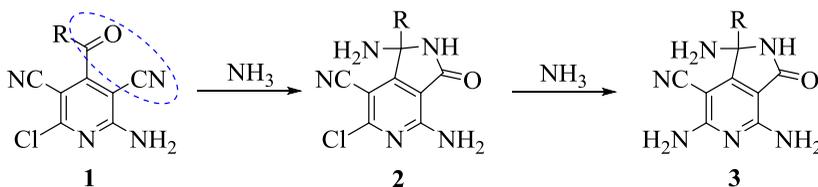
В настоящее время в современной синтетической химии наблюдается повышенный интерес к многокомпонентным реакциям, позволяющим в одну технологическую стадию синтезировать сложные молекулы. Одним из объектов исследования подобных превращений являются производные пиридин-3,5-дикарбонитрила, которые позиционируются как соединения, обладающие биологической активностью и как субстраты для дальнейших химических модификаций. Одним из инструментов мо-

дификации, к которым прибегают синтетики, являются реакции гетероаннелирования. Как правило, пиридин-3,5-дикарбонитрилы, получаемые многокомпонентными методами синтеза в 4 положении содержат ароматический либо алифатический заместитель, что затрудняет реакции аннелирования по связи [с] пиридинового кольца.



Известные направления гетероаннелирования

В данной работе приведены результаты исследования реакции аннелирования 2-амино-4-ацил-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов **1**, соединений, которые в своем составе содержат *орто*-кетонитрильный фрагмент.



Было обнаружено, что нагревание пиридинов **1** в присутствии аммиака приводит к образованию производных пирроло[3,4-*c*]пиридина **2**. Наличие в исходной молекуле двух цианогрупп создает предпосылки к образованию смеси состоящей из двух позиционных изомеров, однако по данным ТСХ и ЯМР взаимодействие протекает региоселективно. Длительное кипячение реакционной массы приводит к более глубоким превращениям, в ходе которых были выделены соединения **3**, продукты ароматического нуклеофильного замещения атома галогена промежуточных пирроло[3,4-*c*]пиридинов **2**.

Таким образом, в ходе данной работы нами были получены новые аннелированные производные пиридина **2** и **3**. Было установлено, что процесс циклизации *орто*-кетонитрила предшествует процессу нуклеофильного замещения атома галогена. Строение соединений **2** и **3** было доказано с помощью современных методов анализа (ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР, масс и PCA)

СИНТЕЗ 3,3'-(2-ХЛОРО-1,4-ФЕНИЛЕН)БИС(АЗАНЕДИЛ)БИС(4-ХЛОРФУРО[3,4-С]ПИРИДИН-1(3Н)-ОНА)

А.Г. Миловидова, С.В. Федосеев

Научный руководитель – С.В. Федосеев, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Разработан метод синтеза 3,3'-(2-хлоро-1,4-фенилен)бис(азанедил)бис(4-хлорфуоро[3,4-с]пиридин-1(3Н)-она) при взаимодействии 4-галоген-3-гидроксифуоро[3,4-с]пиридин-1(3Н)-она с 4-амино-2-хлоранилином при комнатной температуре.

Ключевые слова: 5-гидроксифуран-2(5Н)-он, 3-формилизоникотиновая кислота, линейно-циклическая таутомерия.

SYNTHESIS OF 3,3'-(2-CHLORO-1,4-PHENYLENE)BIS(AZANEDIYL)BIS(4-CHLORO-6,7-DIMETHYLFURO[3,4-C]PYRIDIN-1(3H)-ONE)

A.G. Milovidova, S.V. Fedoseev

Scientific Supervisor – S.V. Fedoseev, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

A method was developed for the synthesis of 3,3'-(2-chloro-1,4-phenylene)bis(azanediyl)bis(4-chloro-6,7-dimethylfuro[3,4-c]pyridin-1(3H)-one) by the reaction of 4-halo-3-hydroxyfuro[3,4-c]pyridin-1(3H)-ones with 4-amino-2-chloroaniline room temperature.

Keywords: 5-hydroxyfuran-2(5H)-one, 3-formylisonicotinic acid, linear-cyclic tautomerism.

5-Гидроксифуран-2-оны, представляющие собой циклическую полуацетальную форму вицинальных альдегидокарбоновых кислот, являются важным объектом исследования, так как соединения с данным структурным фрагментом используются в синтезе производных, обладающих различной биологической активностью. На их основе получены

вещества с противоопухолевой, антибактериальной активностью, препараты для лечения болезни Альцгеймера. Достаточно хорошо изучены структуры, в которых 5-гидроксифуран-2-оновый фрагмент аннелирован с бензольным кольцом, тогда как производные с аннелированными гетероциклами встречаются значительно реже. Однако в последние годы проявляется интерес к исследованию свойств 5-гидроксифуран-2-онов, аннелированных с пиридиновым циклом, что связано с возможностью использования таких структур в синтезе биологически активных соединений, например, с противоопухолевой активностью.

3-Амино-8-гидрокси-1,6-диоксо-2,7-дiazаспиро-[4.4]нон-3-ен-4-карбонитрилы **1** [1] под действием галогеноводородных кислот образуют 4-галоген-3-гидроксифуро[3,4-с]пиридин-1(3*H*)-оны **2** [2]. Данные соединения относятся к малораспространенной группе производных пиридина, которые можно рассматривать как новые представители изоникотиновых кислот **2***, содержащих альдегидную группу в положении 3 за счет реализации линейно-циклического таутомерного превращения (схема 1).

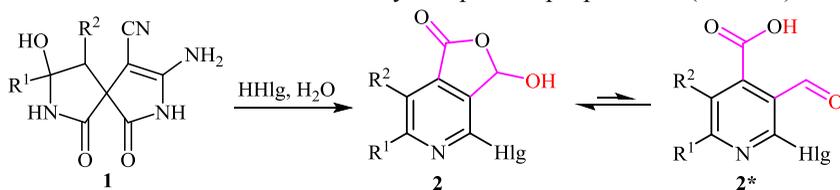


Схема 1

Производные 3-формилизоникотиновой кислоты содержат в своей структуре химически активные функциональные заместители, превращения по которым открывают широкие синтетические возможности при их взаимодействии с различными классами органических и неорганических веществ. Ранее было показано, что при их взаимодействии с анилином при комнатной температуре происходит образование 4-галоген-3-(фениламино)фуру[3,4-с]пиридин-1(3*H*)-онов [3]. Обнаружено, что в реакцию с 4-амино-2-хлоранилином вступает две молекулы соединения **2** с формированием

3,3'-(2-хлоро-1,4-фенилен)бис(азанедил)бис(4-хлорфуру[3,4-с]пиридин-1(3*H*)-она) **3** (схема 2).

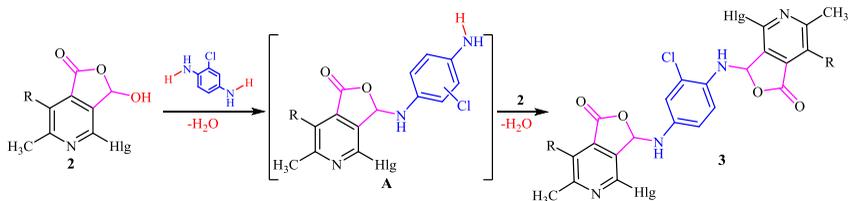


Схема 2

Строение соединения **3** установлено комплексом физических методов, таких как ИК, ЯМР ¹H спектроскопия и масс-спектрометрия.

Для соединений **3**, как и для их монозамещенных аналогов [**3**], можно предположить линейно-циклическую таутомерию с изоникотновой кислоты **3***.

Таким образом, в ходе данного исследования нами был синтезирован 3,3'-(2-хлоро-1,4-фенилен)бис(азанедил)бис(4-хлорфуоро[3,4-с]пиридин-1(3H)-он) **3** путем взаимодействия 4-галоген-3-гидроксифуоро[3,4-с]пиридин-1(3H)-она **2** с 4-амино-2-хлоранилином в соотношении 2:1 соответственно.

Исследование выполнено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-5982.2018.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Domino synthesis of 3-amino-8-hydroxy-1,6-dioxo-2,7-diazaspiro[4.4]non-3-ene-4-carbonitriles / S.V. Fedoseev, O.V. Ershov, M.Yu. Belikov, K.V. Lipin, I.N. Bardasov, O.E. Nasakin, V.A. Tafeenko // Tetrahedron Lett., 2013. Vol. 54. P. 2143-2145.
2. The rare transformation of 2,7-diazaspiro[4.4]nonanes in furo[3,4-c]pyridines / S.V. Fedoseev, O.V. Ershov, K.V. Lipin, M.Yu. Belikov // RSC Adv., 2016. Vol. 52. P. 10597-10600.
3. Синтез 4-галоген-3-(фениламино)фуоро[3,4-с]пиридин-1(3H)-онов / С.В. Федосеев, М.Ю. Беликов, О.В. Ершов, В.А. Тафеенко // Журн. орган. химии, 2017. Т. 53. С. 1626-1628.

ГАЛОГЕНИРОВАННЫЕ ПРОПИЛФОСФАТЫ В РЕАКЦИЯХ С БЕЗВОДНЫМ ДИХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА

К.О. Шындыков, Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов

Научные руководители – Е.Г. Зиновьева, канд. хим. наук, доцент;
В.А. Ефимов, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Изучена кинетика процессов взаимодействия безводного дихлорида кобальта с три(2-хлорпропил)- и три(2,3-дибромпропил)фосфатами.

Ключевые слова: галогенированные триалкилфосфаты, кинетика, скорость, константы скорости, комплексы, дихлорид кобальта.

GALOGENPROPIPHOSPHATES IN THE REACTIONS WITH WATERLESS BICHLORIDE OF COBALT

K.O. Shindikov, E.G. Zinov'eva, V.A. Efimov

Scientific Supervisors – E.G. Zinov'eva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; V.A. Efimov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

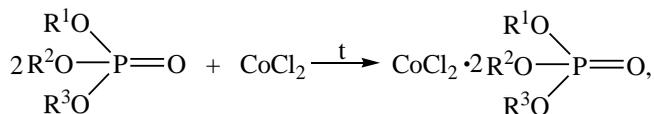
Study the kinetics of reaction waterless bichloride of cobalt with three(2-chlorpropil) - and three(2,3-dibrompropil)phosphates.

Keywords: halogenthreealkilphosphates, kinetics, speed, speed constants, complexes, cobalt bichloride.

Комплексные соединения кобальта вызывают огромный интерес химиков-синтетиков ввиду их широкого спектра использования, начиная от катализаторов органического синтеза, лекарственных препаратов, витаминов и заканчивая микроудобрениями, проявляющими высокую агрохимическую активность. Изучение кинетических параметров реакций комплексообразования соединений кобальта открывает большие перспективы для создания математической модели, позволяющей предсказывать те или иные свойства соединений, в том числе химическую и биохимическую активность, в зависимости от природы реагентов и условий синтеза (температуры, времени, наличия растворителей, катализаторов и пр.).

В продолжение ранее начатых исследований кинетики триалкилфосфатов (ТАФ) с солями металлов [1-5] в данной работе нами были изучены кинетические параметры реакций взаимодействия три(2-хлорпропил)фосфата (ТХПФ) и три(2,3-дибромпропил)фосфата (ТБПФ) с хлоридом кобальта.

Схему синтеза условно можно представить следующим образом:



где $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}$, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Br}_2$.

Соединения представляют собой жидкости средней вязкости, синего цвета, хорошо растворимые в спиртах и ацетоне. Синтезы проводили следующим образом: в пробирку с навеской обезвоженного прокаливанием CoCl_2 прибавляли при перемешивании рассчитанное количество ТБПФ или ТХПФ и помещали в песчаную баню, предварительно нагретую до 60°C (80 или 100°C). Пробы отбирали каждые 15 мин до тех пор, пока не растворится полностью исходный CoCl_2 . Далее готовили водно-ацетоновые растворы из отобранных проб в присутствии роданида калия и соляной кислоты и фотометрировали на приборе ФЭК-56ПМ. Содержания ионов Co^{2+} определяли по градуировочному графику. Проводили не менее трех параллельных опытов. Среднестатистическая погрешность не превышает 5%.

Было установлено, что время реакции с ТХПФ составляет в среднем от 2 до 4 часов, а с ТБПФ от 5 до 10 часов в зависимости от температуры. Все реакции фосфатов с CoCl_2 являются реакциями второго порядка $n = 2$, константа скорости $k = 0,2 - 0,56 \text{ л} \cdot (\text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1})$, а энергия активации $E_a = 16,4 - 29,6 \text{ кДж/моль}$. Установлено, что CoCl_2 вступает в реакцию с ТХПФ эффективнее, по сравнению с ТБПФ независимо от температуры проведения синтеза. Выявлено влияние природы галогенированного органического заместителя в молекуле ТАФ на скорость реакций комплексообразования с дихлоридом кобальта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез и структура комплексов трис(галогеналкил)фосфатов с хлоридами металлов / Е.Г. Зиновьева, В.А.Ефимов, Н.И. Кольцов, Д.Б. Криволапов, Р.З. Мусин, М.Н. Димухаметов // Журн. общей химии, 2008. Т. 78, вып. 8. С. 1274-1279.
2. Зиновьева Е.Г. Исследование кинетики отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 триалкил(арил)фосфатными комплексами кислот Льюиса и триэтилететраминном / Е.Г. Зиновьева, В.А.Ефимов, Н.И. Кольцов // Пластические массы. 2011. № 6. С. 22-24.

3. *Зиновьева Е.Г.* Исследование свойств полимеров эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвержденной триалкил(арил)фосфатными комплексами кислот Льюиса и триэтилентетрамином / *Е.Г. Зиновьева, В.А.Ефимов, Н.И. Кольцов* // Пластические массы, 2011. № 7. С. 3-5.
4. Образование тетраakis[три(2хлорэтил)фосфат]диаквакобаль-та(II)тетрахлорокобальтата(II) / *Е.Г. Зиновьева, Д.А.Безгин, В.А. Ефимов, Д.Б. Криволапов, Р.З. Мусин, М.Н. Димухаметов* // Журн. общей химии. 2016. Т. 86, вып. 7. С. 1226-1228.
5. Formation of tetrakis[tri(2-chloroethyl)phosphate]diaquacobalt-(II)tetrachlorocobaltate (II) / *E.G. Zinov'eva, D.A. Bezgin, V.A. Efimov, D.B. Krivolapov, R.Z. Musin, M.N. Dimukhametov* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 7. P. 1772-1773. DOI: 10.1134/S1070363216070409.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМАТОВ ИЗ ПРОСТЕЙШИХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Д.Р. Алекбаев, Р.И. Галеев, Н.И. Куршев, Я.Д. Самуилов

Научный руководитель – Я.Д. Самуилов, д-р хим. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

Рассматривается исследование по получению карбаматов из простейших ароматических аминов в две стадии, в ходе которого был изучен механизм взаимодействия N-метилформамида с диметилкарбонатом.

Ключевые слова: карбамат, полиуретан, енол, лимитирующая стадия.

STUDYING OF CARBAMATES SYNTHESIS FROM SIMPLE AROMATIC AMINES

D.R. Alekbaev, R. I. Galeev, N.I. Kurshev, Ya.D. Samuilov

Scientific Supervisor – Ya. D. Samuilov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Kazan National Research Technological University

Investigation of two-staged carbamates synthesis from simple aromatic amines is observed. During this investigation, mechanism of interaction between N-methylformamide and dimethyl carbonate was studied.

Keywords: carbamate, polyurethane, enol, rate-determining step.

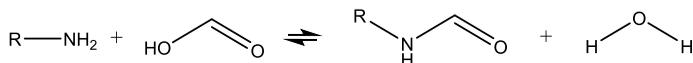
Одним из важнейших синтетических полимерных материалов в настоящее время являются полиуретаны. Технология их получения основана на взаимодействии ди- и полиизоцианатов с многоатомными спиртами. В России производство полиуретанов имеет свои особенности. В нашей стране нет своего промышленного производства изоцианатов.

Основной существующий промышленный метод получения изоцианатов основан на фосгенировании первичных аминов. Это крайне опасная, связанная с большими экологическими рисками, технология. Разложение карбаматов на изоцианаты и спирты является одним из спо-

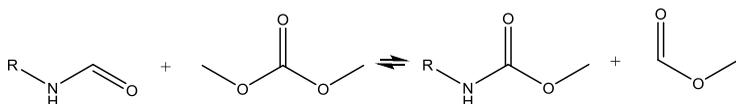
собов бесфосгенного получения изоцианатов. Это экологически чистый метод получения изоцианатов. Основной проблемой получения карбаматов из ароматических аминов, является их мало изученный механизм химической реакции.

Реакция по получению карбамата проводилась в две стадии.

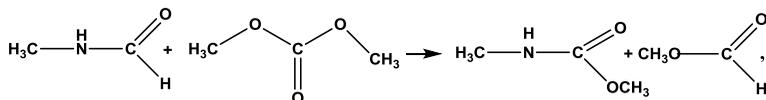
На первой стадии из простейших ароматических аминов, таких как анилин, *n*-анизидин, *n*-толуидин, были получены форманилиды. Синтез форманилидов проводился в трехгорловой колбе в токе аргона с обратным холодильником, термометром и магнитной мешалкой. В колбу загружали исходные амины и 85 % муравьиную кислоту, в соотношении моль 2:3. После чего колбу нагревали до 80 °С и выдерживали при этой температуре в течение 30 минут. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры в неё добавляют 10 мл этилацетата.



На второй стадии из полученных форманилидов синтезировали карбаматы. В трёхгорловую колбу, снабжённую мешалкой, термометром и обратном холодильником, загружали один из форманилидов и диметилкарбонат в соотношении 1:3 по массе, а также катализатор. Реакция протекала в токе аргона, при температуре 60 °С в течение 4 часов. После завершения синтеза реакционная масса отфильтровывалась от катализатора. Остатки диметилкарбоната и образовавшийся метилформиат отгонялись под вакуумом.



Для более точного понимания механизма данной реакции было проведено квантово-химическое изучение механизма модельной реакции, взаимодействия *N*-метилформамида с диметилкарбонатом, приводящего к образованию *N,O*-диметилкарбамата и метилформиата.



Оно указывает на сложное стадийное протекание превращения. Первая стадия реакции заключается в енолизации *N*-метилформамида. Превращение кетонной формы *N*-метилформамида в енольную является эндотермическим процессом. Изменения энтропии в этом превращении невелики. Изменения свободной энергии в рассматриваемом превраще-

нии практически полностью обусловлены энтальпийным фактором. Ассоциаты метанола способны катализировать этот процесс, причем каталитический эффект возрастает с увеличением степени ассоциации кластеров спирта.

Вторая стадия реакции заключается в присоединении диметилкарбоната по кратной связи $N=C$ енола N -метилформамида. Эта стадия также катализируется спиртами [1].

Третья стадия реакции заключается в отщеплении молекулы метилформиата от продукта присоединения. Это превращение приводит к образованию целевого N,O -диметилкарбамата. Эта реакция вновь катализируется ассоциатами метанола [2].

Взаимодействие N -метилформамида с диметилкарбонатом с образованием метилформиата и N,O -диметилкарбоната протекает в три стадии. Стадией, лимитирующей скорость реакции, является вторая – присоединение диметилкарбоната к енолу N -метилформамида. Все стадии реакции катализируются ассоциатами спиртов [3].

После проведения квантово-химического изучения был повторно проведены синтезы по получению карбаматов, где в качестве катализатора использовали бутанол. В ходе данного опыта удалось повысить выход искомого продукта на 50-60 %. Это свидетельствует о том, что спирты имеют высокую каталитическую активность в реакции между форманилидом и диметилкарбонатом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ассоциаты спиртов как катализаторы таутомерных превращений / А.Я. Самуилов, Ф.Б. Балабанова, Я.Д. Самуилов, А.И. Коновалов // Ж. общ. химии. Т. 85. № 8. С. 1249-1257. (2015)
2. *Wong M.W. Solvent Effects Tautomeric Equilibria of Formamide and 2-Pyridone in the Gas Phase and Solution. An ab Initio SCRF Study / M.W. Wong, K.B. Wiberg, M.J. Frischt // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. Iss. 5. P. 1645-1652.*
3. Role of water in intramolecular proton transfer reactions of formamide and thioformamide / D.Guzmán Angel, R. Inostroza Rivera, S. Gutiérrez Oliva, B. Herrera, A. Toro Labbé // Theor. Chem. Acc. 2016. Vol. 135. Iss. 37. P. 37(1-10).

**ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫЕ ГРУППЫ, В ПРОЦЕССЕ
ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА,
СОДЕРЖАЩЕГО $AlCl_3$**

Э.Ш. Байгускарова, Р.А. Ахмедьянова, Д.Г. Милославский

Научный руководитель – Р.А. Ахмедьянова, д-р техн. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

Показана возможность дезактивации каталитического комплекса на основе хлорида алюминия эпоксицированным соевым маслом и эпихлоргидрином. Выявлены условия достижения степени дезактивации $AlCl_3$ содержащего каталитического комплекса уровня 98 % при использовании эпоксицированного соевого масла.

Ключевые слова: дезактивация $AlCl_3$, алкилирование бензола, эпоксицированное соевое масло, этиленгликоль, эпихлоргидрин.

**EVALUATION OF THE ACTIVITY OF COMPOUNDS
CONTAINING EPOXY GROUPS IN THE PROCESS
OF DEACTIVATION A CATALYTIC COMPLEX
CONTAINING $AlCl_3$**

I.Sh. Bayguskarova, R.A. Akhmedyanova, D.G. Miloslavskii

Scientific Supervisor – R.A. Akhmedyanova, Doctor of Technical
Sciences, Professor

Kazan National Research Technological University

The possibility of deactivation of the catalyst complex based on aluminum chloride by epoxidized soybean oil and epichlorohydrin is shown. It has been established that epoxidized soybean oil exhibits higher activity, conditions for achieving the a 98% degree of deactivation of $AlCl_3$ containing catalytic complex at its use are determined

Keywords: deactivation aluminum chloride, alkylation of benzene, epoxidized soybean oil, ethylene glycol, epichlorohydrin

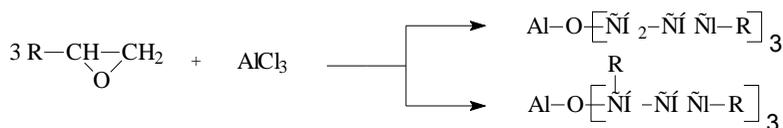
Высокие темпы производства алкилароматических углеводородов определяются постоянно растущей потребностью получаемых на их ос-

нове продуктов – синтетических каучуков, поверхностно-активных веществ, пластических масс, синтетических волокон и др. Именно поэтому среди многочисленных процессов нефтехимического синтеза каталитическое, алкилирование бензола олефинами занимает одно из ведущих мест [1].

При алкилировании углеводородов олефинами пригодны катализаторы кислотного типа (H_2SO_4 , безводный HF , BF_3 , фосфорная кислота на носителях, алюмосиликаты, цеолиты). Алкилирование бензола олефинами в промышленности до сих пор проводится в присутствии комплекса на основе хлорида алюминия, отличающегося наибольшей активностью из всех доступных апроторных кислот, и позволяющего проводить стадии алкилирования и переалкилирования в одном реакторе. При этом применение комплексов на основе хлорида алюминия, сопровождается рядом технологических и экологических проблем, связанных с высокой коррозионной активностью катализатора и сложностями его дезактивации [2].

Перспективным выглядит возможность дезактивации каталитического комплекса на основе хлорида алюминия эпоксисодержащими соединениями, что ранее было продемонстрировано на примере процесса получения нефтеполимерных смол [3]. Также известен способ дезактивации каталитического комплекса этиленгликолем [4].

В общем виде схема дезактивации каталитического комплекса эпоксисодержащим соединением может быть представлена следующим образом [4]:



Таким образом, в процессе дезактивации происходит связывание хлорида алюминия с образованием стабильного комплекса.

Проблема разработки экологичного способа дезактивации $AlCl_3$ содержащего каталитического комплекса алкилирования бензола олефинами остается актуальной и на сегодняшний день.

В качестве дезактивирующего агента было использовано эпоксидированное соевое масло (ЭСМ), этиленгликоль (ЭГ) и эпихлоргидрин (ЭХГ) (табл. 1).

Каталитический комплекс состоял из безводного $AlCl_3$ и промотирующей добавки, включающей смесь бензола и пропилхлорида при мольном отношении 1 : 0,5 : 2,5, соответственно.

Процесс дезактивации изучался на модельной системе, представляющей собой раствор каталитического комплекса в среде ароматическо-

го соединения – толуола. Комплекс готовили в течение 6 часов при 60 °С. Концентрация каталитического комплекса в толуоле в пересчете на хлорид алюминия составляла 2 % мас.

Таблица 1. Влияние природы дезактивирующего агента на степень дезактивации каталитического комплекса на основе $AlCl_3$. $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$, $t= 45\text{ мин}$

Дезактивирующий агент	Степень дезактивации, %
ЭСМ	62,1
ЭХГ	55,0
ЭГ	2,4

Наибольшую эффективность в роли дезактивирующего агента проявило ЭСМ (см. табл. 1). Поэтому в дальнейшем проводилось изучение влияния количества ЭСМ на степень дезактивации каталитического комплекса на основе $AlCl_3$ при различных температурах.

Отмечено, что с увеличением мольного соотношения $[Cl] : [Эпоксидная\ группа]$ и температуры растет степень дезактивации (рис. 1).

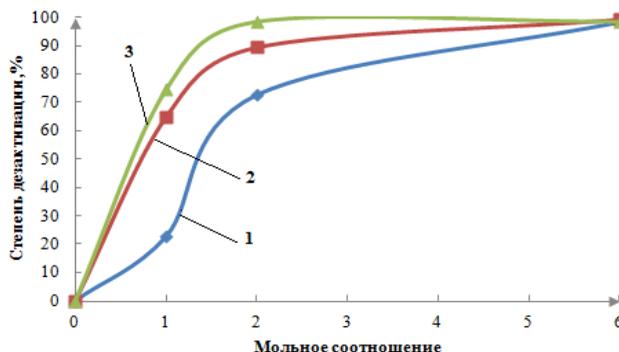


Рис. 1. Зависимость степени дезактивации каталитического комплекса на основе $AlCl_3$ ЭСМ от мольного соотношения $[Cl] : [Эпоксидная\ группа]$ при различных температурах. $T, \text{ }^\circ\text{C} = 50\text{ (1)}, 60\text{ (2)}, 70\text{ (3)}$

Оптимальными условиями дезактивации каталитического комплекса стали: мольное отношение $[Cl] : [Эпоксидная\ группа] = 1 : 3$; температура 60 °С; время 45 минут, при этом достигнута степень дезактивации уровня 98 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие для ВУЗов. / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. 2-е изд. М.: Высшая школа, 2003. 536 с.

2. *Герзелиев И.М.* Алкилирование бензола этиленом, трансалкилирование бензола диэтилбензолами и диспропорционирование этилбензола на цеолитных катализаторах, перспективных для промышленных процессов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2012. 24 с.
3. Пат. 2215752 РФ, МПК С 08 F 240/00. Способ получения модифицированной нефтеполимерной смолы / Б.И. Попов, И.Г. Рутман, А.Г. Лиакумович, Р.З. Азанов; заявитель и патентообладатель ООО «Пироль». № 2002113796/04; заявл. 27.05.02; опубл. 10.11.2003, Бюл. № 31.
4. Пат. 3.808,286А US, МПК С 07 с 3/18. Continuous polybutene production process with catalyst deactivation by ethylene glycol-aluminum chloride complex / Sven A.Olund, San Rafael.; заявитель и патентооладатель Chevron Research Company, San Francisco, Calif. – Ser. No.318,062; заявл. 26.12.72; опубл. 3.04.74,
5. *Попов Б.И.* Дезактивация кислотного катализатора в катионных соолигомерах виниловых и диеновых углеводородов окисью пропилена / Б.И. Попов, Р.З. Азанов // Нефтехимия-2002: материалы VI Междунар. конф. по интенсификации нефтехим. процессов. Нижнекамск, 2002. С. 139-141.

УДК 66.095.253:66.097.3

**ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ БУТАДИЕНА-1,3
ИЗ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА И РАЗЛИЧНЫХ
ИСТОЧНИКОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ
ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА**

А.О. Зевакина, Т.М. Богачева, Р.А. Ахмедьянова

Научный руководитель – Р.А. Ахмедьянова, д-р техн. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

Исследовали синтез бутадиена-1,3 из изопропилового спирта и различных источников формальдегида в присутствии катионнообменной смолы Lewatit K2420. Было установлено, что с использованием 1,3,5-триоксана выход целевого продукта выше.

***Ключевые слова:** бутадиен-1,3, изопропиловый спирт, формальдегид, катионнообменная смола.*

**THE ONE-STAGE SYNTHESIS OF 1,3-BUTADIENE
FROM ISOPROPYL ALCOHOL AND DIFFERENT SOURCES
OF FORMALDEHYDE IN THE PRESENCE
OF HETEROGENEOUS CATALYST**

A.O. Zevakina, T.M. Bogacheva, R.A. Akhmedyanova

Scientific Supervisor – R.A. Akhmedyanova, Doctor of Technical
Sciences, Professor

Kazan National Research Technological University

The synthesis of 1,3-butadiene from isopropyl alcohol and different sources of formaldehyde in the presence of cation-exchange rest Lewatit K2420 was investigation. It was found, that use of 1,3,5-trioxane leads to higher yield of target product.

***Keywords:** 1,3-butadiene, isopropyl alcohol, formaldehyde, cation-exchange rest.*

Бутадиен-1,3 (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ – является важным мономером в современной промышленности синтетического каучука. Он используется для получения синтетических каучуков общего назна-

чения: бутадиен-стирольные, бутадиен-метилстирольные и специального назначения – бутадиен-нитрильные, а также для таких востребованных в настоящее время пластмасс, как АБС-пластик [1].

На сегодняшний день в промышленности бутадиен получают пиролизом нефтяных фракций или каталитическим дегидрированием углеводородов C₄ (н-бутан и н-бутены). Введение новых мощностей не ожидается, а современная тенденция перевода установок пиролиза на легкое сырье (этан, СУГ) приведет к нехватке бутадиена. В связи с этим поисковая работа по разработке нового метода синтеза бутадиена является актуальной [2, 3].

Для оценки влияния природы источника формальдегида на выход бутадиена провели следующие синтезы: 1) с формалином (37%-ный раствор) (I); 2) с безводным 1,3,5-триоксаном (ТО) (II).

Синтезы проводили в реакторе-автоклаве Berghof, объемом 230 мл, снабженном термозащитным кожухом и нагревательным элементом с магнитным перемешивающим устройством при температуре 150 °С в течение 3 часов [3].

Результаты сравнительных синтезов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Выходы продуктов реакции ТО и изопропилового спирта (ИПС) в присутствии Lewatit K2420*; [ТО]:[ИПС]= 1:15 мольн.

Продукты	Выход, % абс.	
	I с 37 %-ным водным р-ром формальдегида	II с ТО
Бутадиен-1,3	5,86	14,73
Диизопропиловый эфир	2,02	8,32
3,6-Дигидро- α -пиран	4,59	8,38
4-Метилдиоксан-1,3	2,05	0,12
Диизопропоксиметан	0,53	0,05
Тетрагидропиран-4-ол	2,73	4,71

* Катионообменная смола Lewatit K2420 обработана 10 %-ным раствором HCl [4].

Использование 37 %-ного водного раствора формальдегида приводит к снижению выхода целевого продукта до 5,86 % (абс.) по сравнению с использованием 1,3,5-триоксана (14,73 %). Это объясняется различием в механизмах протекающих реакций: в случае ТО реакция протекает с предпочтительным образованием непредельных бутеновых спиртов (3-бутенол-2, 3-бутенол-1) с последующей внутримолекулярной дегидратацией их в бутадиен.

При использовании водного раствора формальдегида в реакционной смеси обнаруживаются значительные количества 4-метилдиоксана-

1,3 (2,03 %), что говорит об образовании бутадиена через метилдиоксан, с последующим разложением его в условиях реакции до целевого бутадиена, при этом выделяется формальдегид и вода. Уменьшение выхода диизопрпилового эфира обусловлено гидролизом последнего в условиях сильнокислотного катализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ликумович А.Г.* Технология мономеров для синтетического каучука общего назначения / А.Г. Ликумович, Р.А. Ахмедьянова, Г.Р. Котельников. СПб: Профессия, 2016. 214 с.
2. *Ахмедьянова Р.А.* Химическая технология переработки газового сырья. Производство мономеров из газового сырья / Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович. КНИТУ: Казань, 2015. 184 с.
3. Будет ли сбалансирован нефтехимический рынок бутадиена в 2030 году? / А.Г. Ликумович, Р.А. Ахмедьянова, В.Г. Урядов, Л.Р. Абзалилова, Т.М. Богачева, К.В. Голованова // Промышленное производство и использование эластомеров. М., 2014. С. 3-10.
4. *Богачева Т.М.* Синтез бутадиена из изопропилового спирта и 1,3,5-триоксана в присутствии катионообменной смолы / Т.М. Богачева, А.О. Зевакина, Р.А. Ахмедьянова // Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах: материалы науч.-техн. конф. Баку, 2017. С. 216.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

О.О. Сазонов, М.Н. Каюмов, С.Э. Дулмаев, И.М. Давлетбаева

Научный руководитель - И.М. Давлетбаева, д-р хим. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

На основе борной кислоты, триэтаноламина и гидроксилсодержащих соединений различной молекулярной массы получены гидролитически стабильные гиперразветвленные аминоэфиры борной кислоты (АЭБК), содержащие терминальные гидроксильные группы. С использованием ЯМР ^{11}B спектроскопии и динамического светорассеяния были получены сведения о строении и реакционной способности АЭБК. Было установлено, что аминоэфиры борной кислоты образуют межмолекулярные комплексы и имеют наряду с гидроксильными реакционноспособные связи В-ОН.

Ключевые слова: гиперразветвленные аминоэфиры борной кислоты, ЯМР спектроскопия, динамическое светорассеяние.

INVESTIGATION OF HYPERBRANCHED AMINOETHERS OF BORIC ACID

O.O. Sazonov, M.N. Kayumov, S.E. Dulmaev, I.M. Davletbaeva

Scientific Supervisor - I.M. Davletbaeva, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Kazan National Research Technological University

On the basis of boric acid, triethanolamine and hydroxyl compounds of different molecular weight, the hydrolytically stable hyperbranched aminoethers of boric acid (AEBA) containing terminal hydroxyl group was obtained. Using ^{11}B NMR spectroscopy and the dynamic light scattering method information about the structure and reactivity of AEBA was received. It was found that hyperbranched aminoethers of boric acid form intermolecular complexes and have as reactive group's hydroxyl, and B-OH groups.

Keywords: hyperbranched amino ethers of boric acid, NMR ^{11}B spectroscopy, dynamic light scattering.

Гиперразветвленные полимеры [1-2] представляют собой особый тип дендримеров и имеют в качестве общей черты очень высокую плотность ветвления с возможностью ветвления в каждой повторяющейся единице. Они обычно готовятся в одном реакторе синтеза, что ограничивает контроль над молярной массой и точностью ветвления.

При получении гиперразветвленного АЭБК для создания центра ветвления используется триэтаноламин (ТЭА), а основным элементом построения АЭБК является борная кислота. Борная кислота активно реагирует с гидроксильными группами ТЭА. Реакции с гликолями протекают с меньшей активностью, требуют повышенных температур и в некоторых случаях использования в качестве катализатора хлоридов двухвалентных металлов (рис.1).

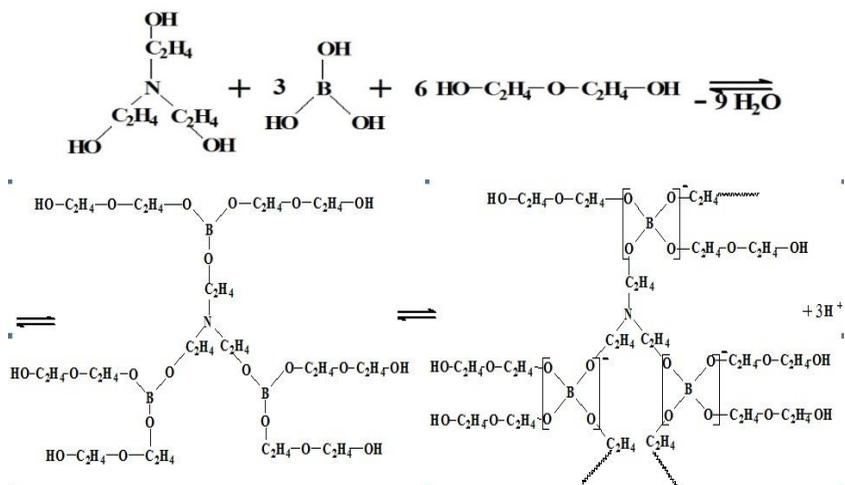


Рис. 1. Схема реакций, протекающих при получении АЭБК-3

В исследованиях, представленных в [3-5] путем определения содержания терминальных гидроксильных групп, применения методов: кондуктометрии, вискозиметрии, электронной и ИК-спектроскопии сделано заключение о возможности формирования межмолекулярных комплексов в аминоэфирах борной кислоты, полученных на основе низкомолекулярных гликолей (рис. 1)

В данной работе дополнительные сведения о строении и реакционной способности АЭБК были получены с использованием ЯМР спектроскопии. Для измерений были взяты АЭБК, полученные при мольных соотношениях [ТЭА] : [НЗВОЗ] : [ДЭГ]=1 : 3 : 6 (АЭБК-3). Для проведения анализа был предварительно получен спектр ЯМР 11В борной кислоты. Атомам бора соответствует сигнал 19,15 м.д. Спектр ЯМР 11В образцов, с исследуемыми АЭБК-3 в метаноле (Т = 30 °С).

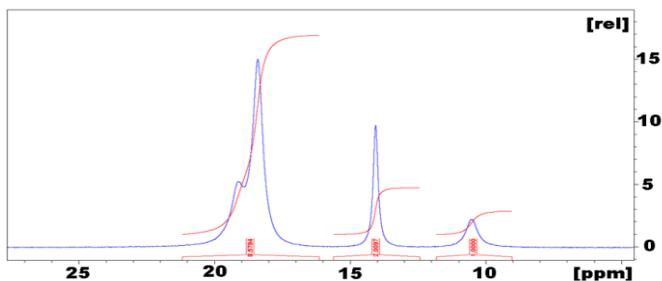


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{11}B для АЭБК-3

Сигнал (1) – 19,15 м.д. соответствует атомам бора в составе борной кислоты. Близкий к этой области сигнал (2) – 18,48 м.д. принадлежит атомам бора в составе не полностью этерифицированной борной кислоты, в которой часть В-ОН групп остается свободной. Сигнал (3) в области 14,067 м.д. принадлежит атомам бора в составе боратов и сигнал (4) – 10,507 м.д. соответствует бору в составе боратов.

Установлено, что комплексы аминоэфиров борной кислоты являются устойчивыми в растворе метанола. Согласно данным ЯМР в составе АЭБК присутствуют наряду с терминальными гидроксильными группами и =В-ОН группы. Относительная пространственная доступность атомов бора в составе =В-ОН предполагает также возможность их комплексобразования с атомами азота в составе привносимых в АЭБК низкомолекулярных азотсодержащих соединений. Установлены размеры кластеров АЭБК.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ: проект № 4.5135.2017/8.9

СПИСОК ЛИТЕРАТЫ

1. Special Issue Branched polymers / Frey, H., guest ed. // *Macromol Chem. Phys.* 2007. 208. 1607.
2. *Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties and Applications* / D. Yan, C. Gao, H. Frey. John Wiley & Sons: New York, 2009.
3. Синтез и исследование аминоэфиров борной кислоты / О.Ю. Емелина, Р.С. Давлетбаев, И.М. Давлетбаева, И.А. Мельникова // *Вестн. КГТУ.* 2012. № 9. С. 49-51.
4. Внутримолекулярные комплексы аминоэфиров борной кислоты / И.М. Давлетбаева, О.Ю. Емелина, Р.С. Давлетбаев, И.А. Мельникова, Л.Я. Захарова // *Вестн. Казан. гос. технол. ун-та.* 2012. № 10. С.117-119.
5. *Davletbaeva I.M.* Synthesis and properties of novel polyurethanes based on amino ethers of boron acid for gas separation membranes / I.M. Davletbaeva, O.Yu. Emelina, I.V. Vorotyntsev, R.S. Davletbaev, E.S. Grebennikova, A. N. Petukhov, A. I. Ahkmetshina, T. S. Sazanova, V. V. Loskutov // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 65674-65683.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАРГАНЦА
В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА**

**Э.А. Васильева, Р.Р. Мухамедзянов, Р.А. Ахмедьянова,
Т.С. Ситмуратов**

Научный руководитель – Р.А. Ахмедьянова, д-р техн. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

Синтезированы и охарактеризованы гетерогенные марганецсодержащие катализаторы, которые использованы в процессе окисления этилбензола кислородом воздуха. Представлены характеристики синтезированных катализаторов.

Ключевые слова: этилбензол, окисление, гидропероксид этилбензола, гетерогенный катализатор, оксид марганца, носитель, оксид алюминия.

**CATALYTIC ACTIVITY OF HETEROGENEOUS CATALYSTS
BASED ON MANGANESE OXIDE IN THE PROCESS
OF ETHYLBENZENE OXIDATION**

**E.A. Vasiljeva, R.R. Mukhamedzyanov, R.A. Akhmedyanova,
A.A. Petukhov**

Scientific Supervisor – R.A. Akhmedyanova, Doctor of Technical
Sciences, Professor

Kazan National Research Technological University

Heterogeneous manganese-containing catalysts were synthesized and characterized. These catalysts were used in the process of ethylbenzene oxidation by air oxygen. The characteristics of synthesized catalysts are presented.

Keywords: ethylbenzene, oxidation, ethylbenzene hydroperoxide, heterogeneous catalyst, manganese oxide, carrier, aluminum oxide.

Введение

Сегодня большое значение в управлении процессами окисления возлагается на катализаторы. Обычно, в качестве катализаторов окисле-

ния углеводородов в жидкой фазе применяют гомогенные органические соли кобальта, которые являются «жесткими» катализаторами окисления. В тоже время практически отсутствуют сведения об окислении углеводородов в присутствии гетерогенных катализаторов в мягких условиях.

Жидкофазное окисление этилбензола протекает по радикальному механизму с образованием в качестве первичного промежуточного продукта соответствующего гидропероксида (ГП). Металлы переменной валентности и их производные с одной стороны ускоряют процесс окисления, а с другой разлагают гидропероксид с образованием спирта, соответствующего кетона, воды, кислорода и т.д. [1-2].

Экспериментальная часть

Методики приготовления катализаторов. Гетерогенный катализатор получен путем нанесения активного компонента из раствора пропиткой по влагоёмкости. Пропитка носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ водными растворами хлорида марганца в вакуумно-ротаторном испарителе проводили с соблюдением следующих стадий: дегазация пор носителя; обработка носителя раствором и удаление избытка раствора; сушка и прокаливание до образования оксида марганца.

Методики анализа катализаторов:

- 1) Определение влагопоглощения по методике [3].
- 2) Определение влажности на приборе Влагомер MS-70.
- 3) Определение насыпной плотности [3].
- 4) Определение полной удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) по теории полимолекулярной адсорбции БЭТ с помощью анализатора удельной поверхности «СОРБИ-М».
- 5) Рентгенофлуоресцентный анализа на универсальном рентгеновском спектрометре «СУР-02 Реном ФВ». Источник излучения рентгеновская трубка с Rh-анодом, программное обеспечение SmartXrf, снятие спектров в двух режимах – Al и Mn.

Методика проведения окисления этилбензола на гетерогенных катализаторах. Окисление этилбензола кислородом воздуха осуществляли на лабораторной установке, изображенной на рис. 1.

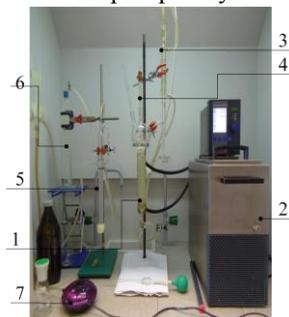


Рис. 1. Установка жидкофазного окисления углеводорода:

- 1 – реактор окисления барботажного типа;
- 2 – термостат; 3 – обратный холодильник;
- 4 – термометр; 5 – реометр; 6 – моностат;
- 7 – компрессор воздуха

В процессе окисления каждый час отбирали пробы реакционной массы для определения содержаний ГПи количественного анализа состава реакционной массы.

Методики анализа реакционной массы:

- 1) Содержание ГП определяли йодометрическим титрованием [4].
- 2) Количественный состав реакционной массы анализировалина газовом хроматографе с масс-селективным детектором *Agilent 5975*, с программным обеспечением *Agilent GC/MSD ChemStation*. Колонка: *HP-5MS 5 % Phenyl Methyl Silox.*

Результаты и их обсуждение

По описанной выше методике, были синтезированы гетерогенные катализаторы, представляющие собой оксид марганца, нанесенный на γ - Al_2O_3 – $\text{Mn}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с разным содержанием металла на носителе, их характеристики представлены в табл. 3.

Таблица 1. Характеристики синтезированных катализаторов

№ п/п	Обозначение катализатора	$S_{уд.}$, м ² /г	Данные РФА по содержанию [Mn], %	Влагопоглощение, %	Влажность, %	Насыпная плотность, г/см ³
1	Mn_xO_y 5-1	247,22	4,87	-	не более 5	0,37
2	Mn_xO_y 3-1	275,65	3,13			
3	Mn_xO_y 0,5-1	240,51	0,48			
4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	330,72	-	60		

Примечание. Обозначение Кат осуществляется следующим образом. Первые буквы соответствуют оксиду марганца. Далее через пробел идет число, характеризующее концентрацию металла в растворе. Затем ставится тире, а после него цифра, указывающая тип носителя (1 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный из псевдобемита).

Проведена оценка каталитической активности синтезированных катализаторов в процессе окисления этилбензола кислородом воздуха. Проведенные эксперименты показали, что при использовании гетерогенного катализатора в реакционной массе определяются низкие концентрации ГП, при этом их значение не зависит ни от времени окисления, ни от концентрации катализатора (рис. 2).

Контроль процесса окисления углеводородов по образующемуся ГП не дает полного представления о протекающем процессе окисления. Поэтому количественный анализ состава реакционной массы окисления проводили хроматографическим методом. Результаты хроматографического анализа свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации марганца на носителе, увеличивается содержание кислородсодержащих соединений(спиртов, кетонов, эфиров и т.д.) в реакционной массе окисления этилбензола.

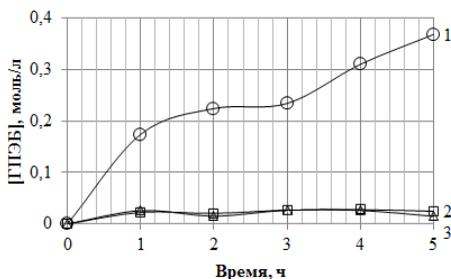


Рис. 2. Кривые накопления ГПЭБ в процессе окисления ЭБ в присутствии $Mn_xO_y/\gamma-Al_2O_3$. $[Mn_xO_y/\gamma-Al_2O_3]$, % мас.: 1 – 0; 2 – 0,02; 3 – 0,03, $T = 120$ °С, расход воздуха 185 ч⁻¹

Хроматографический анализ реакционной массы показал, что после 5 ч реакции (условия окисления: $T = 120$ °С, катализатор гетерогенный марганецсодержащий, время реакции 5 часов. $P = 0,101$ МПа, расход воздуха 185 ч⁻¹) оксидат имеет следующий состав, % мас.: ЭБ – 84,80, кислородсодержащие соединения – 15,17, конверсия ЭБ составила 15,62 %.

Выводы

Гетерогенные катализаторы на основе оксида марганца, катализируют процессы окисления этилбензола кислородом воздуха. При этом протекает существенный каталитический распад гидропероксида этилбензола с образованием соответствующих спиртов, кетонов и других кислородсодержащих продуктов. С увеличением концентрации катализатора доля каталитического распада растет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева Э.А. Гомогенно-каталитическое окисление этилбензола с использованием катализатора на основе кобальта / Э.А.Васильева, Р.Р. Мухамедзянов, Р.А. Ахмедьянова // Вестн. технол. ун-та. 2017. Т.20, № 15. С. 4-6.
2. Получение марганцевых нанесенных гетерогенных катализаторов окисления низших алканов / Э. А. Васильева, Р.Р. Мухамедзянов, Р.А. Ахмедьянова, А.А. Петухов, Д.В. Бескровный, Д.Г. Милославский // Сб. работ Научной сессии кафедры ТСК КНИТУ. 2017. С.57.
3. Черезова Е.Н. Химия и технология производства добавок и вспомогательных веществ для полимеров: лабораторный практикум. Казань: КНИТУ, 2015. 80 с.
4. Методика 181. Выполнение измерений концентраций пероксидных соединений. НТЦ ОАО Нижнекамскнефтехим. 2006.

**ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИЦА
МЕТОДОМ ОКСИТЕРМОГРАФИИ**

Е.С. Пеункова¹, Б.К. Зуев², С.В. Моржухина¹

Научные руководители – Б.К. Зуев, д-р техн. наук, профессор;
С.В. Моржухина, канд. хим. наук, доцент

¹Государственный университет «Дубна»,
²ГЕОХИ РАН

Рассматривается возможность применения метода окситермографии в косметологии с целью количественного описания распределения органических веществ на поверхности кожи лица человека. Получены экспериментальные данные, характеризующие выделение органического вещества из желез человека. Для градуировки метода использовали водный раствор салициловой кислоты.

Ключевые слова: окситермография, высокотемпературное окисление, жирность кожи, салициловая кислота, количественное определение органического вещества.

**STUDYING THE DISTRIBUTION
OF ORGANIC SUBSTANCES TO THE FACE SURFACE BY
OXYTHERMOGRAPHY METHOD**

E.S. Peunkova¹, B.K. Zuev², S.V. Morzhukhina¹

Scientific Supervisors – B.K. Zuev, Doctor of Technical Sciences,
Professor; S.V. Morzhukhina, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

¹Dubna State University,
²GEOKHI RAS

The given article reads about the possibility application of the oxythermography method in cosmetology for quantitative determination of organic substances on the human face skin surface. Experimental data characterizing the release of organic matter from human glands are obtained. For calibration the method, an aqueous solution of salicylic acid was used

Keywords: oxythermography method, high-temperature oxidation, greasiness of skin, salicylic acid, quantitative determination of organic matter.

Одна из тенденций развития парфюмерно-косметической отрасли России - ориентация на выпуск более качественных продуктов, предполагает использование современных методов анализа типа кожи, а также особенностей впитывания и усвоения того или иного компонента кожей.

В работе приводятся данные, полученные новым методом окситермографии при определении количества выделений на поверхности кожи лица в разных точках отбора, приведенных на рис. 1. Места для отбора были выбраны с учетом строения кожного покрова лица. Отбор органического вещества производился прижатием кварцевого пробоотборника с диаметром поверхности 6 мм с примерно одинаковым усилием (около 150 г). Отбор пробы был проведен в трехкратной повторности. Получено $S_r = 0,05$, что свидетельствует об удовлетворительной воспроизводимости анализа и пробоотбора. Далее, органическое вещество, перенесенное на поверхность пробоотборника, определяли методом окситермографии [1-3].

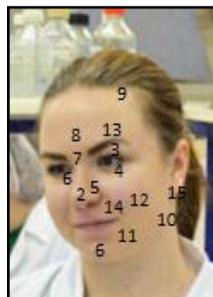
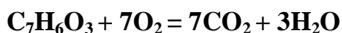


Рис. 1. Точки пробоотбора на лице

Метод окситермографии

Метод основан на высокотемпературном окислении органического вещества в потоке бинарного газа (кислород - инертный газ) и количественном определении молекулярного кислорода, затраченного на это окисление (принципиальная схема прибора представлена на рис. 2). Результаты анализа получаются в виде окситермограммы – зависимости изменения содержания кислорода, в потоке газа выходящего из реактора от времени или температуры образца в ходе его [1-3]. Эти окситермограммы являются характерными для органических и других окисляемых кислородом воздуха веществ. Работа проводится под управлением компьютера с использованием специальной программы, позволяющей задавать условия нагрева и регистрировать кривые окисления в виде окситермограмм (отн. ед. – время). Площадь пика над кривой - суммарное количество кислорода, пошедшее на окисление, выраженное в единицах термического потребления кислорода ($\text{мг O}_2/\text{см}^2$), которое эквивалентно $C_{\text{орг}}$ в пробе и соответствует общему содержанию веществ, находящихся на поверхности кожи.

Для градуировки окситермографа использовали водный раствор салициловой кислоты, в связи с тем, что в ходе эксперимента показано, что термоокислительный спектр данного вещества аналогичен спектру веществ на поверхности кожи. В наших условиях (700 °С и катализатор) происходит полное окисление:



Объем пробы вводимый в окситермограф составлял 10 мкл.

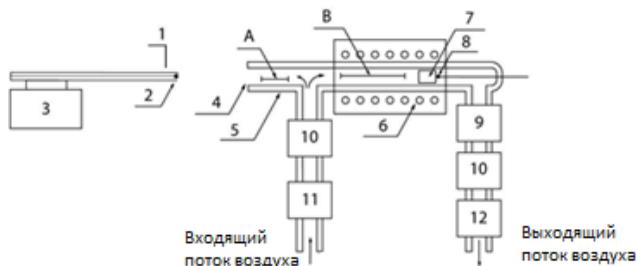


Рис. 2. Принципиальная схема установки окситермографа [2]:

- 1 - кварцевая палочка; 2 - термопара для контроля температуры палочки;
- 3 - механизм перемещения палочки по программе “Профиль движения”;
- 4 – входное отверстие высокотемпературного реактора; 5 - реактор – кварцевая трубка с отростком; 6 - высокотемпературная печь для нагрева реактора;
- 7 – катализатор; 8 - термопара для контроля температуры в реакторе; 9 - датчик кислорода; 10 – ротаметр; 11 - газовый компрессор; 12 - побудитель газового потока

Полученные результаты

В ходе экспериментальной части была построена градуировочная зависимость (рис. 3) для салициловой кислоты по 4 точкам.

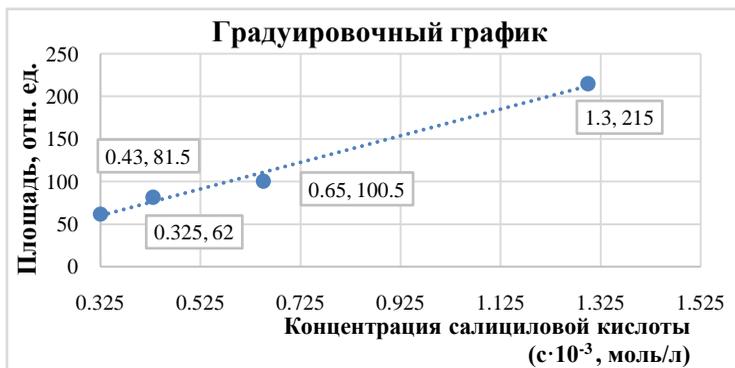


Рис. 3. Градуировочный график для определения $C_{орг}$ методом окситермографии

Уравнение градуировочной зависимости имеет вид

$$y = 156,2x + 9,1214 \quad (R^2 = 0,9899),$$

где x – концентрация салициловой кислоты в пробе.

Данная градуировочная зависимость позволяет найти зависимость между площадью пика и количеством кислорода соответствующего этой площади.

Исходя из данной зависимости получим количество органического вещества на поверхности кожи ($\text{мгO}_2/\text{см}^2$). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Распределение органического вещества на поверхности лица человека

Точка отбора (см. рис. 1)	Площадь пика (с вычетом фонового значения), отн. ед.	Содержание органического вещества на лице человека в ($\text{мгO}_2/\text{см}^2$)
2	1438	112
3	899	70
4	591	46
5	958	74
6 (нижнее веко)	577	45
6 (подбородок)	793	61
7	1292	100
8	1375	107
9	1446	113
10	314	24
11	1050	81
12	1281	100
13	1483	115
14	634	49
15	874	68

Таким образом, в данной работе показана возможность применения данного метода при экспрессном анализе количества органического вещества на поверхности кожи лица. Из таблицы 1 мы видим, что минимальная концентрация обнаружена при переходе лицо-шея и составляет $24 \text{ мгO}_2/\text{см}^2$ (сухая кожа (менее 87)), тогда как максимальное значение больше практически в 5 раз ($115 \text{ мгO}_2/\text{см}^2$ – нормальная кожа (87-127)) было достигнуто при отборе вещества с надбровной дуги.

Работа поддерживается грантом РФФИ №17-0300854.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2411509 РФ. Метод окситермографии / Б.К. Зуев. Опубл. 2011, БИ № 4.
2. Оптимизация условий определения органического вещества в воде «безреагентным» методоокситермографии и его применение для анализа природной воды / И.В. Роговая, Б.К. Зуев, Т.В. Титова, С.В. Моржухина, А.В. Сараева, В.Г. Филоненко // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71, № 10. С. 1069.
3. Пат. на полезную модель 59836 РФ / Б.К. Зуев, С.В. Моржухина.

УДК 54-732: 542.06:547.898

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ БЕНЗИГЕМИПОРФИРАЗИНОВ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

А.С. Кузнецова, М.К. Исляйкин

Научный руководитель – М.К. Исляйкин, д-р хим. наук,
профессор

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Международная научно-исследовательская лаборатория наноматериалов
НИИ МГЦС

Взаимодействием метоксиэтокси-, этоксиэтокси-, диэтиленгликоль и триэтиленгликоль замещенных 4-фталонитрилов с м-фенилендиамином в условиях микроволновой инициализации синтезированы соответствующие замещенные бензигемипорфиразины. Полученные соединения очищены методом колоночной хроматографии и охарактеризованы данными масс-спектрометрии, ЭСП и ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Ключевые слова: бензигемипорфиразин, микроволновый синтез, этиленгликоль.

MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS OF BENZIHEMIPORPHYRAZINES BEARING SUBSTITUENTS BASED ON ETHYLENE GLYCOLE

A.S. Kuznetsova, M.K. Islyaikin

Scientific Supervisor – M.K. Islyaikin, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

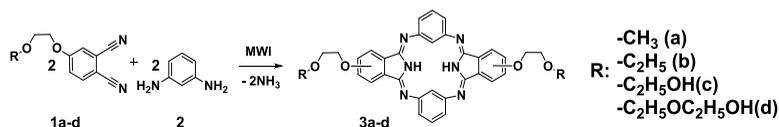
Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
International Research Laboratory on Nanomaterials,
Research Institute of Macroheterocycles

Methoxyethoxy-, ethoxyethoxy-, diethylene glycol, triethylene glycol substituted benzihemiporphirazines were synthesis by interaction corresponding 4-phthalonitriles with m-phenylenediamine by microwave activation. The compounds were purified by column chromatography and characterized by mass spectrometry, UV-vis, IR spectroscopes and elemental analysis data.

Keywords: benzihemiporphirazine, microwave-assisted synthesis, ethylene glycol.

В литературе описывается серия полиэтиленгликоль замещенных фталоцианинов, проявляющих интересные биологические свойства в зависимости от длины этиленгликольного фрагмента и природы концевой группы [1,2]. Бензигемипорфиразин – структурный аналог фталоцианина – относится к классу макрогетероциклических соединений (Mc) симметричного строения АВ АВ-типа, где А – 1.3-фенильный, а В – изоиндолный фрагмент, и представляет научный и практический интерес [3,4]. Однако в настоящий момент в литературе не содержится сведений о синтезе этиленгликоль замещенных Mc такого строения, поэтому целью данной работы является синтез бензигемипорфиразинов с заместителями на основе этиленгликоля.

Mc **3a-d** получали взаимодействием замещенных фталонитрилов **1a-d** и *m*-фенилендиамина **2** (схема), взятых в мольном соотношении 1:1, с использованием лабораторной системы фокусированного микроволнового излучения Discovery LabMate, в течение 20 минут при динамической мощности не более 100 W. Температуру синтеза, а также способ очистки подбирали в зависимости от индивидуальных свойств.



Схема

Полученные соединения охарактеризованы данными масс-спектрометрии, ЭСП и ИК-спектроскопии и элементного анализа.

В масс-спектрах MALDI-TOF соединений **3a-c** с использованием α -циано-4-гидроксикоричной кислоты (СНКА) в качестве матрицы обнаружены сигналы 587.4 Да, 615,3 Да и 647.2 Да, соответствующие молекулярным ионам $[M+H]^+$ (рис. 1).

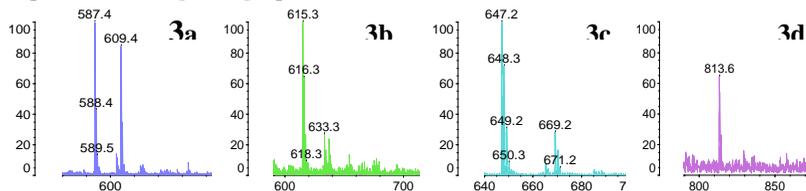


Рис. 1. MALDI-TOF масс спектры Mc **3a-d** (СНКА)

Также были обнаружены сигналы при 609.4 Да, 633.3 Да и 669.2 Да, соответствующие натриевым солям соединений **3a-c** $[M+Na]^+$ [5]. При этом в масс-спектре соединения **3d** (СНКА) был обнаружен сигнал 813.6 Да, соответствующий молекулярному иону $[M+2K]^+$.

Электронные спектры поглощения растворов **3a** и **3b** в дихлорметане содержат полосы поглощения с максимумами при 319 и 322 нм, соответственно, при этом спектры поглощения для **3c** и **3d** в диметилформамиде характеризуются инфлексиями в области 382 и 384 нм, соответственно. Поглощение в коротковолновой области спектра указывает на неароматический характер макроциклов **3a-d**. Полосы поглощения в ИК-спектрах при ~ 2923 , 2853 см^{-1} характеризуют колебания связей C-H этоксильных групп. Полосы при ~ 1600 and $\sim 1480 \text{ см}^{-1}$ могут соответствовать деформационным колебаниям связей C=C и C=N , соответственно.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования микроволнового излучения для синтеза бензигемипорфиразинов с заместителями на основе этиленгликоля.

Экспериментальная часть

Общая методика

Смесь 1 ммоль 4-метокси/этоксизетоксифталонитрила **1a,b** или 4-ди/триэтиленгликольфталонитрила **1c,d** и 1 ммоль *m*-фенилендиамина **2** измельчали в агатовой ступке, помещали в специальный реактор и подвергали микроволновому воздействию в течение 20 минут при динамической мощности не более 100 W. Температуру синтеза, а также способ очистки подбирали индивидуально для каждого соединения.

2(3),15(16)-Ди(метоксиэтоксид)-5,26:13,18-диимино-7,11:20,24-диметено-[с,n]-добензо-1,6,12,17-тетраазациклодокозен (3a)

Получен в соответствии с общей методикой взаимодействием 0,11 г (1 ммоль) *m*-фенилендиамина и 0,2 г (1 ммоль) 4-метоксиэтоксифталонитрила при температуре $130 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 минут. Очистку вели экстрагированием примесей в аппарате Сокслета гексаном с последующей колоночной хроматографией на силикагеле, используя дихлорметан в качестве элюента. После отгонки растворителя при пониженном давлении, продукт сушили в вакууме при температуре $130 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Выход: 0,02 г (5,5 %). $R_f = 0.43$ (Silicagel 60F₂₅₄, ДХМ:MeOH:Гексан 10:1:3). ЭСП, λ_{max} , нм (ДХМ): 319, 383. Вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4$, %: C 69,61; H 5,15; N 14,33. Найдено, %: C 72,24; H 4,90; N 14,70. MALDI-TOF, Da (CHCA): найдено: 587,4, 609,4, 625,4; вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_4^+$: EM = 587,2 [M+H]⁺; EM = 609,2 [M+Na]⁺, EM = 625,2 [M+K]⁺.

2(3),15(16)-Ди(этоксизетоксид)-5,26:13,18-диимино-7,11:20,24-диметено-[с,n]-добензо-1,6,12,17-тетраазациклодокозен (3b)

Получен в соответствии с общей методикой взаимодействием 0,11 г (1 ммоль) *m*-фенилендиамина и 0,22 г (1 ммоль) 4-этоксизетоксифталонитрила при температуре $130 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 минут. Очистку вели экстрагированием примесей в аппарате Сокслета гексаном с последующей колоночной хроматографией на силикагеле, используя дихлорметан в качестве элюента. После отгонки растворителя при пониженном давлении,

нии, продукт сушили в вакууме при температуре 130 °С в течение 4 часов. Выход: 0,04 г (13,7 %). $R_f = 0,88$ (Silicagel 60F₂₅₄, ДХМ:МеОН:Гексан 10:1:3). ЭСП, λ_{\max} , нм (ДХМ): 322, 401. ИК (KBr): ν , см⁻¹: 515, 562, 602, 705, 905, 1152, 1199, 1371, 1486, 1583, 1668, 1724, 2852, 2923, 3420. Вычислено для C₃₆H₃₄N₆O₄: %: C 70.34; H 5.58; N 13.67. Найдено, %: C 69.33; H 5.04; N 15.13. MALDI-TOF, Da (CHCA): найдено: 615.3, 633.3; вычислено для C₃₆H₃₅N₆O₄⁺: EM = 615.3 [M+H]⁺; EM = 632.3 [M+H₂O]⁺.

2(3),15(16)-Ди(гидроксиэтоксиэтокси)-5,26:13,18-диимино-7,11:20,24-диметено-[с,л]-добензо-1,6,12,17-тетраазациклодокозен (3с)

Получен в соответствии с общей методикой взаимодействием 0,11 г (1 ммоль) *m*-фенилендиамин и 0,23 г (1 ммоль) 4-диэтиленгликольфталонитрила при температуре 150 °С в течение 20 минут. Очистку вели экстрагированием примесей в аппарате Сокслета хлороформом с последующей колоночной хроматографией на силикагеле, используя тетрагидрофуран в качестве элюента. После отгонки растворителя при пониженном давлении, продукт сушили в вакууме при температуре 130 °С в течение 4 часов. Выход: 0.007 г (2,2 %). $R_f = 0,9$ (Silicagel 60F₂₅₄, ТГФ). ЭСП, λ_{\max} , нм (ДМФА): 292, 382. MALDI-TOF, Da (CHCA): найдено: 647.2; вычислено для C₃₆H₃₅N₆O₆⁺: EM = 646.3 [M+H]⁺.

2(3),15(16)-Ди(гидроксиэтоксиэтоксиэтокси)-5,26:13,18-диимино-7,11:20,24-диметено-[с,л]-добензо-1,6,12,17-тетраазациклодокозен (3d)

Получен в соответствии с общей методикой взаимодействием 0,11 г (1 ммоль) *m*-фенилендиамин и 0,28 г (1 ммоль) 4-триэтиленгликольфталонитрила при температуре 150 °С в течение 20 минут. Очистку вели экстрагированием примесей в аппарате Сокслета хлороформом и колоночной хроматографией на силикагеле используя тетрагидрофуран в качестве элюента. После отгонки растворителя при пониженном давлении, продукт сушили в вакууме при температуре 130 °С в течение 4 часов. Выход: 0,006 г (1,65 %). $R_f = 0,74$ (Silicagel 60F₂₅₄, ТГФ). ЭСП, λ_{\max} , нм (ДМФА): 301, 384. ИК (KBr): ν , см⁻¹: 546, 727, 863, 949, 1064, 1127, 1349, 1435, 1490, 1546, 1603, 2868, 2923, 3355. MALDI-TOF, Da (CHCA): найдено: 813.6; вычислено для C₄₀H₄₃N₆O₈K₂⁺: EM = 812.2 [M+2K]⁺.

Исследование проведено при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-23-00204П) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A set of highly water-soluble tetraethyleneglycolsubstituted Zn(II) phthalocyanines: synthesis, photochemical and photophysical properties, interaction with plasma proteins and *in vitro* phototoxicity / S. Tuncel, F. Dumoulin, J. Gailer, M. Sooriyaarachchi, D.

- Atila, M. Durmus, D. Bouchu, H. Savoie, R.W. Boyle, V. Ahsen // Dalton Trans. 2011. N. 40. P. 4067-4079.
2. Sawada K. Complex formation of phthalocyanine derivatives substituted by polyethylene oxide with alkali metal ions in methanol / K. Sawada, M. Kobayashi, K. Satoh // Monatsh Chem. 2015. N. 146. P. 547–558.
3. Ziegler Ch.J. The Hemiporphyrazines and Related Systems // Handbook of Porphyrin Science. 2011. P. 113-238.
4. Synthesis, Structure Peculiarities and Biological Properties of Macroheterocyclic Compounds / M.K. Islyaikin, E.A. Danilova, Yu.V. Romanenko, O.G. Khelevina, T.N. Lomova // Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds. Edited by T. N. Lomova and G. E. Zaikov. BRILL, Leiden-Boston. 2008. P. 219–270.
5. Synthesis and structure of 4-(9-hydroxy-1,4,7-trioxynonyl)phthalonitrile / A.S. Kuznetsova, M.V. Dmitriev, A.V. Zav'yalov, O.I. Koifman, M.K. Islyaikin // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2017. V. 60, N 3. P. 15-21.

**СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АМИДОКСИМОВ
С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

П.Ю. Савко, А.Д. Котов, С.В. Байков, Т.В. Шаронова

Научный руководитель – А.Д. Котов, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный педагогический университет
им. К.Д. Ушинского

1,2,4-Оксадiazолы являются биологически активными веществами, способными стать основой для создания лекарственных препаратов, которые могут использоваться для лечения разных заболеваний. Также 1,2,4-оксадiazолы применяются в материаловедении. В данной статье были описаны методы получения производных 1,2,4-оксадiazолов и исходных компонентов для данной реакции. По результатам работы было синтезировано семь 3,5-дизамещенных 1,2,4-оксадiazолов.

Ключевые слова: 1,2,4-оксадiazолы, амидоксим, карбоновые кислоты.

**SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF 1,2,4-OXADIAZOLES
BY INTERACTION OF AMIDEOXIMES
WITH CARBONIC ACIDS**

P.Yu. Savko, A.D. Kotov, S.V. Baykov, T.V. Sharonova

Scientific Supervisor – A.D. Kotov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

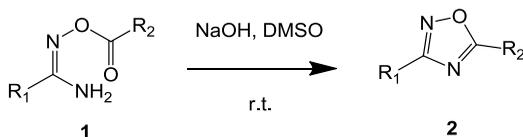
Yaroslavl State Pedagogical University of K.D. Ushinsky

1,2,4-Oxadiazoles are biologically active substances that can form the basis for the creation of drugs that can be used to treat various diseases. Also 1,2,4-oxadiazoles are used in materials science. In this paper, methods for the preparation of 1,2,4-oxadiazole derivatives and the starting components for this reaction have been described. By the results of the work, seven 3,5-disubstituted 1,2,4-oxadiazoles were synthesized.

Keywords: 1,2,4-oxadiazoles, amidoxime, carboxylic acids.

1,2,4-Оксадiazолы приобретают все большее значение, так как они являются биологически активными веществами, способными стать осно-

вой для создания лекарственных препаратов, которые могут использоваться для лечения разных заболеваний, например, воспалительных и аллергических, кожных, всех форм бронхиальной астмы и других [1, 2]. Кроме того, производные 1,2,4-оксадиазола имеют особое значение в материаловедении: они служат основой для жидких кристаллов, являются высокоэнергетическими соединениями, а также обладают люминофорными свойствами [3]. Таким образом, исследование 1,2,4-оксадиазолов и их производных является актуальной задачей современного органического синтеза. Существуют различные способы получения этого гетероцикла помимо взаимодействия амидоксимов с карбоновыми кислотами и их производными, например: термическая циклизация *O*-ациламидоксимов, 1,3-диполярное циклоприсоединение окисей нитрилов к нитрилам, нагревание бензамидоксима в низкомолекулярных жирных кислотах или обработка азотистой кислотой или хлором в этаноле и другие. Недостатками этих методов является необходимость в высоких температурах, а также использование токсичных веществ. Обычно 1,2,4-оксадиазолы получали с помощью взаимодействия амидоксима с карбоновыми кислотами и их производными при достаточно высоких температурах. Ранее нашей исследовательской группой был разработан более мягкий метод получения этого гетероцикла с помощью взаимодействия амидоксима с карбоновыми кислотами в суперосновной среде NaOH/DMCO (схема 1). Образующийся промежуточный *O*-ациламидоксим **1** циклодегидрируется с образованием 1,2,4-оксадиазола **2**. Достоинством метода является малое время реакции и отсутствие необходимости в нагревании реакционной массы [4].



O-ациламидоксим

Схема 1

В настоящей работе изучены синтетические возможности указанной реакции.

Целью стал синтез производных 1,2,4-оксадиазола взаимодействием амидоксима с карбоновыми кислотами.

Были поставлены следующие задачи:

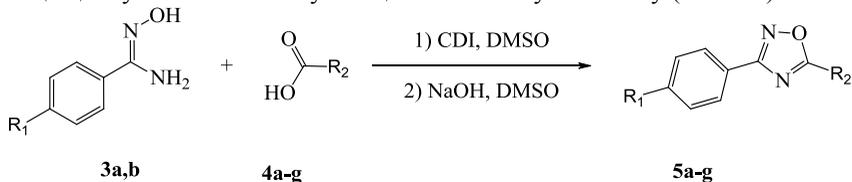
1. Рассмотреть возможные карбоновые кислоты, которые могут быть применены в данной реакции.

2. Отработать методы получения исходных компонентов для реакции получения 1,2,4-оксадиазола.

3. Синтезировать библиотеку производных 1,2,4-оксадиазолов для дальнейшего исследования их на биологическую активность.

Исходные амидоксимы были синтезированы взаимодействием соответствующего бензонитрила с гидроклоридом гидроксилamina в спирте в присутствии гидрокарбоната натрия при 70 °С.

В данной работе преимущественно рассмотрены гетероциклические карбоновые кислоты, а именно производные тиафена, фурана, индола, пиразина и бензотиозола. Кроме того, в реакцию вводили *N*-защищённую аминокислоту и 4-цианобензойную кислоту (схема 2).



R₁ = H (a), Me (b)

Схема 2

Таблица 1

№	Оксадиазол	R ₁	R ₂	Выход, %
1	5a	CH ₃		67%
2	5b	H		74%
3	5c	H		50%
4	5d	CH ₃		73%
5	5e	H		68%
6	5f	H		33%
7	5g	H		47%

Мы получали в итоге осадки белого и бежевого цвета.

На основании экспериментальных данных можно утверждать о том, что лучше синтез проходит с кислотами, содержащими в своей структуре электроноакцепторные заместители, амидные, сульфамидные, цианогруппы. А также к ним можно отнести кислоты с непердельными

связями. С ними получается наибольший выход – 55-91 %. А, например, с кислотами, которые имеют в своей структуре замещенные амины, получается небольшой выход – всего 18 %.

Таким образом:

1) рассмотрены возможные карбоновые кислоты, которые могут быть применены в данной реакции;

2) отработаны методы получения исходных компонентов для реакции получения 1,2,4-оксадиазола;

3) синтезированы 7 соединений в библиотеку производных 1,2,4-оксадиазолов для дальнейшего исследования их биологических свойств. Структура и чистота полученных соединений была доказана спектроскопией ЯМР ^1H и ^{13}C .

Методика синтеза 1,2,4-оксадиазолов 5a-g

К раствору 2,2 ммоль кислоты в 2 мл ДМСО добавили 2,86 ммоль CDI. Полученную смесь перемешивали 20 минут при комнатной температуре и добавили 2,2 ммоль амидоксима. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 18-24 часов (полноту протекания реакции контролировали по ТСХ). Затем добавили 2,42 ммоль NaOH и реакционную массу перемешивали еще 3 часа, затем разбавляли 40 мл воды. Осадок отфильтровали и высушили на воздухе.

Физико-химическая характеристика синтезированных производных 1,2,4-оксадиазолов 5a-g

Трет-бутил-4-((3-(*p*-толил)-1,2,4-оксадиазол-5-ил)метил)пиперидин-1-карбоксилат (**5a**). Соединение было синтезировано из (*Z*)-*N*'-гидроксибензимидамида (0,3 г, 2 ммоль) с выходом 67% (0,46 г), белый порошок, $T_{\text{пл.}} = 94-95$ °C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.5 (H, c), 1.91 (H, m), 2.13 (H, d, $J=10.7$ Гц), 2.43 (H, c), 3.01 (H, t, $J=12.7$ Гц), 3.18 (H, m), 4.14 (H, d, $J=7.8$ Гц), 7.3 (H, d, $J=8.4$ Гц), 7.97 (H, d, $J=8.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.5, 28.4, 29.1, 34.5, 79.8, 124, 127.3, 129.5, 141.4, 154.6, 168.2, 181.

4-(3-Фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)бензонитрил (**5b**). Соединение было синтезировано из (*Z*)-*N*'-гидроксибензимидамида (0,3 г, 2 ммоль) с выходом 74% (0,4 г), бежевый порошок, $T_{\text{пл.}} = 164-165$ °C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,6 (H, d, $J=6.0$ Гц), 8.09 (H, t, $J=7.0$ Гц), 8.32 (H, d, $J=7.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 115.9, 118.2, 126.4, 127.6, 127.7, 129.1, 129.6, 132.1, 133.7, 169, 174.5.

5-(1*H*-индол-4-ил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазол (**5c**). Соединение было синтезировано из (*Z*)-*N*'-гидроксибензимидамида (0,3 г, 2 ммоль) с выходом 50% (0,3 г), бежевый порошок, $T_{\text{пл.}} = 151-152$ °C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.37 (H, t, $J=7,8$ Гц), 7.46 (H, m), 7.57 (H, t, $J=6.2$ Гц), 7.65 (H, d, $J=8.1$ Гц), 8.15 (H, d, $J=7.4$ Гц), 8.30 (H, m), 8.66 (H, c). Спектр ЯМР ^{13}C ,

δ , м.д.: 103.6, 115.6, 115.8, 121.7, 121.8, 126, 126.7, 127.3, 127.6, 128.8, 131, 136.5, 168.7, 176.5.

5-(Фуран-3-ил)-3-(*p*-толил)-1,2,4-оксадиазол (**5d**). Соединение было синтезировано из (Z)-N'-4-метилгидроксибензимидамида (0,3 г, 2 ммоль) с выходом 73% (0,33 г), бежевый порошок, $T_{пл.} = 84-85$ °C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7.01 (H, д, J=1.5 Гц), 7.32 (H, д, J=8.0 Гц), 7.59 (H, т, J=1.4 Гц), 8.05 (H, д, J=8.1 Гц), 8.29 (H, с). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.5, 108,9, 112.5, 123.9, 127.4, 129.5, 141.5, 144.5, 145.3, 168.7, 170.7.

5-(5-Бромотиофен-2-ил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазол (**5e**). Соединение было синтезировано из (Z)-N'-гидроксибензимидамида (0,5 г, 2,2 ммоль) с выходом 68% (0,46 г), бежевый порошок, $T_{пл.} = 125-126$ °C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7.6 (H, д, J=6.1 Гц), 7.75 (H, с), 8.07 (H, д, J=6.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 113.5, 118, 126.3, 127.6, 129.6, 131.4, 132.1, 168.5, 170.1.

3-Фенил-5-(пирозин-2-ил)-1,2,4-оксадиазол (**5f**). Соединение было синтезировано из (Z)-N'-гидроксибензимидамида (0.5 г, 2.2 ммоль) с выходом 33% (0,16 г), бежевый порошок, $T_{пл.} = 103-104$ °C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7.59 (H, д, J=6.9 Гц), 8.08 (H, д, J=6.9 Гц), 8.93 (H, д, J=17.9 Гц), 9.44 (H, с). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 126.1, 127.5, 129.7, 132.2, 139.3, 145, 145.6, 148.5, 168.8, 173.1.

3-((3-Фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)метил)бензо[д]тиазол-2(3H)-он (**5g**). Соединение было синтезировано из (Z)-N'-гидроксибензимидамида (0,3 г, 2,2 ммоль) с выходом 47% (0,32 г), белый порошок, $T_{пл.} = 105-106$ °C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 5.7 (H, с), 7.27 (H, т, J=7.4 Гц), 7.43 (H, м), 7.57 (H, м), 7.75 (H, м), 7.94 (H, д, J=7.1 Гц).

Физико-химическая характеристика синтезированных амидоксидов **3a,b** (Z)-N'-гидроксибензимидамид (**3a**). Соединение было синтезировано из бензонитрила (15 г, 145 ммоль) с выходом 67% (12,87 г), белый порошок, $T_{пл.} = 67-69$ °C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 5,68 (H, с), 7,35 (H, м), 7,68 (H, м), 9,59 (H, с).

(Z)-N'-гидрокси-4-метилбензимидамид (**3b**). Соединение было синтезировано из 4-метилбензонитрила (5 г, 42 ммоль) с выходом 95% (6,15 г), белый порошок, $T_{пл.} = 141-143$ °C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.3 (H, с), 5.72 (H, с), 7.17 (H, д, J=7.9 Гц), 7.56 (H, д, J=8.1 Гц), 9.49 (H, с).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Останина М.В.* Фармакобиологическая активность производных N-арилкарбаматов и 1,2,4-оксадиазолов: дис. ... канд. биол. наук. Волгоград, 2007. 23 с.
2. *Тырков А.Г.* Химические превращения 1,2,4-оксадиазолов // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46, вып 5. С. 3-8.
3. *Pace A.* Recent Advances in the Chemistry of 1,2,4-Oxadiazoles / Andrea Pace., Silvestre Buscemi, Antonio Palumbo Piccionello, Ivana Pibiri // Advances in Heterocyclic Chemistry. 2015. V. 116. P. 85-136.

4. A convenient and mild method for 1,2,4-oxadiazole preparation: cyclodehydration of O-acylamidoximes in the superbase system / S. Baykov, T. Sharonova, A. Osipyan, S. Rozhkov, A. Shetnev, A. Smirnov // MOH/DMSO. 2016. 2899 p.

РЕАКЦИЯ S_NAr 1,5-ДИХЛОР-2,4-ДИНИТРОБЕНЗОЛА С S-, O- И N-НУКЛЕОФИЛАМИ

П.Д. Гопанюк, А.А. Соколов, Р.С. Бегунов

Научный руководитель – Р.С. Бегунов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Проведено исследование реакции ароматического нуклеофильного замещения в 1,5-дихлор-2,4-динитробензоле при взаимодействии с S-, O- и N-нуклеофилами. Установлен интересный факт замещения всех заместителей в субстрате. Подобраны параметры процесса для селективного одностадийного синтеза тетракис(4-R-тиофенил)бензола и тетракис(бензимидазол-1-ил)бензола.

Ключевые слова: нуклеофильное ароматическое замещение, 1,5-дихлор-2,4-динитробензол, нуклеофилы, тетракис(гет(арил))бензолы.

AROMATIC NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION REACTION OF 1,5-DICHLORO-2,4-DINITROBENZENE WITH S-, O, N-NUCLEOPHILES

P.D. Gopanyuk, A.A. Sokolov, R.S. Begunov

Scientific Supervisor – R.S. Begunov, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

The process of aromatic nucleophilic substitution in 1,5-dichloro-2,4-dinitrobenzene by reaction with S, O, N-nucleophiles was studied. An interesting fact of substitution of all functional groups in the substrate was established. The conditions for a selective one-step synthesis of tetrakis(4-R-thiophenyl)benzenes and tetrakis(benzimidazole-1-yl)benzene were selected.

Keywords: nucleophilic aromatic substitution, 1,5-dichloro-2,4-dinitrobenzene, nucleophiles, tetrakis(het(aryl))benzenes.

Дендримеры являются перспективной отраслью органического синтеза. Благодаря своей разветвленной структуре и соприкасающимся «ветвям», в их молекуле существуют внутренние полости, в которых могут находиться различные небольшие молекулы. В связи с этим, они мо-

гут применяться для адресной доставки лекарственных средств, порфиринов для фотодинамической терапии рака, а также различных ионов металлов для усиления контраста изображений магнитно-резонансной томографии [1-2].

Для наилучшего инкапсулирования и придания макромолекуле ветвистой структуры, ядро дендримера должно иметь объемные заместители. Их синтез может осуществляться двумя способами: с использованием реакции S_EAr или S_NAr . Как правило, их осуществление требует высоких температур, давления, длительного времени проведения, часто применяется катализатор.

Более перспективным подходом является применение полинитроаренов (схема 1) [3].

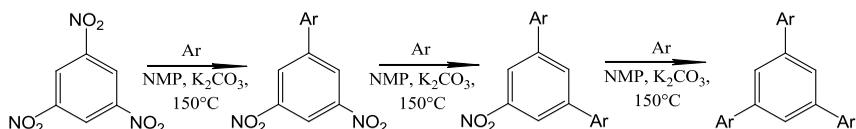


Схема 1

В качестве нового субстрата для введения нескольких объемных заместителей нами был предложен 1,5-дихлор-2,4-динитробензол. Было изучено его взаимодействие с различными нуклеофилами (схема 2).

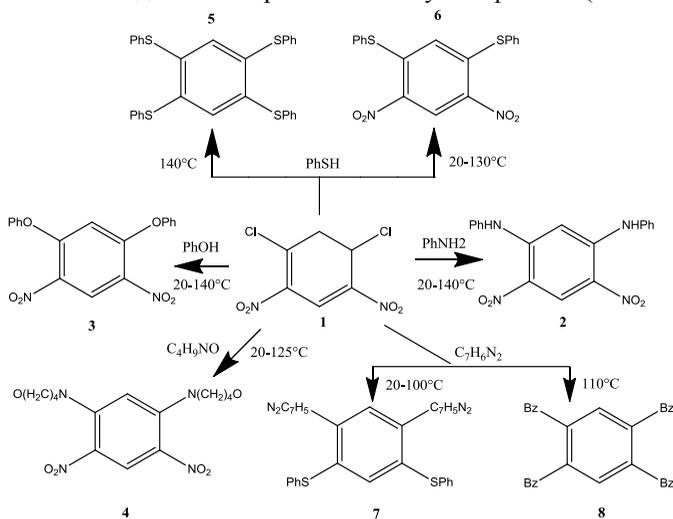


Схема 2

Реакцию проводили в ДМФА при использовании в качестве депротонирующего агента K_2CO_3 . Было исследовано влияние структуры нук-

люфила, температуры, времени процесса на состав образующихся продуктов (табл. 1).

Таблица 1

Нуклеофил	<i>T</i> , °С	Продукт	Нуклеофил	<i>T</i> , °С	Продукт
Тиофенол	20	6	Бензимидазол (ВЗН)	20	7
	60	6		60	7
	100	6		110	8
	140	5		140	8
Фенол	20	3	Морфолин	20	4
	60	3		60	4
	100	3		100	4
	140	3		125	4
Анилин	20	2			
	60	2			
	100	2			
	140	2			

Как видно из данных таблицы, атомы галогена в 1,5-дихлор-2,4-динитробензоле хорошо замещаются со всеми нуклеофилами, а продукты тетразамещения были получены только с тиофенолом и бензимидазолом.

Данный факт предположительно объясняется тем, что тиофенильные и бензимидазольные радикалы оказывают активизирующее влияние на замещение нитрогрупп в ходе реакции ароматического нуклеофильного замещения [4-5]. Структура продуктов была доказана с помощью комплекса методов физико-химического анализа: ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Полученные данные планируется использовать для синтеза дендримеров первого и второго поколений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dendrimer-Based MRI Contrast Agents: The Effects of PEGylation on Relaxivity and Pharmacokinetics / С. Kojima, В. Turkbey, М. Ogawa [et al.] // *Nanomedicine*. 2011. V.7, № 6. P. 1001–1008.
2. Synthesis of polyamidoamine dendrimers having poly(ethylene glycol) grafts and their ability to encapsulate anticancer drugs / С. Kojima, К. Kono, К. Maruyama [et al.] // *Bioconjugate Chem.* 2000. V.11, № 6. P. 910-917.
3. New aryloxy-substituted condensation polymers / A.L. Rusanova, L.G. Komarova, T.S. Sheveleva [et al.] // *React. Funct. Polym.* 1996. V.3, № 1-3. P. 279-292.
4. Beck J.R. Nitro Displacement by Methanethiol Anion. Synthesis of Bis-, Tris-, Pentakis-, and Hexakis(methylthio) benzenes / J.R. Beck, J.A. Yahner // *J. Org. Chem.* 1978. V.43, № 10. P. 2048-2952.
5. Fekner T. Intramolecular Aromatic Nucleophilic Substitution of the Benzimidazole-Activated Nitro Group / T. Fekner, J. Gallucci, МК. Chan // *Org. Lett.* 2003. V. 5, № 25. P. 4795-4798.

СИНТЕЗ 4А,5В,10,12-ТЕТРААЗАИНДЕНО[2,1-В]ФЛУОРЕН-5,11-ДИОН МОНООКСИМА

Д.А. Громова, Р.С. Бегунов

Научный руководитель – Р.С. Бегунов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Предложен новый способ синтеза конденсированного азаетероциклического оксима, включающий каскадный синтез гетероциклического ядра и его дальнейшую функционализацию. Подобраны условия проведения химических процессов, позволившие синтезировать целевые вещества с высокими выходами. Предложена новая окислительная система для превращения ароматических аминов в хиноны. Подобраны условия для получения монооксима.

Ключевые слова: азаетероциклические монооксимы, восстановительная циклизация, окисление.

THE METHOD OF SYNTHESIS OF 4A,5B,10,12-TETRAAZAINDENO[2,1-B]FLUOREN-5,11-DIONE MONOOXIME

D.A. Gromova, R.S. Begunov

Scientific Supervisor – R.S. Begunov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

A new method of synthesis of condensed azaheterocycle oximes including the cascade synthesis of heterocyclic nucleus and its further functionalization. Conditions were set up for carrying out all the chemical processes with high yields. A new oxidation system for the transformation of aromatic amines to quinones was proposed. Conditions for the synthesis of monooxime were selected.

Keywords: azaheterocycle oxime, reductive cyclization, oxidation.

В последние годы было опубликовано много работ, посвященных синтезу азотсодержащих гетероциклических оксимов с различными фармакологическими свойствами: противомикробными, противосудорожными, антиаритмическими, обезболивающими. Было также установлено,

что многие оксимы имеют терапевтический потенциал в качестве антидепрессантов [1-3]. При этом количество известных гетероциклических соединений, особенно содержащих имидазольные циклы с узловыми атомами азота, и оксимную функциональную группу, крайне ограничено. Поэтому нами был разработан эффективный способ синтеза неопisanного в литературе 4a,5b,10,12-тетраазаиндено[2,1-*b*]флуорен-5,11-диона монооксима (**8**), который в дальнейшем предполагается использовать в качестве лигандов для координационных полимеров.

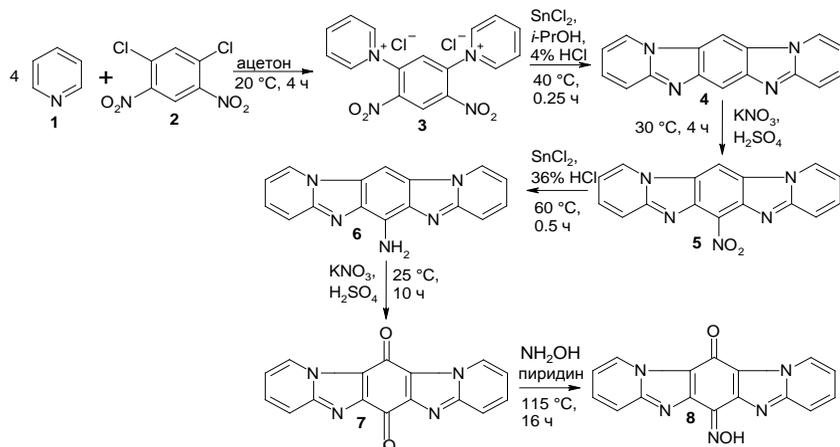


Схема синтеза 4a,5b,10,12-тетраазаиндено[2,1-*b*]флуорен-5,11-диона монооксима

В качестве базовой структуры был использован 4a,5b,10,12-тетраазаиндено[2,1-*b*]флуорен (**4**), который был получен в результате восстановительной гетероциклизации *бис*-пиридиновой соли (**3**), легко получаемой из доступных реагентов **1** и **2** в ходе реакции кватернизации. Для получения целевого хинона **7** нами был использован подход, основанный на получении хинонов из аминов, так как хорошо известны методы их превращения в хиноидные структуры. Нами была проведена функционализация **4** в реакциях нитрования, восстановления и окисления.

Введение нитрогруппы в ТАИФ (**4**) проходило в мягких условиях. Выход нитропроизводного (**5**) составил 79 %. На основании данных рентгеноструктурного анализа, а также ЯМР-спектроскопии было установлено, что центром электрофильной атаки выступал атом C11 гетероциклической системы. Далее была проведена реакция восстановления **5** до 4a,5b,10,12-тетраазаиндено[2,1-*b*]флуорен-11-иламина (**6**). Были подобраны оптимальные условия проведения реакции, позволившие получить амин с выходом 87%.

Для окисления последнего был осуществлён подбор селективного и доступного окислителя. Были использованы различные окислители, из которых наиболее эффективной оказалась система $\text{KNO}_3/\text{конц. H}_2\text{SO}_4$. В данном случае, учитывая электрондефицитный характер субстрата **6**, проходила только реакция окисления. Для синтеза 4а,5в,10,12-тетраазаиндено[2,1-*b*]флуорен-5,11-дион монооксима (**8**) был осуществлён подбор условий (табл. 1).

Таблица 1. Влияние соотношения реагентов, природы растворителя, температуры и времени на выход 4а,5в,10,12-тетраазаиндено[2,1-*b*]флуорен-5,11-дион монооксима

№	Отношение 7 к NH_2OH	Растворитель	t , °C	Время, ч	Выход 2 , %
1	1:1.5 + 0.5 части глицина	ДМФА	150	7	0%, исходный 1
2	1:3	Пиридин	115	16	36%
3	1:6	Пиридин	115	16	44%
4	1:10	Пиридин	115	16	84%
5	1:10 + 3 части КОН	Пиридин	115	20	45%
6	1:10 + 3 части КОН	ДМСО	155	20	0%, исходный 1

Наиболее эффективным оказалось использование системы №4. Ее применение позволило получить продукт **8** в чистом виде с высоким выходом. Все полученные структуры были изучены с помощью ЯМР ^1H , ^{13}C , масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. One-pot synthesis of oxime ethers from benzaldehyde or acetophenone, hydroxylamine salt, potassium hydroxide, and alkyl halides / L. Chunbao, H. Zhang, Y. Cui, S. Zhang // *Synth. Commun.* 2003. V. 33. P. 543-546.
2. Indole and isatin oximes: synthesis, reactions, and biological activity / E. Abele, R. Abele, O. Dzenitis, E. Lukevics // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2003. V. 39 (1). P. 3-35.
3. Abele E. Recent advances in the chemistry of oximes / E. Abele, E. Lukevics // *Org. Prep. Proced. Int.* 2000. V. 32(3). P. 235-264.

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ПОЛИЯДЕРНЫХ ТЕТРААМИНОВ И ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А.И. Хлопотинин, Р.С. Бегунов

Научный руководитель – Р.С. Бегунов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Предложен эффективный способ синтеза ароматических тетрааминов, содержащих простые эфирные связи. Для формирования полиядерной структуры в ходе реакции S_NAr использовалась активация ультразвуком. Восстановление нитрогрупп проводилось хлоридом олова (II) в 18% соляной кислоте. Синтез полифенилхиноксалинов проводили в условиях реакции поликонденсации в сверхкритическом- CO_2 .

Ключевые слова: ароматическое нуклеофильное замещение, восстановление, сверхкритический- CO_2 , поликонденсация, ароматические тетраамины, полифенилхиноксалины.

AN EFFECTIVE METHOD FOR THE SYNTHESIS OF POLYNUCLEAR TETRAAMINES AND POLY(PHENYL QUINOXALINE)S ON THEIR BASIS

A.I. Khlopotinin, R.S. Begunov

Scientific Supervisor – R.S. Begunov, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

An effective method for the synthesis of aromatic tetraamines containing ether bonds was proposed. Ultrasound activation was used to form the polynuclear structure during the S_NAr reaction. The reduction of nitro groups was carried out by tin chloride (II) in 18 % hydrochloric acid. Synthesis of poly(phenyl quinoxaline)s was carried out under the conditions of the polycondensation reaction in supercritical- CO_2 .

Keywords: aromatic nucleophilic substitution, reduction, supercritical- CO_2 , polycondensation, polyphenylquinoxalines, aromatic tetraamines.

Полифенилхиноксалины – уникальные полимеры, обладающие ценными эксплуатационными характеристиками, такими как термостойкость, химическая устойчивость, высокие прочностные параметры, диэлектрические и термореактивные свойства, негорючесть, самозатухае-

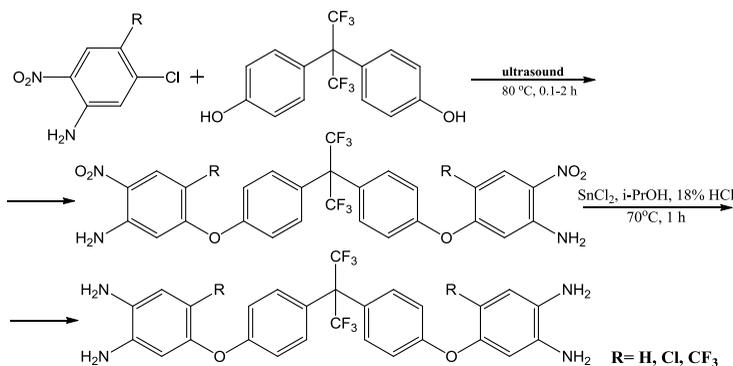
мость. Данные полимеры нашли широкое применение для создания на их основе абляционных теплозащитных покрытий, различных композиционных и антифрикционных материалов, тканей специального назначения, обмоток высокотемпературной изоляции, клеев для металлов и многое другое.

Одним из мономеров для их получения являются ароматические тетраамины. В литературе описано несколько способов получения. Первый подход заключается в использовании в качестве исходного субстрата 4-нитро-1-хлорбензола [1]. Подобная схема синтеза обладает рядом недостатков: жесткие условия реакций, многостадийность процесса, которая приводит к снижению выхода и загрязнению побочными продуктами.

Для сокращения количества стадий предлагается использование субстрата 2-нитро-5-хлоранилин [2]. Однако здесь возникает сложность в проведении реакции ароматического нуклеофильного замещения. Выход продуктов реакции низкий.

Для снижения дезактивирующего влияния аминогруппы предлагается третий подход [3], который заключается в использовании ацилированных производных нитрохлоранилина. Введение защитной группы облегчает протекание процесса ароматического нуклеофильного замещения, но приводит к увеличению операционного времени процесса, за счет дополнительных стадий: введения защитной группы и её гидролиза.

Таким образом, можно сделать вывод о большем синтетическом потенциале 2 способа. Для эффективного применения его на практике необходимо активировать процесс ароматического нуклеофильного замещения. Известно, что под действием ультразвука в реакционной смеси образуются точки с высокой температурой и давлением, что увеличивает скорость реакции и позволяет провести её при меньшей температуре [4]. Поэтому было предложено использовать ультразвуковую активацию процесса S_NAr .



Реакция 2-нитро-5-хлоранилина с 2,2-бис(4-гидроксифенил)-гексафторпропаном под действием ультразвука протекала при температуре 80 °С в течение 0.1-2 часов. Полученный динитродиамин восстанавливали SnCl₂ в 18 % HCl при температуре 70 °С в течение 1 часа. Реакция прошла успешно. Выход продукта 98 %.

Обычно синтез полифенилхиноксалинов (ПФХ) проводят в *m*-крезоле при температуре 70-150 °С в течение 10-24 часов. Данный способ получения достаточно эффективен, но его недостатком является применение токсичного *m*-крезола и необходимость стадий выделения продукта, утилизации растворителя и очистки целевого продукта, а также высокая температура и длительность синтеза.

В связи с этим нами была предпринята попытка получения ПФХ с использованием оригинального подхода в сверхкритическом-CO₂.

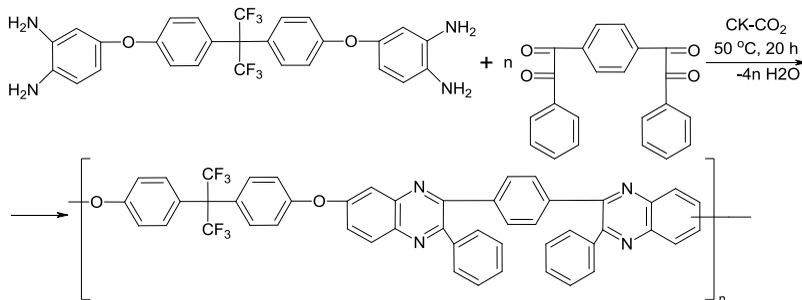


Схема 2

Реакцию 2,2-бис{4-[4,5-диамино-2-*R*-фенокси]фенил}-гексафторпропана с 1,4-бис(фенилглиоксалил)бензолом проводили при 50 °С, в течение 20 часов и давлении 15 МПа. В качестве катализатора использовали этиловый или бензиловый спирты. Синтез прошёл успешно. Полимер был получен с выходом 96 %.

Далее было проведено исследование и сравнение характеристик полимера, полученного в СК-CO₂ и традиционным способом в *m*-крезоле. Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнение характеристик полученных полимеров

Полимер		$\eta_{\text{пр}}$, дл/г В растворе N-МП	Температура, °С	
			$T_{\text{ст}}$	T_{10}
полученный в <i>m</i> -крезоле		0,4-0,5	310-330	490
полученный в СК-CO ₂	кат. C ₂ H ₅ OH	0,35-0,4	330-340	530
	кат. PhCH ₂ OH	0,3-0,45	320-330	520

Хорошие физико-химические характеристики полученного полимера свидетельствовали об эффективности предложенных способов получения полиядерного тетраамина и **ПФХ** на его основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 2161149 FR, МПК С 07 с 87/006, С 07 с 85/00. Nouvelles tetra-amines aromatiques, leur preparation et leurs emplois / Guy R., Bernard S.; заявл. 15.11.71, опубл. 06.07.1973.
2. *Meciarova M.* Study of S_NAr Reactions of Halobenzenes with Imidazole under Ultrasonic and Microwave Irradiation / M. Meciarova, J. Podlesna, S. Toma // Monatshefte für Chemie. 2004. V. 135. P. 419–423.
3. *Валеева А.Н.* Синтез, структура и свойства новых ароматических азотсодержащих мономеров для полибензимидазолов: Автореф. дис. 2009. С. 6.
4. *Magdolen P.* Ultrasound effect on the synthesis of 4-alkyl-(aryl)aminobenzaldehydes / P. Magdolen, M. Meciarova, T. Stefan // Tetrahedron Letters. 2001. V. 57. P. 4781-4785.

УДК 547.61

НОВЫЙ СПОСОБ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Ю.А. Губина, Н.А. Ёлкина, Р.С. Бегунов

Научный руководитель – Р.С. Бегунов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Предложен новый способ функционализации замещенных бензимидазолов. Подобраны условия получения в индивидуальном виде изомерных продуктов восстановления 1-(2-нитроарил)-2-R-бензимидазолов. Исследовано влияние структуры реакционного центра на процесс изомеризации.

Ключевые слова: замещенные бензимидазолы, изомеризация, восстановление.

NEW METHOD OF FUNCTIONALIZATION OF SUBSTITUTED BENZIMIDAZOLES

J.A. Gubina, N.A. Elkina, R.S. Begunov

Scientific Supervisor – R.S. Begunov, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

A new method for the functionalization of substituted benzimidazoles is proposed. The conditions for obtaining the isomeric products of reduction of 1-(2-nitroaryl)-2-R-benzimidazoles in an individual form are selected. The effect of the structure of the reaction center on the isomerization process is studied.

Keywords: substituted benzimidazoles, isomerization, reduction.

Бензимидазолы и их производные являются важным классом органических соединений, т.к. входят в состав биологически активных веществ и имеют широкую область применения в медицине и фармацевтике [1, 2]. Они также используются в сельском хозяйстве, например, производное бензимидазола беномил высокоактивно против разнообразных возбудителей болезней, развивающихся на листьях растений, и против почвенных патогенов. Производные бензимидазола весьма интересны и как органические люминофоры [3], среди которых наиболее известен

люминор сине-фиолетовый 452 TP — 2-(2-гидроксифенил)бензимидазол. Ряд этих соединений служат оптическими отбеливателями для пластмасс и синтетических волокон. Аминозамещенные бензимидазолы используют для получения сернистых и азокрасителей [4].

В связи с этим постоянно проводятся исследования по разработке новых способов синтеза и функционализации бензимидазолов. Ранее на кафедре органической и биологической химии ЯрГУ был открыт интересный процесс изомеризации N-(2-амино(тет)арил)бензимидазолов, реализующийся при восстановлении N-(2-нитро(тет)арил)бензимидазолов (схема 1).

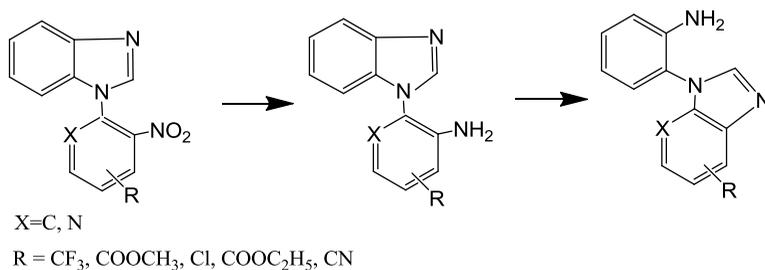


Схема 1

Были исследованы факторы, влияющие на протекание данной реакции: pH среды, температура и время реакции. Было установлено, что реакция является обратимой. Предложен механизм процесса.

В продолжение этих исследований в настоящей работе было исследовано влияние структуры реакционного центра на процесс изомеризации (схема 2).

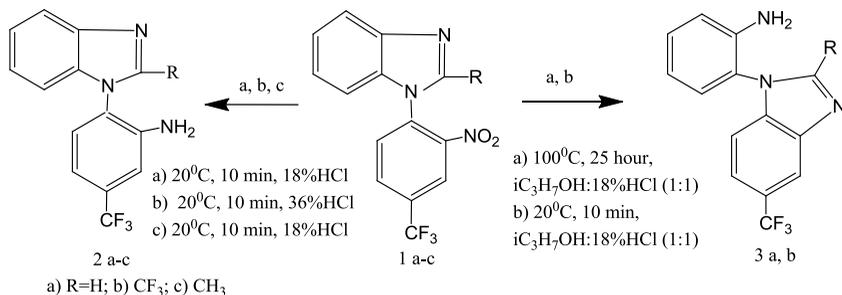


Схема 2

При наличии метильной группы в положении 2 субстрата (1с) продукт изомеризации (3с) получить не удалось. 1-(2-Амино-4-R1-фенил)-2-

метилбензимидазол (**2c**) был синтезирован в ходе восстановления (**1c**) при температуре 20 °С в течение 10 минут в разбавленной HCl с выходом 93-98%. В аналогичных условиях был получен амин (**2a**). Количество HCl в реакционной массе не оказывало влияния на выход аминопродуктов (**2a**) и (**2c**). Продукт изомеризации (**3a**) образовывался через 25 часов при 100 °С с хорошим выходом при восстановлении нитросубстрата (**1a**) в смеси изопропилового спирта и 18 % HCl, взятых в одинаковых объемных соотношениях. При наличии трифторметильной группы во втором положении амин (**2b**) был выделен через 10 минут. Синтез проводился при комнатной температуре в концентрированной HCl. Изомерный аминопродукт (**3b**) получался при восстановлении в смеси спирта и 18 % HCl. Уже через 10 минут при температуре 20 °С выход бензимидазола (**3b**) составил 94 %.

Таким образом, установлено, что структура реакционного центра оказывает существенное влияние на процесс восстановительной изомеризационной рециклизации 1-(2-нитроарил)-2-R-бензимидазолов. Наличие электрондонорных заместителей во втором положении бензимидазола препятствует, а электронакцепторных способствует протеканию реакции изомеризации по сравнению с незамещенным субстратом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Садыков Р.Ф.* Антигипоксическая активность 1-(тиетанил-3)2-производных бензимидазола // Казан. мед. журн. 2009. Т. 90, № 1. С. 53.
2. Анальгетические свойства бензимидазола / Т.В. Гамма, И.И. Коренюк, Д.Р. Хусаинов, О.И. Колотилова, О.В. Катюшина, И.В. Черетаев // Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. «Биология, химия». 2010. Т. 23(62), № 2. С. 66.
3. *Красовицкий Б.М.* Органические люминофоры / Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин. М.: Химия, 1984. 334 с.
4. *Венкатараман К.* Химия синтетических красителей. Т. 2. Л.: Хим. литература, 1957. С.1664.

УДК 668.473.24

ЭФИРЫ ДИСТИЛЛИРОВАННОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА – СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕРНЫХ КИСЛОТ

А.А. Рудеева, Л.М. Соболева, Е.И. Филимонова

Научный руководитель – Е.И. Филимонова, канд. техн. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Предложен метод получения эфиров дистиллированного таллового масла.

Ключевые слова: дистиллированное талловое масло, эфиры жирных кислот, этерификация, катализатор.

ESTERS OF DISTILLED TALL OIL - RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF DIMERIC ACIDS

A.A. Rudeeva, L.M. Soboleva, E.I. Filimonova

Scientific Supervisor – E.I. Filimonova, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

A method for obtaining esters of distilled tall oil is proposed.

Keyword: distilled tall oil, fatty acid esters, esterification, catalyst.

Талловое масло представляет собой смесь примерно равных количеств жирных и смоляных кислот и значительного количества неомыляемых веществ.

Для отделения большей части неомыляемых веществ используется метод дистилляции. Дистиллят, содержащий смесь кислот, подвергают ректификации. Основными продуктами разделения являются легкое масло (ЛМ), жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), дистиллированное талловое масло (ДТМ), талловая канифоль (ТК), пек [1]. Выход фракций составляет: ЛМ - до 7 %, ЖКТМ - от 20 до 30 %, ДТМ – до 9 %, ТК – от 20 до 35 %, пек – от 20 до 40 %.

Дистиллированное талловое масло отбирают с целью повышения качества жирных кислот и талловой канифоли. Состав его колеблется в широком диапазоне по массовой доле смоляных кислот – от 6 до 30 %.

Поэтому найти квалифицированное применение маслу достаточно трудно. Для решения данной задачи предлагается использовать этот продукт для получения эфиров димерных жирных кислот.

Ранее был разработан процесс получения последних на основе жирных кислот таллового масла. Синтез состоит из следующих стадий: этерификация, нейтрализация и димеризация [2]. В настоящей работе предлагается заменить сырье процесса дистиллированным талловым маслом.

Целью данной работы является изучение первой стадии процесса – этерификации дистиллированного таллового масла техническим метиловым спиртом.

В качестве объектов исследования использованы техническая олеиновая кислота, жирные кислоты таллового масла, дистиллированное талловое масло. В табл. 1 представлены качественные показатели исходных веществ.

Таблица 1. Качественные показатели объектов исследования

Наименование показателя	Олеиновая кислота (ГОСТ 7580-91)	Жирные кислоты таллового масла (ГОСТ 14845-79)	Дистиллированное талловое масло (ТУ 13-00281074-26-95)
Получение	Гидролиз растительных масел	Ректификация таллового масла	
Кислотное число, мг КОН/г	196,0	190,0	181,3
Число омыления, мг КОН/г	195,1	190,5	189,4
Йодное число, г I ₂ /100 г	85,17	162,4	193,4
Массовая доля, %:			
- жирных кислот, из них:	98,5	95,58	81,50
- пальмитиновой	0,5	3,0	3,0
- олеиновой	68,0	44,3	17,0
- линолевой	20,0	45,0	25,0
- смоляных кислот	-	1,28	13,60
- неомыляемых веществ	1,5	3,14	4,90

Основная часть жирных кислот дистиллированного масла (табл. 1) представлена смесью линолевой, олеиновой и насыщенных, главным образом, пальмитиновой, кислот. Смоляные кислоты в основном представлены абиетиновой кислотой.

В присутствии минеральной кислоты или алифатических спиртов смоляные кислоты в противоположность жирным кислотам совсем не этерифицируются, а с многоосновными спиртами при более высокой температуре этерифицируются значительно труднее, чем жирные. Поэтому в талловом масле этерифицируют только жирные кислоты.

В качестве спиртов, этерифицирующих жирные кислоты, рекомендуется использовать метиловый и этиловый спирты, глицерин, этиленгликоль.

Так реакцию этерификации жирных кислот таллового масла метиловым спиртом можно представить следующей схемой:



где R – углеводородные радикалы ЖКТМ.

Традиционными катализаторами этерификации служат различные кислоты бренстедовского типа, такие как сильные минеральные кислоты: серная, соляная, борная и т.д. Достоинствами сильных кислот является возможность проведения синтеза эфиров ЖКТМ при умеренных температурах от 40 до 90 °С. Весьма серьезным недостатком – сильная коррозионная активность, а в случае серной кислоты - возможность дегидратации спиртов до олефинов и сульфирование ненасыщенных соединений.

Из катализаторов льюисовского типа предложены оксиды алюминия и кремния. Их каталитическая активность значительно ниже, чем сильных бренстедовских кислот.

В качестве катализаторов этерификации, не вызывающих дегидратацию спиртов, можно использовать бензол- или п-толуолсульфокислоты (п-ТСК). При температуре окружающей среды они являются твердыми веществами.

В выбранных условиях (температура 70 °С, молярное соотношение спирт : исходное вещество 2,4 : 1, массовая доля катализатора п-ТСК 3 % от массы вещества, время реакции 2 ч) проведена реакция этерификации объектов исследования техническим метиловым спиртом. Результаты исследования описываются графическими зависимостями, представленными на рис. 1.

Характер изменения кислотного числа совпадает у всех образцов. Степень превращения жирных кислот составила порядка 77 %.

Наибольший интерес для синтеза эфиров ЖКТМ представляют сульфоинитные катализаторы. В них сернокислотные функциональные группы химически присоединены к твердой полимерной матрице, в качестве которой могут быть использованы полимерные материалы, полученные поликонденсацией или полимеризацией соответствующих исходных веществ [3].

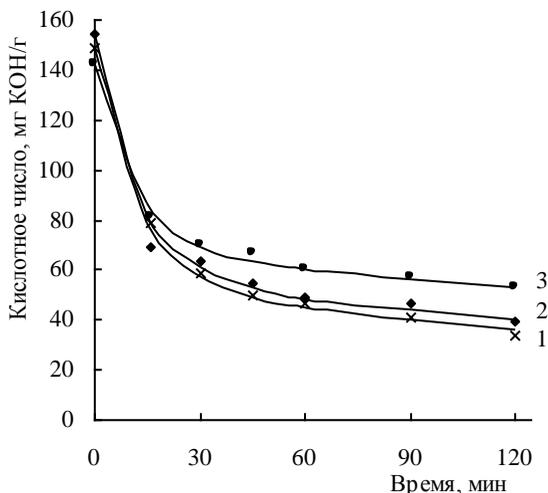


Рис. 1. Зависимость кислотного числа от времени реакции:
1 – ЖКТМ; 2 – ОК; 3 – ДТМ

Наибольшее распространение получили сульфокатиониты с матрицей на основе сополимеры стирола и дивинилбензола. К ним относятся производимые за рубежом Амберлист-15, Амберлист-35, Амберлист-36, Вофавит, Остион, отечественные сульфокатиониты КУ-2-8 и КУ-23.

В дальнейших исследованиях представлены новые результаты по выбору условий получения метиловых эфиров дистиллированного таллового масла реакцией этерификации с использованием сульфокатионита Amberlyst 36 dry.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение и переработка талловых продуктов: монография / Т.М. Владимирова [и др.]. Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2008. 155 с.
2. Бычков Б.Н. Научные основы и технология синтеза алифатических карбоновых кислот C_{18} и их производных: дис. ... д-ра техн. наук. Ярославль: ЯГТУ, 1995. 180 с.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ СИНТЕЗА НОВЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗО[В,Е][1,4]ДИАЗЕПИН-11(10Н)-
ОНА – ИНТЕРМЕДИАТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНАЛОГОВ
АЗАЛЕПТИНА. ЧАСТЬ I**

Д.Н. Боровских, А.В. Тарасов, Р.М. Шленев*

Научный руководитель – А.В. Тарасов, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет
*Лаборатории трансфера технологий филиала ЗАО Р-ФАРМ,
АО «Завод АФС Фармославль»

Приведены результаты сравнительного анализа перспективных методов синтеза гетероциклической системы дибензо[в,е][1,4]дiazepin-11(10H)-она, основанных на использовании производных бензойных кислот, содержащих активированный галоген в положении 2. Показано, что метод, связанный с использованием в качестве исходных продуктов о-галогензамещенных хлорангидридов бензойных кислот и о-фенилендиамина не приводит к целевым продуктам с хорошим выходом.

***Ключевые слова:** дибензо[в,е][1,4]diazepin-11(10H)-он, активированное нуклеофильное замещение галогена, хлорангидриды бензойных кислот, о-фенилендиамин.*

**DEVELOPMENT OF THE METHODOLOGY OF SYNTHESIS
OF NEW DERIVATIVES OF DIBENZO[B,E][1,4] DIAZEPINE-
11(10H)-ONE - INTERMEDIATES FOR OBTAINING
ANALOGS OF AZALEPTIN. PART I**

D.N. Borovskih, A.V. Tarasov, R.M. Shlenev*

Scientific Supervisor – A.V. Tarasov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University
* Technology Transfer Laboratory» of affiliate
of ZAO R-Pharm of AO «Plant of AFS Farmoslavl»

The results of a comparative analysis of promising methods for the synthesis of the dibenzo[b,e][1,4]diazepin-11(10H)-one heterocyclic system, based on the usage of benzoic acid derivatives, containing activated halogen at position 2, are presented. It has been shown that the method based on the usage of o-halogen-substituted benzoyl-

chlorides and *o*-phenylenediamine as initial compounds does not lead to the desired products in good yield.

Keywords: dibenzo[*b,e*][1,4]diazepin-11(10*H*)-one, halogen activated nucleophilic substitution, benzoylchlorides, *o*-phenylenediamine.

Одним из наиболее интенсивно применяемых в терапии психических расстройств нейролептических средств является лекарственный препарат «Азалептин» (Клозапин) [1]. Основу его структуры (схема 1) составляет фрагмент дибензо[*b,e*][1,4]дiazепина, который формируется посредством функционализации промежуточного интермедиата 8-хлор-5*H*-дибензо[*b,e*][1,4]diazепин-11(10*H*)-она **1**.

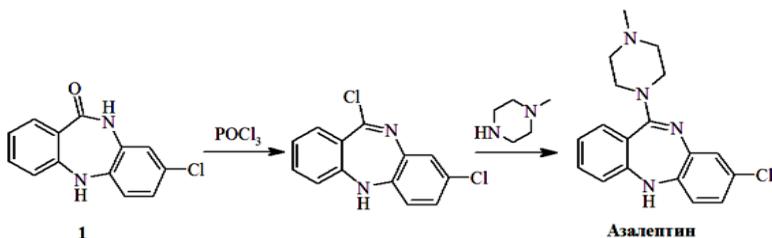


Схема 1

Анализ структур нейролептических средств смежных классов, в частности производных фенотиазина («Диметотиазин», «Тиопроперазин») позволяет сделать вывод о том, что наличие в одном из ароматических ядер дибензоконденсированной структуры сульфонамидной группы благоприятно сказывается на их терапевтической эффективности. В связи с этим актуальной задачей является разработка методов синтеза новых производных «Азалептина», содержащих сульфонамидный фрагмент.

Среди известных подходов к получению гетероциклического каркаса **2** наиболее перспективным представляется циклоконденсация 2-галогензамещенных бензоилхлоридов **3**, содержащих сульфонамидную группу, с *орто*-фенилендиамином **4**. Основным требованием в данном случае является использование избытка *орто*-фенилендиамина для подавления реакции ацилирования обеих амино-групп в амине **4** (схема 2).

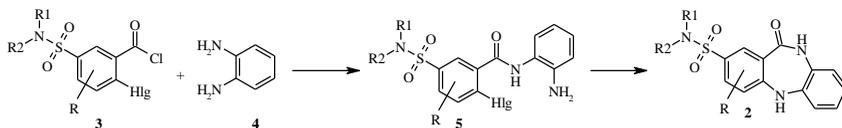


Схема 2

Предварительно было решено провести исследования с использованием модельных соединений, в которых галоген имел бы различную

степень активации. Так хлорангидрид **6**, содержащий наиболее активированный для нуклеофильного замещения галоген в реакции с *орто*-фенилендиамином **4** с использованием молярного соотношения соединений **6** : **4** равного 1 : 4 в среде ацетонитрила при комнатной температуре. Для поддержания невысокой локальной концентрации **6** в реакционной смеси его раствор медленно, при интенсивном перемешивании прибавлялся к раствору избытка *орто*-фенилендиамина **4**. Результаты показали, что реакция не останавливается на стадии промежуточного амида и замещение галогена в ядре в выбранных условиях протекает немедленно (схема 3). Выход продукта **7** составил 58 %. Строение продукта **7** было подтверждено с использованием метода ^1H ЯМР спектроскопии.

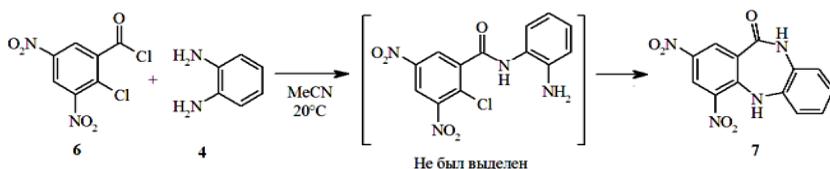


Схема 3

Однако снижение степени активации галогена привело к менее очевидным результатам. Аналогичная реакция с участием модельного хлорангидрида **8**, несмотря на использование 4-кратного избытка *орто*-фенилендиамина **4** на стадии ацилирования привела к получению смеси продуктов моно-ацилирования **9** и диацилирования **10** (схема 4), причем доля продукта **10** составила 72 %.

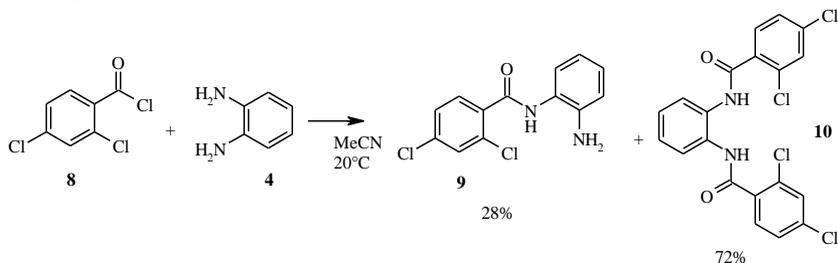


Схема 4

Оба продукта были выделены из смеси путем ее обработки раствором соляной кислоты, которое сопровождалось переходом **9** в солевую форму и его растворением. После отделения нерастворившегося продукта **10**, в маточный раствор был добавлен раствор аммиака для разрушения солевой формы продукта **9**.

Использование 10-кратного молярного избытка о-фенилендиамина привело к сопоставимым результатам по соотношению образующихся продуктов **9** и **10**.

Таким образом, использование указанного подхода для получения пригодных для последующей циклизации галогенаминов **5** (схема 2) с активированным галогеном является малоэффективным для синтеза соединений ряда дибензодиазепина по схеме 2. Необходим поиск альтернативных методов получения промежуточных галогенаминов **5**. Поскольку одним из общих методов получения ароматических аминов является восстановление нитрогруппы, дальнейший поиск удобных методов получения сульфамидов дибензодиазепина **2** был основан на использовании 2-нитроанилина (см. часть II данного сообщения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martindale: The Complete Drug Reference* / Edited by S.C. Sweetman. 36 th edition. London: Pharmaceutical, 2009. 3694 p.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ СИНТЕЗА НОВЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗО[В,Е][1,4]ДИАЗЕПИН-11(10Н)-
ОНА – ИНТЕРМЕДИАТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНАЛОГОВ
АЗАЛЕПТИНА. ЧАСТЬ II**

Д.Н. Боровских, А.В. Тарасов, Р.М. Шленев*

Научный руководитель – А.В. Тарасов, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Лаборатория трансфера технологий филиала ЗАО Р-ФАРМ,
АО «Завод АФС Фармославль»

*Приведены результаты сравнительного анализа перспективных методов синтеза гетероциклической системы дибензо[*b,e*][1,4]-дiazepin-11(10H)-она, основанных на использовании производных бензойных кислот, содержащих активированный галоген в соответствующем положении. Показано, что метод, основанный на использовании в качестве исходных продуктов *o*-галогензамещенных хлорангидридов бензойных кислот и *o*-нитроанилина, не приводит к целевым продуктам.*

Ключевые слова: дибензо[*b,e*][1,4]diazepin-11(10H)-он, хлорангидриды бензойных кислот, *o*-нитроанилин, ацилирование, восстановление.

**DEVELOPMENT OF THE METHODOLOGY OF SYNTHESIS
OF NEW DERIVATIVES OF DIBENZO[B,E][1,4] DIAZEPINE-
11(10H)-ONE - INTERMEDIATES FOR OBTAINING
ANALOGS OF AZALEPTIN. PART II**

D.N. Borovskih, A.V. Tarasov, R.M. Shlenev*

Scientific Supervisor – A.V. Tarasov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

* Technology Transfer Laboratory of affiliate
of ZAO R-Pharm of AO «Plant of AFS Farmoslavl»

*The results of a comparative analysis of promising methods for the synthesis of the dibenzo[*b,e*][1,4]diazepin-11(10H)-one heterocyclic system, based on the usage of benzoic acid derivatives, containing activated halogen at position 2, are presented. It has been shown that the method based on usage of *o*-halogen-substituted benzoylchlorides and *o*-nitroaniline as initial compounds does not lead to the desired products.*

Keywords: dibenzo[*b,e*][1,4]diazepin-11(10H)-one, benzoylchlorides, *o*-nitroaniline, acylation, reduction.

По итогам выполнения первой части данного исследования необходимо заключить, что использование в качестве исходных соединений хлорангидридов ароматических кислот и орто-фенилендиамина представляется малоэффективным для синтеза амидов общей формулы **11** (схема 5), что в свою очередь существенно понижает потенциал всей методики для целей синтеза производных 5-дibenzo[b,e][1,4]дiazепин-11(10H)-она, предложенной в I части данного сообщения. В качестве доступной альтернативы целесообразным представляется использование вместо орто-фенилендиамина 2-нитроанилина. В этом случае общая методика синтеза производных 5-дibenzo[b,e][1,4]дiazепин-11(10H)-она сводится к представленной на схеме 5.

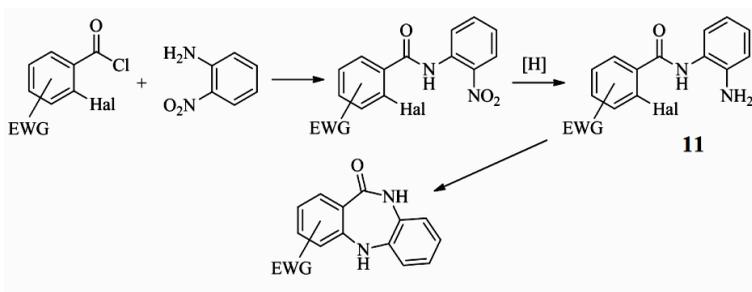


Схема 5

В качестве модельного соединения для оценки потенциала данного метода был выбран хлорангидрид **12с**. Реакция ацилирования 2-нитроанилина проводилась в среде ацетонитрила при использовании эквимолярных соотношений реагентов и пиридина в качестве основания, связывающего выделяющийся хлороводород. Выход продукта **13** (схема 6) составил 73 %.

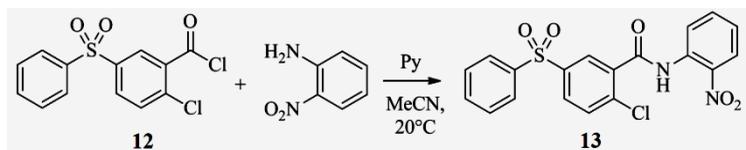


Схема 6

Среди доступных агентов для восстановления нитрогруппы наиболее желательным с практической точки зрения является водород. Однако из литературы известно, что катализаторы гидрирования, в частности палладий на носителе, способствуют не только протеканию целевой реакции по нитрогруппе, но и отщеплению галогена. В связи с этим использование этого варианта восстановления нецелесообразно.

В качестве альтернативы более эффективным представляется использование в качестве восстановителя хлористого олова.

Реакция восстановления нитрогруппы соединения **13** проводилась в соответствии с классической методикой в среде изопропилового спирта при использовании четырехкратного молярного избытка двухводного хлористого олова в присутствии концентрированной соляной кислоты, при температуре 70 °С в течение 1,5 ч. Однако было установлено, что в данных условиях реакция восстановления не протекает. Попытки увеличить время реакции и температуру синтеза не привели к положительному результату.

Дополнительный анализ литературных источников показал, что восстановление нитрогруппы с использованием металлов и их солей в качестве катализаторов в соединениях подобных **13** существенно затруднено. Вероятным препятствием в конкретном рассмотренном случае является пространственная затрудненность взаимодействия нитрогруппы с комплексом олова.

Таким образом, методологический подход синтеза 5-дибензо[*b,e*][1,4] диазепин-11(10*H*)-онового цикла, представленный на схеме 5, несмотря на кажущуюся простоту, оказался неприменим.

Возможным решением проблемы выбора общей схемы синтеза целевых соединений является использование в качестве субстратов эфиров 2-галогензамещенных бензойных кислот (см. часть III данного сообщения).

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ СИНТЕЗА НОВЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗО[В,Е][1,4]ДИАЗЕПИН-11(10Н)-
ОНА – ИНТЕРМЕДИАТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНАЛОГОВ
АЗАЛЕПТИНА. ЧАСТЬ III**

Д.Н. Боровских, А.В. Тарасов, Р.М. Шленев*

Научный руководитель – А.В. Тарасов, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет
* Лаборатории трансфера технологий филиала ЗАО Р-ФАРМ,
АО «Завод АФС Фармославль»

Приведены результаты сравнительного анализа перспективных методов синтеза гетероциклической системы дибензо[в,е][1,4]дiazepin-11(10H)-она, основанных на использовании производных бензойных кислот, содержащих активированный галоген в положении 2. Показано, что метод, основанный на использовании в качестве исходных продуктов метиловых эфиров о-галогензамещенных хлорангидридов бензойных кислот и о-фенилендиамина, приводит к целевым продуктам с хорошим выходом. Выбраны исходные объекты и условия реакций, обеспечивающие селективное образование промежуточных и конечных соединений.

Ключевые слова: дибензо[в,е][1,4]diazepin-11(10H)-он, активированный галоген, эфиры бензойных кислот, о-фенилендиамина

**DEVELOPMENT OF THE METHODOLOGY OF SYNTHESIS
OF NEW DERIVATIVES OF DIBENZO[B,E][1,4] DIAZEPINE-
11(10H)-ONE - INTERMEDIATES FOR OBTAINING
ANALOGS OF AZALEPTIN. PART III**

D.N. Borovskih, A.V. Tarasov, R.M. Shlenev*

Scientific Supervisor – A.V. Tarasov, Doctor of Chemical
Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University
* Technology Transfer Laboratory of affiliate of ZAO R-Pharm
of AO «Plant of AFS Farmoslavl»

The results of a comparative analysis of promising methods for the synthesis of the dibenzo[b,e][1,4]diazepin-11(10H)-one heterocyclic system, based on the usage of benzoic acid derivatives, containing activated halogen at position 2, are presented. It has been shown that a method based on the usage of o-halo-substituted methylben-

zoates and *o*-phenylenediamine as initial compounds leads to the desired products in good yield. The initial objects and reaction conditions that selectively form intermediate and final compounds has been selected.

Keywords: dibenzo[*b,e*][1,4]diazepin-11(10*H*)-one, halogen activated nucleophilic substitution, methyl ether benzoic acid, *o*-phenylenediamine

Следующим альтернативным методом синтеза целевых сульфамидсодержащих дибензо[*b,e*][1,4] диазепин-11(10*H*)-онов является использование в качестве субстратов в реакциях, представленных на схеме 7, эфиров 2-галогензамещенных безойных кислот **14**.

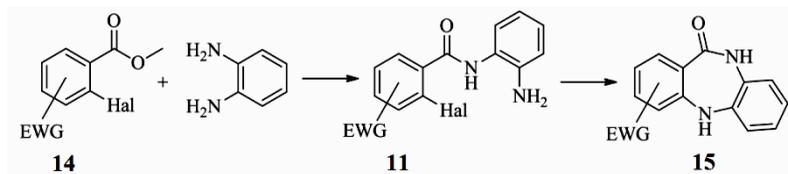


Схема 7

Алкоксикарбонильная группа обладает значительно меньшей в сравнении с хлорформильной реакционной способностью, что позволяет рассчитывать на возможность селективного образования амидов общей формулы **11** в реакциях исходных эфиров с *ortho*-фенилендиамином.

Поскольку в литературе не представлены сведения о влиянии типа галогена, а также типа и положения заместителей в ядре эфиров **14** на протекание целевых реакций, было принято решение более подробно рассмотреть данные вопросы с использованием серии модельных соединений, приведенных на схеме 8.

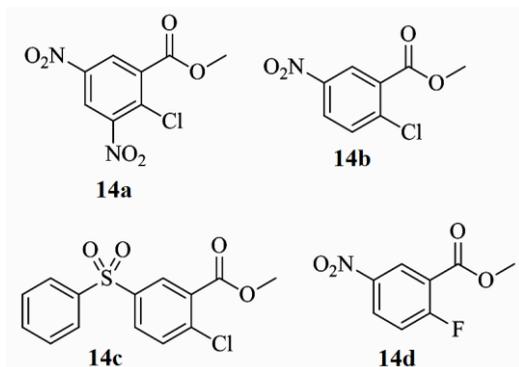


Схема 8

В качестве реакционной среды было решено использовать диметилформамид для проверки возможности одностадийного синтеза соединений **15**, поскольку в этом растворителе возможно последовательное протекание обеих стадий синтеза.

Эфиры **14** вводились в реакцию с 4-кратным молярным избытком *орто*-фенилендиамина. При этом объем растворителя выбирался таким образом, чтобы обеспечить высокую концентрацию реагентов в реакционной смеси.

Результаты показали, что как и в вышерассмотренном случае реакция соединения **14a** с *орто*-фенилендиамином в ДМФА при температуре кипения реакционной смеси в течение 10 мин привела к селективному образованию дибензодиазепина **15a** с выходом 86 %. ¹H ЯМР спектр полученного продукта идентичен спектру соединения **7** первой части данного сообщения.

Интересные результаты были зафиксированы в реакциях с участием эфиров **14b** и **14d**. Так проведение реакции с *орто*-фенилендиамином эфира **14b** в кипящем ДМФА в течение 30 мин привело к образованию лишь следовых количеств соответствующего амида структуры **11**. При этом реакция эфира **14d** с *орто*-фенилендиамином в идентичных условиях, наоборот привела к неожиданному результату. Активация атома фтора для нуклеофильного замещения в данном эфире за счет двух электроноакцепторных заместителей оказалась настолько эффективной, что его реакционная способность превзошла даже алкоксикарбонильную группу (схема 9). При этом соединение **7** частично подвергается циклоконденсации в дибензодиазепин **15b**.

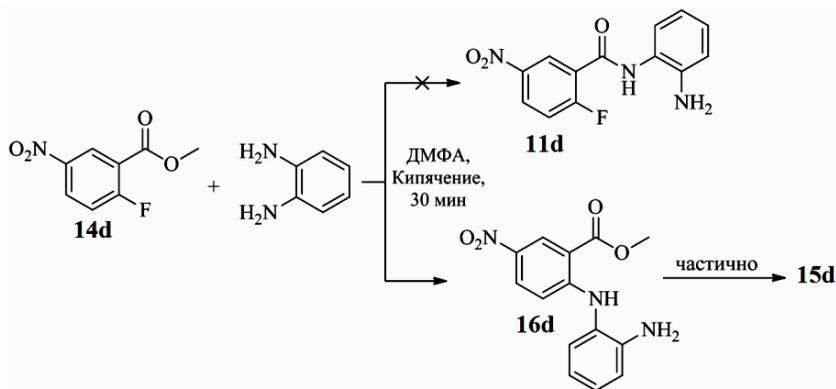


Схема 9

Увеличение времени реакции до 4 часов привело к селективному образованию дибензодиазепина **15b** как из эфира **14b**, так и из эфира **14d** с выходами 43 и 51 % соответственно. ^1H ЯМР спектр одного из полученных продуктов **15b** представлен на рис. 1.

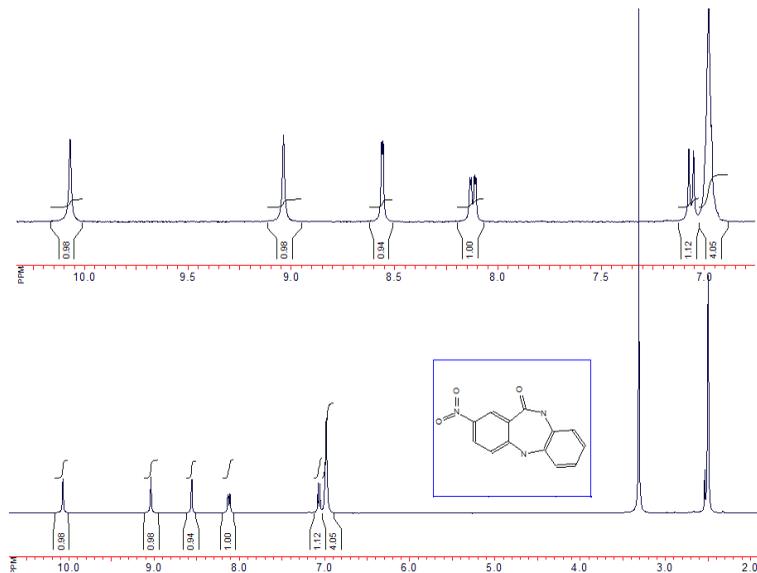


Рис. 1. ^1H ЯМР спектр продукта **15b**

Проведение реакции с участием эфира **14c** также привело к успешному образованию соответствующего дибензодиазепина **15c** (схема 10) с выходом 37 %. Меньший выход продукта в данном случае объясняется меньшей по сравнению с эфиром **14b** активацией галогена.

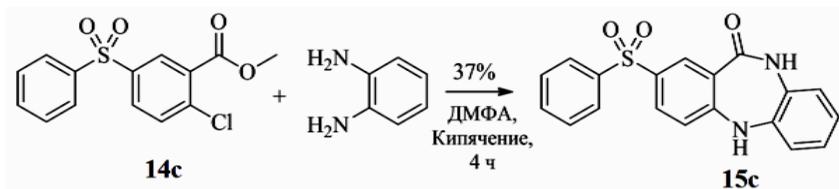


Схема 10

^1H ЯМР спектр продукта **15c** представлен на рис. 2.

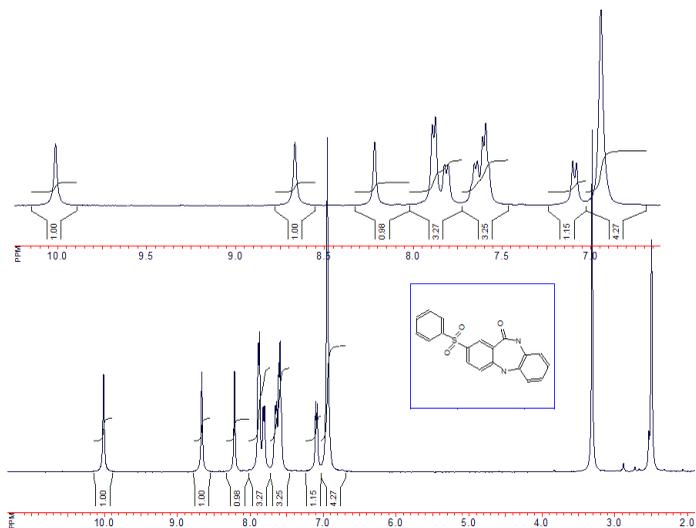


Рис. 2. ^1H ЯМР спектр продукта **15c**

Таким образом, методология синтеза 5-дibenzo[b,e][1,4]дiazepин-11(10H)-онового цикла, представленная на схеме 7 представляется перспективной для решения основной задачи исследования – синтеза новых сульфонамидных производных соединений общей формулы **15**. При этом в качестве исходных объектов наиболее интересны эфиры 2-фтор-5-сульфамоилбзойных кислот **17**. Общая предлагаемая схема получения соединений **17** представлена ниже (схема 11).

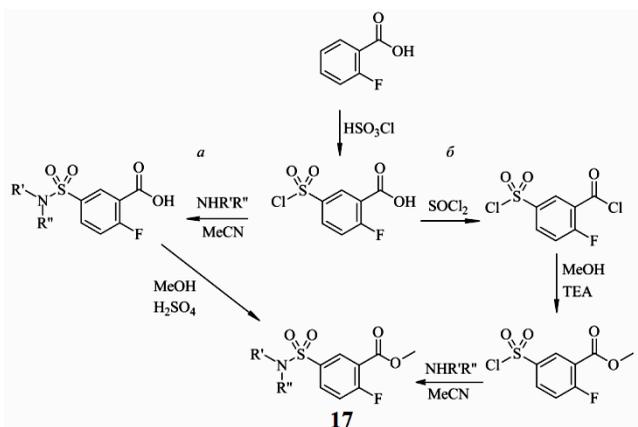


Схема 11

На основе данной схемы были успешно синтезированы соответствующие исходные продукты **17** и сульфонамидные производные дибензодиазепина **2**. Строение полученных соединений доказано методами ¹H ЯМР спектроскопии и ИК-спектрометрии.

Заключение

Подводя итоги вышеприведенным результатам, можно заключить, что задача выбора общей методологии, а также исходных объектов для синтеза целевых новых производных 5-дibenzo[b,e][1,4]дiazepin-11(10*H*)-она была успешно решена. Целью завершающего этапа исследования станет поиск оптимальных условий синтеза, обеспечивающих максимальные выходы целевых сульфонамидных производных дибензодиазепина.

ПОЛУЧЕНИЕ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

А.А. Попов, А.В. Тарасов

Научный руководитель – А.В. Тарасов, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается получение битума путем окисления различных смесей на экспериментальной установке. Полученные опытные образцы битумной композиции исследованы на физико-химические свойства.

Ключевые слова: дорожный битум, экспериментальная установка, окисление гудрона.

OBTAINING OF ROAD BITUMEN

A.A. Popov, A.V. Tarasov

Scientific Supervisor – A.V. Tarasov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

Obtainig bitumen by oxidation of various mixes on experimental unit was studied. Physico-chemical properties of obtained model bitumen was measured.

Keyword: road bitumen, laboratory unit, asphalt oxidizing.

Одним из важнейших продуктов нефтепереработки в настоящее время являются различные сорта строительных и дорожных битумов. Низкое качество дорожных покрытий часто связано с низким качеством дорожных битумов.

Битум производят из тяжелых нефтяных остатков методами глубокого концентрирования или окисления и выпускаются они как в жидком, так и твердом виде.

Основным потребителем нефтяных битумов является дорожное строительство, в настоящее время практически 90 % производимого во всем мире объема товарных битумов потребляется дорожной отраслью.

Требования к готовой продукции периодически пересматриваются, это касается и светлых нефтепродуктов, таких как, бензины, керосины, дизельные топлива, и темных, таких как котельные топлива, битумы. В настоящее время дорожные битумы российского производства должны полностью соответствовать межгосударственному ГОСТ 33133-2014.

В связи с изменениями требований необходимо тщательно подбирать оптимальные рабочие параметры работы или оптимизировать сырьевой пул действующих установок, существующих на нефтеперерабатывающих заводах. При резком изменении параметров существует большая вероятность получения битума, не соответствующего действующему ГОСТу. Поэтому переход осуществляется постепенно. Во избежание брака продукции, например, на Ярославском нефтеперерабатывающем заводе ОАО «Славнефть – ЯНОС» существует экспериментальная установка малой загрузки. С помощью данной установки опытным путем были получены партии битума, соответствующие ГОСТ за счет изменения необходимых параметров режима окислительной колонны или сырья в целом.

В связи с наличием на предприятиях технологических продуктов, не находящихся в настоящее время квалифицированного применения, была изучена возможность их использования при получении дорожных битумов.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА РЕАКЦИЮ КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ 1,2-ЭПОКСИЦИКЛОПЕНТАНА

Г.Ю. Тараненко, Г.В. Рыбина, А.В. Лебедева, С.С. Среднев

Научный руководитель – Г.В. Рыбина, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Исследовано влияние природы катализатора на показатели реакции карбоксилирования 1,2-эпоксициклопентана. Найдены активационные параметры процесса при катализе ТБАБ, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и бинарной каталитической системой ТЭАБ— $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: 1,2-эпоксициклопентан, циклопентенкарбонат, конверсия, селективность, катализатор, энергия активации, энтропия активации, механизм.

DIFFERENCES IN CATALYTIC ACTIVITY ASSOCIATED WITH THE CATALYST'S NATURE OF CARBOXYLATION 1,2-EPOXYCYCLOPENTANE REACTION

G.Yu. Taranenko, G.V. Rybina, A.V. Lebedeva, S.S. Srednev

Scientific Supervisor - G.V. Rybina, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Differences in catalytic activity between TEAB, TBAB and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ of 1,2-epoxycyclopentane carboxylation were investigated. The activation parameters for processes in the presence of TBAB, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and TEAB— $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were found.

Keywords: 1,2-epoxycyclopentane, cyclopentenecarbonate, conversion, selectivity, catalyst, activation energy, activation entropy, mechanism

Циклические органические карбонаты являются перспективными мономерами для полимерных композиций, используются в качестве синтонов для синтеза биологически активных веществ и фармацевтических препаратов.

Промышленным способом получения циклокарбонатов является каталитическое карбоксилирование соответствующих эпоксидов.

Четвертичные аммониевые соли, галогениды металлов широко используются при получении низших этилен- и пропиленкарбонатов [1].

Бинарные и бифункциональные каталитические системы на основе галогенидов металлов применяются при синтезе высших алифатических и ароматических циклокарбонатов. Изучены механизмы циклоприсоединения CO_2 к окисям различного строения в присутствии этих катализаторов [1, 2].

Ранее нами было проведено исследование по поиску эффективной каталитической системы [3] для синтеза циклопентенкарбоната (ЦПК) карбоксилированием 1,2-эпоксидциклопентана (ЭЦП). В результате была подобрана бинарная каталитическая система, состоящая из четвертичной аммониевой соли – ТЭАБ или ТБАБ и кристаллогидрата хлорида, бромиды кобальта или никеля, позволяющая проводить процесс при высоких значениях конверсии ЭЦП и селективности по циклопентенкарбонату.

Целью данной работы является исследование влияние природы катализатора на синтез ЦПК каталитическим карбоксилированием ЭЦП.

Изучено влияние природы катализатора на показатели синтеза ЦПК. Реакция осуществлялась при температуре 150 °С, постоянном давлении CO_2 2 МПа как в присутствии отдельных солей - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ТБАБ, ТЭАБ в среде ДМФА, так при их совместном использовании в виде бинарной каталитической системы $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – ТЭАБ (табл. 1).

Таблица 1. Влияние природы катализатора на показатели реакции карбоксилирования ЭЦП в присутствии различных катализаторов

Температура 150 °С, давление 2,0 МПа, начальная концентрация ЭЦП 2,8 моль/дм³, растворитель *N,N*-диметилформамид, продолжительность процесса 120 мин

Катализатор	Концентрация, моль/моль ЭЦП		Конверсия ЭЦП, %	Селектив- ность по ЦПК, %
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ЧАС		
ТБАБ	—	0,0411	80,47	>99,9
ТЭАБ	—	0,0351	83,01	95,34
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0363	—	75,87	50,46
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - ТЭАБ	0,0042	0,0178	91,99	94,93
ТЭАБ*	—	0,0091	34,94	88,49
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ *	0,0091	—	12,89	2,77
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – ТЭАБ*	0,0010	0,0046	74,39	97,73

*реакция в отсутствие растворителя. Начальная концентрация ЭЦП 8,93 моль/дм³

Показано, что как четвертичная аммониевая соль, так и галогенид металла, могут не только самостоятельно катализировать процесс карбоксилирования ЭЦП, но и, по-видимому, входить в состав каталитического комплекса, образующегося *in situ* и проявляющего более высокую активность в синтезе ЦПК. Установлено, что при проведении реакции в среде диполярного апротонного растворителя – ДМФА, удается достичь

более высокой конверсии ЭЦП, чем при ее осуществлении без растворителя.

Источником, позволяющим получить информацию о механизме каталитических реакций, являются значения активационных параметров процесса.

С этой целью изучено влияние температуры на скорость исчерпания ЭЦП в присутствии опробованных каталитических систем.

Показано, что во всех случаях изменение концентрации ЭЦП подчиняется уравнению первого порядка. Используя уравнение Аррениуса и уравнение Эйринга [4] определены активационные параметры реакции карбоксилирования ЭЦП (табл. 2).

Таблица 2. Константы скорости и активационные параметры реакции карбоксилирования ЭЦП в присутствии различных каталитических систем.

Давление 2,0 МПа, начальная концентрация ЭЦП 2,8 моль/дм³, концентрация катализатора 0,1 моль/дм³

T, K	$k, \text{мин}^{-1}$	$E_a,$ кДж/моль	$k_0, \text{мин}^{-1}$	$S^\#$ при 423,2 К, Дж/(моль·К)
Тетрабутиламмоний бромид (C ₄ H ₉) ₄ NBr в ДМФА				
423,2	0,0105	82,87	1,79·10 ⁸	-98,07
413,2	0,0060			
403,2	0,0033			
383,2	0,0009			
Хлорид кобальта CoCl ₂ ·6H ₂ O в ДМФА				
423,2	0,0153	174,68	5,61·10 ¹⁹	121,81
413,2	0,0046			
403,2	0,0013			
393,2	0,0003			
Бинарная каталитическая система CoCl ₂ ·6H ₂ O – ТЭАБ *				
423,2	0,0119	168,32	7,12·10 ¹⁸	104,67
403,2	0,0011			
383,2	0,0001			

* реакция в отсутствии растворителя. Начальная концентрация ЭЦП 8,93 моль/дм³, суммарная концентрация бинарной каталитической системы 0,0056 моль/моль ЭЦП.

Значительная разница величины активационных параметров, найденных для реакции, проводимой в присутствии катализаторов ТЭАБ и CoCl₂·6H₂O, свидетельствует о принципиально различном механизме карбоксилирования ЭЦП, что согласуется с описанными в литературе, данными при использовании аналогичных каталитических систем.

Синтез ЦПК в присутствии бинарной каталитической системы CoCl₂·6H₂O – ТЭАБ, по-видимому, протекает по механизму, близкому к металлокомплексному катализу: на первой стадии молекула эпоксида

активируется каталитическим комплексом, ранее сформировавшимся из хлорида кобальта и ТЭАБ. В результате происходит раскрытие эпоксидного кольца и образуется металл-алкоксидная промежуточная частица. На второй стадии происходит внедрение молекулы углекислого газа. Завершается реакция циклизацией промежуточного соединения с образованием ЦПК и регенерацией катализатора. Лимитирующая стадия процесса – разрыв связи кислород-углерод эпоксидного кольца [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Donald J. Darensbourg* . Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide // *Coordination Chemistry Reviews*. 1996. Т.153. С. 155-174.
2. *Jian Sun*. Water as an efficient medium for the synthesis of cyclic carbonate // *Tetrahedron Letters*. 2009. Т. 50. С. 423–426.
3. *Тараненко Г.Ю.* Выбор каталитической системы для синтеза циклопентенкарбоната карбоксилированием 1,2-эпоксициклопентана [Электронное издание] / Г.Ю. Тараненко, Г.В. Рыбина // 69-я Всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием: сб. материалов. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2015. С. 242–245.
4. *Хоффман Рейнгарт В.* Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979. 304 с.

**ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР
В СИСТЕМЕ ЦИКЛОПЕНТЕНКАРБОНАТ –
транс-1,2-ЦИКЛОПЕНТАНДИОЛ**

К.А. Сорокина, Г.Ю. Тараненко, Г.В. Рыбина, А.В. Решихина

Научный руководитель – Г.В. Рыбина, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Для разработки технологии получения циклопентенкарбоната (ЦПК), основанной на карбоксилировании 1,2-эпоксициклопентана, изучена возможность выделения целевого циклокарбоната из продуктов синтеза методом ректификации. В работе приведены экспериментальные данные по паро-жидкостному равновесию бинарной системы циклопентенкарбонат–1,2-циклопентандиол (ЦПДОЛ). Представлены параметры бинарного взаимодействия для исследованной системы, полученные с помощью уравнения Вильсона. Показано, что при выделении ЦПК из реакционной смеси методом ректификации он образует азеотропную смесь с транс-1,2-циклопентандиолом (% мол: ЦПК/ЦПДОЛ 81/19, $T_{\text{кип}} = 161,41$ °С), имеющую минимальную температуру кипения.

***Ключевые слова:** циклопентенкарбонат, транс-1,2-циклопентандиол, паро-жидкостное равновесие, параметры уравнения Вильсона, азеотропная смесь.*

**PHASE LIQUID-VAPOR EQUILIBRIUM
OF CYCLOPENTENCARBONATE –
trans-1,2-CYCLOPENTANEDIOL SYSTEM**

K.A. Sorokina, G.Yu. Taranenko, G.V. Rybina, A.V. Reshikhina

Scientific Supervisor - G.V. Rybina, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

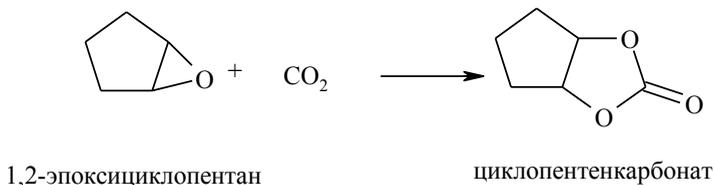
To develop a technology for the preparation of cyclopentenecarbonate(CPC) by carboxylation of 1,2-epoxycyclopentane, the possibility of separating cyclopentenecarbonate from the reaction products by the rectification has been studied. Experimental data of the vapor-liquid equilibrium of the cyclopentenecarbonate – trans-1,2- cyclopentandiol (CPDOL) was presented. Using the Wilson equation the binary interaction parameters for the studying system were obtained. It is shown that while the process of CPC separating from the reaction mixture by rectification, it forms an azeo-

tropic mixture with *trans*-1,2-cyclopentanediol (composition, % mol. CPC:CPDOL 81:19, $T_b = 161,41$ °C) having a minimum boiling point.

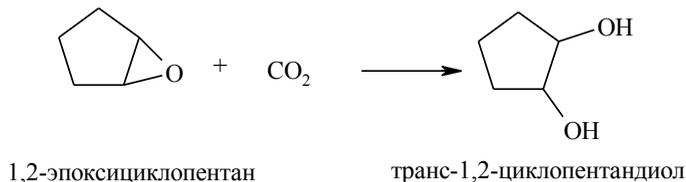
Keywords: cyclopentenecarbonate, *trans*-1,2-cyclopentanediol, vapor-liquid equilibrium, Wilson equation parameters, azeotropic mixture.

Циклопентенкарбонат (ЦПК) находит применение в безфосгенных способах производства диалкилкарбонатов, используется для получения термостойких поликарбонатов. Обладая высокой растворяющей способностью, он используется для замены хлорированных растворителей, таких как хлорбензол, дихлорметан, трихлорэтилен. Известно применение циклопентенкарбоната в производстве гербицидов, амидных отвердителей для эпоксидных смол. Кроме этого, циклопентенкарбонат может использоваться при селективной экстракции ароматических углеводов из смесей с алифатическими.

Перспективным методом получения ЦПК является карбоксилирование 1,2-эпоксициклопентана. Реакция протекает в присутствии бинарной каталитической системы, состоящей из четвертичной аммониевой соли – ТЭАБ или ТБАБ и кристаллогидрата хлорида, бромиды Со или Ni. Ранее были определены условия реакции, обеспечивающие выход ЦПК не ниже 97 %.



При получении товарного циклокарбоната возникает проблема его выделения из реакционной смеси, содержащей близкокипящий побочный продукт - *транс*-1,2-циклопентандиол.



Для выяснения возможности выделения ЦПК методом простой ректификации необходимы сведения о состоянии фазового равновесия жидкость-пар в системе циклопентенкарбонат-*транс*-1,2-циклопентандиол, что и является целью данной работы.

Экспериментальное исследование осуществляли путем снятия зависимости температуры кипения смеси от ее состава циркуляционным методом в эбулиометре Уошборна [2]. В работе использовались вещества с чистотой не ниже 99,5 %, физико-химические константы которых удовлетворительно совпадали с литературными данными. Температуру кипения бинарной смеси определяли с точностью $\pm 0,1$ °С.

Анализ равновесного состава жидкости производили хроматографически и рефрактометрически.

В настоящее время при решении подобных задач все большее распространение находит математическое моделирование, позволяющее качественно и количественно описать поведение бинарных, а впоследствии и многокомпонентных систем. Для описания парожидкостного равновесия исследуемой смеси использовалось уравнение Вильсона [3].

При расчете коэффициентов активности компонентов использовали экспериментальные значения давлений насыщенных паров индивидуальных веществ, вычисленных по уравнению Антуана [3]:

$$\ln P_i^0 = A - \frac{B}{C + T},$$

где P_i^0 – давление насыщенных паров, Па;

A, B, C – параметры уравнения Антуана;

T – температура кипения бинарной смеси, К.

Коэффициенты уравнения Антуана для ЦПК: $A = 24,1673$, $B = 6375,3$, $C = -29,40$ и ЦПДОЛ: $A = 14,7031$, $B = 787,0$, $C = -290,90$.

При описании экспериментальных данных с помощью интерполяционного уравнения Вильсона в качестве минимизируемой функции при поиске параметров бинарного взаимодействия использовали выражение:

$$F = \sum_{i=1}^n \left(P_{\text{общ}}^{\text{эксн}} - P_{\text{общ}}^{\text{расч}} \right)^2,$$

где $P_{\text{общ}}^{\text{эксн}}$, $P_{\text{общ}}^{\text{расч}}$ – экспериментальное и расчетное значение общего давления, соответственно, МПа; n – общее число сопоставляемых точек.

Значение параметров уравнений Вильсона: $\lambda_{12} = 0,6009$ и $\lambda_{21} = 0,2900$. Проверка адекватности воспроизведения физико-химических взаимодействий между компонентами осуществляли путем сравнения результатов моделирования парожидкостного равновесия в бинарной системе с полученными экспериментальными значениями.

Исходя из представленных данных видно, что уравнение Вильсона с достаточной степенью точности описывает состояние парожидкостного равновесия в бинарной системе ЦПК–1,2-циклопентандиол (рис. 1).

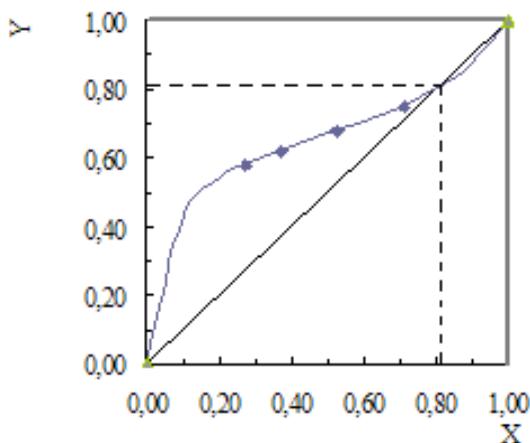


Рис. 1. Расчетная кривая равновесия жидкость-пар в системе цикlopентенкарбонат – транс-1,2-циклопентандиол при давлении 0,01 МПа

Установлено, что изученная бинарная система обладает положительным отклонением от закона Рауля. При выделении ЦПК из реакционной смеси методом ректификации он образует азеотропную смесь с транс-1,2-циклопентандиолом (% мол.: ЦПК/ЦПДОЛ 81/19, $T_{\text{кип}} = 161,41\text{ }^{\circ}\text{C}$), имеющую минимальную температуру кипения. Это не позволяет выделить индивидуальные компоненты смеси методом ректификации с высокой степенью чистоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2636940 РФ, МПК 2017.01 С 07 D 317/44, С 07 С 69/013, С 07 С 68/04. Способ получения цикlopентенкарбоната каталитическим карбоксилированием 1,2-эпоксидциклопентана / Г.В. Рыбина; заявитель и патентообладатель ФГБОУВО «ЯГТУ». № 2017110766; заявл. 30.03.17; опубл. 29.11.17, Бюл. № 34. 2 с.
2. Коган В.Б. Равновесие между жидкостью и паром / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. М.: Наука, 1966. 648 с.
3. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей / Дж.М. Прауэриц, К.А. Эккерт, Р.В. Орай, Дж.П. О'Коннелл. М.: Химия, 1971. 271 с.

**ОКИСЛЕНИЕ 2-ЦИКЛОПЕНТИЛИДЕН-
ЦИКЛОПЕНТАНОНА ВОДНЫМ РАСТВОРОМ
ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО
КАТАЛИЗА**

Ю.О. Полозуко, А.Е. Симагина, А.Е. Мешечкина, С.С. Среднев

Научный руководитель – А.Е. Мешечкина, канд. хим. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Исследовано влияние количества катализатора и кислотности среды на эпексидирование 2-циклопентилиден-циклопентанона пероксидом водорода в условиях межфазного катализа. Представлена зависимость выхода основных продуктов реакции от данных факторов.

***Ключевые слова:** эпексидирование, межфазный катализ, пероксид водорода, 2-циклопентилиден-циклопентанон.*

**THE OXIDATION OF 2 CYCLOPENTYLIDENE-
CYCLOPENTANONE WITH AQUEOUS HYDROGEN PEROX-
IDE UNDER PHASE-TRANSFER CATALYSIS**

Yu.O. Polozuko, A.E. Simagina, A.E. Meshechkina, S.S. Srednev

Scientific Supervisor – A.E. Meshechkina, Candidate of Chemical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The influence of the amount of catalyst and acidity of the medium on the 2-cyclopentylidene-cyclopentanone epoxidation by hydrogen peroxide under phase-transfer catalysis was studied. The dependence of the main reaction products yields on these factors is presented.

***Keywords:** epoxidation, interphase catalysis, hydrogen peroxide, 2-cyclopentylidene-cyclopentanone.*

Эпексидирование электронодефицитных непредельных соединений, таких как α,β -ненасыщенные кетоны, вызывает устойчивый интерес в последние годы. Получаемые α,β -эпоксикетоны рассматриваются как

важные полупродукты для тонкого органического синтеза и могут быть использованы для синтеза биологически активных соединений и душистых веществ [1].

2-Циклопентилиден-циклопентанон – продукт конденсации циклопентанона – является типичным представителем подобного класса соединений, наряду с 2-циклогексиден-циклогексаноном.

Трудность получения эпоксидных производных α,β -ненасыщенных кетонов заключается в том, что, с одной стороны, C=C связь в них и так обладает пониженной нуклеофильностью в реакции эпоксидирования из-за близости сильной электроноакцепторной группы C=O, а с другой стороны – кетогруппа сама способна окисляться по Байеру – Виллигеру с образованием лактонов и сложных эфиров. Поэтому в реакционных условиях возможна конкуренция между двумя этими видами окисления. Дополнительные трудности возникают из-за того, что образующиеся эпоксиды обладают высокой реакционной способностью и в условиях проведения процесса могут сразу же подвергаться изомеризации или дальнейшему окислению с образованием лактонов, diketонов и оксикислот различной структуры [2].

Среди широкого перечня окисляющих агентов пристальное внимание исследователей и технологов привлекают водные растворы пероксида водорода. Эпоксидирование ненасыщенных соединений пероксидом водорода можно проводить как в кислой, так и в щелочной средах, с использованием как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов.

В настоящей работе представлены результаты исследований по эпоксидированию 2-циклопентилиден-циклопентанона водным раствором пероксида водорода в условиях межфазного катализа. Ранее было показано, что данный метод хорошо зарекомендовал себя для получения из циклопентена соответствующих эпоксида и диола в мягких условиях и с хорошими выходами [3].

Эпоксидирование 2-циклопентилиден-циклопентанона осуществлялось в термостатированном реакторе при температуре 60 °С и интенсивном перемешивании. В качестве катализатора использовалась фосфорновольфрамовая кислота $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 8H_2O$ в сочетании с межфазным катализатором Adogen 464. Растворитель – хлороформ. За ходом реакции следили по превращению пероксида водорода йодометрическим методом. Идентификацию и анализ продуктов реакции проводили химическими методами, методом газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Результаты экспериментов показывают, что в данных условиях реакционная способность 2-циклопентилиден-циклопентанона намного ниже, чем у циклопентена. Так, при концентрации катализатора от 0,042 до 0,126 моль/дм³ (в пересчете на вольфрам) и двукратном молярном из-

бытке пероксида водорода конверсия ненасыщенного кетона составила от 33,1 до 70,9 %, при этом степень превращения пероксида водорода была не ниже 90 %. Время проведения процесса составило от 3,5 до 6 ч.

В продуктах реакции наблюдалось значительное количество дикетона – спиро[4.5]декан-6,10-диона – продукта изомеризации эпоксида 2-циклопентилиден-циклопентанона (11-оксодиспиро[4.0.4.1]ундекан-4-она), а также циклопентанона (рис. 1, а). С увеличением концентрации катализатора увеличивается кислотность водной фазы и выход дикетона, тогда как выход эпоксида остается на стабильно невысоком уровне. Мы полагаем, что это связано с быстрой изомеризацией образующегося эпоксида в кислой среде. Также в продуктах реакции были обнаружены небольшие количества оксикислот различного строения. При этом предполагаемых лактонов [2] обнаружено не было.

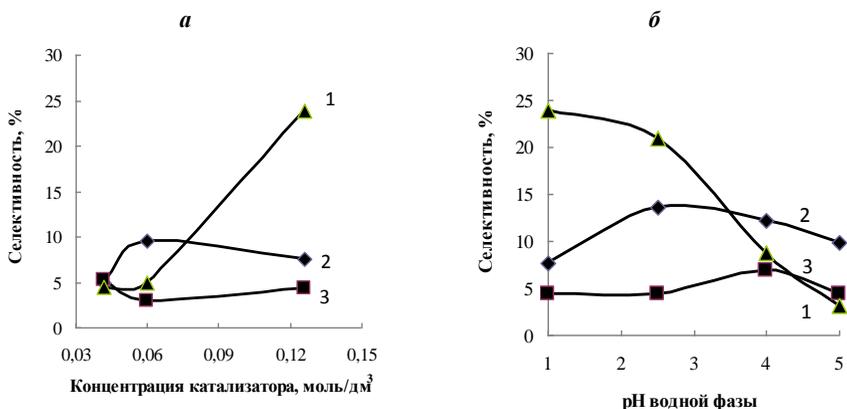


Рис. 1. Влияние концентрации и кислотности катализатора на выход основных продуктов окисления 2-циклопентилиден-циклопентанона пероксидом водорода:

1 - дикетон, 2 – циклопентанон, 3 – эпоксид

При добавлении в исходную фазы NaOH при концентрации катализатора 0,12 моль/дм³ наблюдалось снижение скорости превращения 2-циклопентилиден-циклопентанона и соответственно его конверсии до 50,1 %. При этом доля неселективного распада пероксида водорода возросла. При увеличении pH водной фазы от 1 до 3-4 выход дикетона резко снизился, но значительного увеличения концентрации эпоксида не произошло (рис. 1, б).

Таким образом, окисление 2-циклопентилиден-циклопентанона водным раствором пероксида водорода протекает с образованием эпок-

сида – 11-оксодиспиро[4.0.4.1]ундекан-4-она, но основным продуктом в данных условиях является продукт его дальнейшей изомеризации – спиро[4.5]декан-6,10-дион.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Uguina M.A.* Regiospecific epoxidation of carvone α,β -unsaturated ketone group with a basic resin / M.A.Uguina, J.A. Delgado, J. Carretero // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48. P. 10217-10221.
2. *Прилежаева Е.Н.* Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука, 1974. 332 с.
3. Синтез 1,2-эпоксидциклопентана и (или) 1,2-циклопентандиола окислением циклопентена водным раствором пероксида водорода / Л.В. Мельник, А.Е. Мещечкина, Г.В. Рыбина, С.С. Среднев, Ю.А. Москвичев, О.С. Козлова // *Нефтехимия.* 2012. Т. 52. № 5. С. 348-352 (*Petroleum Chemistry.* 2012. Vol. 52. N. 5. P. 313-317).

АНАЛИЗ УЗКИХ ФРАКЦИЙ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

А.А. Ветров, Н.А. Ножнин

Научный руководитель – Н.А. Ножнин, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается возможность увеличения выпуска зимнего дизельного топлива за счет усовершенствования производственной цепочки и вовлечения в него фракций дизельного топлива гидрокрекинга.

Ключевые слова: дизельное топливо, AUTOMAX 9100, вакуумная разгонка, узкие фракции, температура помутнения, нежелательные примеси.

ANALYSIS OF NARROW FRACTIONS OF DIESEL FUEL

A.A. Vetrov, N.A. Nojnin

Scientific Supervisor – N.A. Nojnin, Candidate of Chemical Sciences,
Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

The possibility of increasing the production of winter diesel fuel by dint of distillation of a mixture of diesel fuels from CDU units and a Hydrocracker unit is considered.

Keywords: diesel fuel, AUTOMAX 9100, vacuum distillation, narrow fractions, cloud point, undesirable impurities.

Актуальность работы обусловлена климатическими особенностями РФ. Погодные условия на большей части страны суровые, смена времён года происходит чётко, а зимы продолжительные и морозные. Как следствие, возникает необходимость наращивания объемов производства зимнего дизельного топлива для обеспечения дефицита рынка региона и страны в целом.

Цель проекта - выявление возможности оптимизации сырья процесса изодепарафинизации ДТ (дизельного топлива), что позволит значительно нарастить выпуск зимнего дизельного топлива.

В рамках цели исследований были поставлены следующие задачи:

- выявить количество балластных фракций, содержащихся в сырье депарафинизации ДТ;

- оценить возможность вовлечения в процесс ДТ гидрокрекинга.

Главными показателями, отвечающими за стабильную работу дизельных двигателей в условиях суровой зимы, являются низкотемпера-

турные свойства: температура помутнения, температура застывания и предельная температура фильтруемости (ПТФ).

В связи с уже проделанной работой, у нас возникли следующие вопросы, возможно ли вовлечения в процесс изодепарафинизации дизельного топлива гидрокрекинга.

Для ответа на эти вопросы гидроочищенное прямогонное дизельное топливо стриппинга К-3/3 и ДТ гидрокрекинга были разогнаны на узкие 10 °С фракции на автоматической дистилляционной установке АУ-ТОМАХХ 9100. Были проанализированы низкотемпературные свойства узких фракций, а также содержание в них азота, серы и ароматики, которые тормозят процесс депарафинизации и дезактивируют активные центры катализатора. Данные разгонки и анализа низкотемпературных свойств полученных фракций представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Свойства узких фракций сырья депарафинизации

Фракция, °С	% отгона, мас.	Тпом. °С по ASTM D 2500	Тпом. смеси фракций, °С по ASTM D 2500	%, мас.
Ниже 180	1,98	-	-22	41,87
180 - 190	0,72	-80		
190 - 200	1,07	-69,3		
200 - 210	1,32	-57,2		
210 - 220	1,73	-54,1		
220 - 230	2,24	-49,5		
230 - 240	3,84	-42,4		
240 - 250	4,1	-33,3		
250 - 260	3,47	-30,7		
260 - 270	4,31	-26,2		
270 - 280	4,91	-20,2		
280 - 290	5,26	-14,6		
290 - 300	6,92	-11,8		
300 - 310	7,82	-8,6		
310 - 320	9,09	-1,1		
320 - 330	8,53	5,7	+15	32,46
330 - 340	7,13	8,3		
340 - 350	7,13	15,2		
350 - 360	6,04	18,2		
360 - 370	5,34	21,7		
370 - 380	3,08	26,1		
380 - 390	2,35	29,1		
390 - К.К.	1,39	36,2		

Проведенная исследовательская работа показывает перспективу существенного увеличения выпуска ДТЗ на функционирующей установ-

ке депарафинизации. Работа выполняется в тесном сотрудничестве с фирмой Шелл, которая является лицензиаром процесса. В связи с существенным утяжелением сырья заключен договор на проведение испытаний на пилотной установке депарафинизации и в ближайшее время будут получены первичные результаты.

Таблица 2. Свойства узких фракций ДТ гидрокрекинга

Фракция, °С	% отгона, мас.	Т _{пом.} °С по ASTM D 2500	Т _{пом.} смеси фракций, °С по ASTM D 2500	%, мас.
Ниже 180	1,17	-	-22	87,74
180 - 190	1,67	-		
190 - 200	3,44	-79		
200 - 210	4,14	-76,2		
210 - 220	3,43	-68,4		
220 - 230	8,46	-66,1		
230 - 240	2,09	-58,9		
240 - 250	5,14	-52,3		
250 - 260	7,04	-47,6		
260 - 270	3,16	-40,1		
270 - 280	7,71	-32,9		
280 - 290	8,2	-26,8		
290 - 300	5,26	-21,6		
300 - 310	6,78	-11,6		
310 - 320	4,22	-3,4		
320 - 330	5,31	1,8		
330 - 340	4,38	5,5		
340 - 350	6,14	12,4		
350 - 360	3,17	17,8		
360 - 370	2,48	20		
370 - 380	2,05	24,6		
380 - 390	1,91	33,6		
390 - К.К.	1,77	36,2		

Заключение

1) В результате работы была установлена возможность вовлечения ДТ гидрокрекинга в производство ДТЗ.

2) Полученные данные можно использовать при планировании дальнейшей работы предприятия.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА
ПРОМЫВОЧНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ СТАНКОВ
ИСПОЛЬЗУЮЩИХ СОЖ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ
МАСЕЛ**

**И.К. Ткаченко, Ю.А. Бубякина, М.С. Красикова,
В.В. Соловьев**

Научный руководитель - В.В. Соловьев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Разработка технологического производства промывочных растворов для станков на основе минеральных масел.

Ключевые слова: минеральные масла, технология получения, сож, промывочные растворы.

**TECHNOLOGICAL FUNDAMENTALS FOR PRODUCTION
OF IRRIGATING SOLUTIONS FOR MACHINE TOOLS USING
COOLANT-CUTTING FLUIDS BASED ON MINERAL OILS**

I.K. Tkachenko, J.A. Bubyakina M.S. Krasikova V.V. Solovyev

Scientific Supervisor - V.V. Solovyev, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Development of technological production of washing solutions for machines based on mineral oils.

Keywords: Mineral oils, production technology, soot, washing solutions.

Современная машиностроительная индустрия предъявляет высокие требования ко всем материалам, используемым при работе с металлорежущим и обрабатывающим оборудованием, а также при его ремонте [1]. Это связано с тем, что значительный парк станков и механизмов в Российской Федерации представлен зарубежными образцами, обслуживание и очистка от отслуживших свой срок годности смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), а также смазочных машинных - минеральных или синтетических масел, как правило, проводилась при помо-

щи импортных промывочных растворов или моющих средств [2]. Существующая в мире и в Российской Федерации практика получения промывочных растворов и использования их для станков применяющих различные СОЖ на предприятиях машиностроения предусматривает использование, согласно действующим стандартам, специальных растворов, в состав которых помимо минеральных масел, поверхностно-активных веществ должны входить определенные растворители, модификаторы и многое другие компоненты [2]. Традиционная технология использования таких растворов, как правило, предполагает: остановку станка; слив из него отработанной СОЖ или смазочного минерального или синтетического масла; заправка промывочным раствором системы смазки, хранения и подачи СОЖ; включение станка для промывки технологического оборудования и трубопроводов (1-2 часа); выключение оборудования и слив отработанного промывочного раствора [3].

В ходе предварительных исследований было установлено, что данной или похожей технологии присущ ряд недостатков: периодичность операций промывки; использование дорогостоящего органического растворителя: импортных ингредиентов для приготовления промывочных растворов; низкие показатели качества получаемых композиций; отсутствие взаимосвязи между качеством исходных компонентов промывочного раствора и удаляемых СОЖ или смазочных минеральных масел; отсутствие связи с физико-механическими и эксплуатационными свойствами различных промывочных растворов для станков использующих СОЖ на основе минеральных масел. Устранение этих недостатков может привести к корректированию традиционной технологии, используемой на операциях промывки станков и механизмов за счет улучшения эксплуатационных свойств получаемого продукта и сокращения затрат на его производство.

В этой связи представляет интерес исследование возможности получения промывочных растворов для станков, использующих СОЖ, не только на основе известных ингредиентов, а также на основе отдельных товарных продуктов первичной и вторичной перегонки нефти. По сравнению с традиционными промывочными жидкостями, используемыми в машиностроительной промышленности, они обладают рядом преимуществ.

В статье представлены результаты исследования получения промывочных растворов для станков, использующих СОЖ, синтезированных (полученных) на основе нефтяных растворителей ОАО «Славнефть-Янос» (Ярославского НПЗ), а также смеси компонентов из списка:

1. Полиоксиэтилированных эфиров моноэтаноламидов жирных кислот кокосового масла фракции C7-C17 (Синтамид 5К)
2. Диэтаноламин моноэтаноамин

3. Триэтаноламин
4. Борная кислота техническая
5. Ди-(алкилполиэтиленгликолевый) эфир фосфорной кислоты (Оксифос Б)
6. Гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазин (Триасорб М)
7. Этоксилат натуральных высших жирных спиртов фракций С12-С14 (2 моля окиси этилена) (Синтанол АЛМ-2)
8. Смесь первичных оксиэтилированных синтетических высших жирных спиртов фракции С12-С14,
9. Лаурет-3 (Синтанол АЛМ-3)
10. Диэтаноамид жирных кислот кокосового масла (Норамид Б)
11. Полиэтиленгликоля моноолеат (Стенор МО 10)
12. Лаурилсульфат натрия
13. Алкенилянтарный ангидрид
14. Алкенилсукцинимид мочевины
15. Бугилдигликоль (CAS 112-34-5)
16. Олеиновая кислота
17. Неонол Аф 9-12
18. Стеариновая кислота.
19. ОС 20 марка А и полимерных добавок и модификаторов разных фирм-изготовителей.

Выбор первичных растворителей объясняется тем, что в них намного больше дисперсионной среды (углеводородов и ароматических соединений), необходимых для растворения молекул масляных компонентов и полимеров, которые могли образоваться в ходе высокотемпературных процессов обработки механических деталей на металлорежущих станках и оборудовании (станках) для хонингования, чем в других углеводородных растворителях иных заводов НПЗ. Этот выбор был также обоснован тем, что основные маслосодержащие составляющие СОЖ, которые, как правило, используются (использовались) для процессов обработки на Ярославском моторном заводе, были произведены из масел, получаемых на ОАО «Славнефть-Янос» (Ярославском НПЗ) (основная масса масел с КМ-2).

При этом было установлено, что низкая концентрация углеводов в промывочном растворе осложняет процесс набухания и растворения конденсированных полимеров, лаковых и коксоотложений с образованием однородной структуры. При введении подобных соединений в промывочные растворы (введение полимера в промывочный раствор) не требуется дополнительного введения ряда дорогостоящих очищающих ингредиентов из вышеприведенного списка компонентов, что позволяет сократить материальные затраты. Отсутствие стадии приготовления отдельных ингредиентов (самостоятельно на предприятии) также позволяет

сократить как энергетические, так и материальные затраты при получении промывочных растворов.

Очистка и дезинфекция системы подачи или циркуляции СОЖ является одним из основных требований при смене марки СОЖ. Очистка и дезинфекция оказывает значительное влияние на продолжительность работоспособности эмульсии, сохранение ее эксплуатационных и технологических свойств. Очистку и дезинфекцию системы подачи или циркуляции СОЖ рекомендуется выполнять по 1-, 2- или 3-му варианту:

1-й вариант: В любую СОЖ на основе минеральных масел, подлежащую замене, добавить 2 %-ного системного очистителя. В обычном рабочем режиме продолжить работу 24-36 часа. В результате этого шлам в системе станка, трубах, резервуарах системы, как правило, разрыхляется и переводится в эмульгированное состояние. В ходе проведенных исследований было установлено, что для сильно загрязненных систем следует увеличить время пребывания очистителя в системе до 72 часов, а затем слить отработанную СОЖ, удалить стружку со дна накопителя. Промыть систему водой в режиме циркуляции 15-30 минут для удаления остаточных количеств прежней СОЖ и заправить свежей эмульсией СОЖ.

2-й вариант: Удалить из системы отработанную СОЖ. Заполнить систему 3–4 %-ным раствором любого моюще-дезинфицирующего средства (МДС) и включить циркуляцию на 24 часа. Убедиться, что раствор поступает к решеткам, трубопроводам, поддонам и т. д. Дополнительно промыть емкость, используя струю под давлением, с целью удаления остатков эмульсии из наименее доступных областей. По истечении 24 часов слить моюще-дезинфицирующий раствор из системы, удалить механические отложения, шлам со дна накопителя, из рециркуляционных труб и с решеток. Промыть систему водой с добавлением биоцидного средства (возможно использование российских биоцидов) для удаления остаточных количеств МДС-раствора. Примечание: возможна очистка по иной заводской методике с полным удалением загрязнений, грибов и бактерий.

3-й вариант: Промывочный раствор для станков, использующих СОЖ на основе минеральных масел, добавляется во время нормального производства в работающую эмульсию. В ходе исследований было установлено, что наиболее приемлемая рекомендуемая дозировка может составлять 0,5–1,0 % от общего объема смазочно-охлаждающей жидкости, то есть 5-10 литров на 1000 литров эмульсии. Далее работа станка продолжается в обычном режиме 12-24 часов. Установлено, что в результате добавления промывочного раствора величина pH СОЖ может незначительно повышаться, что может приводить к повышенному пенообразованию. Если это явление усиливается, то в смесь промывочной и смазочно-охлаждающей жидкости рекомендуется добавлять пеногаситель – поли-

метилсилоксан (ПМС) от 0,1 до 0,2 % от общего объема смазочно-охлаждающей и промывочной жидкости. После работы станка в течение 12-24 часов смесь эмульсии СОЖ и промывочной жидкости полностью удаляется из установки, которая затем промывается 1-2 %-ной свежей СОЖ при циркуляции не менее 1-2 часа. Затем эта СОЖ также полностью удаляется из установки, и производится заправка новой СОЖ с рабочей концентрацией, которая соответствует техническим условиям.

Существующая нормативно-техническая документация предусматривает проведение предварительных исследований для разработки рецептуры каждой партии системного очистителя непосредственно на предприятиях машиностроения. Согласно данным, на эти заводы поступает не только основные компоненты системного очистителя, но и различные поверхностно-активные вещества, биоциды, в том числе нефтяные растворители. В связи с этим при производстве системного очистителя на предприятиях машиностроения или в соответствующих профильных организациях замена отработанной смазочно-охлаждающей жидкости на основе минеральных масел на свежую СОЖ при введении очистителя в систему станка не создает дополнительных трудностей. Явные преимущества предлагаемого подхода и более высокое качество получаемого системного очистителя позволят эффективно решить часть проблем, имеющих в машиностроительной отрасли, заменяя разработанной смесью импортные образцы аналогичных продуктов.

Исследована возможность получения и организации промышленного производства промывочных растворов для станков использующих СОЖ на основе минеральных масел.

Показано, что промывочные растворы для станков использующих СОЖ на основе масел характеризуются улучшенными эксплуатационными свойствами и меньшими материальными затратами на их производство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогов В.А.* Новые материалы в машиностроении. / В.А. Рогов, В.В. Соловьев, В.В. Копылов. Учебное пособие. 2-е изд. М.: Машиностроение, 2008. 324 с.
2. *Энтелис С.Г.* Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием. Справочник / С. Г. Энтелис, Э. М. Берлинер. 2-е изд. М.: Машиностроение, 1995. 352 с.
3. *Стекольников М.Н.* Углеводородные растворители. Свойства, производство, применение: Справочное издание. М.: Химия, 1986. 120 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ВОДОВЫТЕСНЯЮЩИХ СОСТАВОВ

**И.К. Ткаченко, Ю.А. Бубякина, М.С. Красикова,
В.В. Соловьев**

Научный руководитель - В.В. Соловьев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Разработка технологического оформления процесса получения защитного водовытесняющего состава, а также внедрение и последующая организация промышленного производства.

Ключевые слова: *защитный водовытесняющий состав, технология получения, олеиновая кислота, минеральные масла.*

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL PROCESSING OF THE PROCESS OF OBTAINING PROTECTIVE WATER CON- SUMPTION COMPOSITIONS

I.K. Tkachenko, J.A. Bubyakina M.S. Krasikova V.V. Solovyev

Scientific Supervisor - V.V. Solovyev, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Development of technological design of the process of obtaining protective water-displacing composition, as well as introduction and subsequent organization of industrial production.

Keywords: *protective water-displacing composition, production technology, oleic acid, mineral oils.*

Защитные водовытесняющие составы (ЗВВС) являются обязательными элементами большинства технологических процессов механической обработки металлов (после процессов резания, сверления, хонингования и т.д.) [1]. Продукт также рекомендован для быстрой сушки и одновременной защиты металлических деталей и инструмента после гальванизации и мойки с целью временной и долгосрочной защиты чистых

металлических поверхностей. Как правило, состав наносится погружением, однако, если технологическую емкость невозможно установить в цеху, то возможно нанесение распылением [2]. Защитный водовытесняющий состав может быть использован в любой отрасли промышленности, сельского хозяйства, в ремонтных мастерских и по линии народного потребления при обработке автомобилей и др. [3].

Состав обеспечивает межоперационную защиту от коррозии под навесом или в помещении (срок до 1 года) наружных поверхностей металлоизделий и деталей сложного профиля [3].

Состав наносится кистью или окунанием детали в ванну с изолирующим раствором, а при невозможности ее размещения в помещении пользуются специальными распылителями (распылением). После нанесения деталь выдерживается 15-20 минут, для стекания излишнего изолирующего раствора, после чего её можно упаковывать в тару для транспортировки или использовать для установки в различные технологические механизмы, например в двигатели внутреннего сгорания.

Целью настоящей работы является разработка и коммерциализация способа получения, а также внедрение и последующая организация промышленного производства оптимальных защитных водовытесняющих составов, которые по своим свойствам были бы не хуже их импортных аналогов, а по некоторым показателям их бы превосходили.

Методика получения защитных водовытесняющих составов

Разработанная в ЯГТУ технология предлагает для получения защитных водовытесняющих составов использовать установки не только периодического, но и непрерывного действия. Одновременно допускается смешивание от двух до четырех компонентов, в том числе базовой основы с присадками.

В предлагаемом к реализации смесителе используется технологический процесс, позволяющий одновременно подавать все компоненты в заданном рецептурном соотношении в общий смесительный коллектор, по которому готовый продукт поступает в резервуар для хранения. Преимуществами такой технологии являются точный контроль дозирования каждого компонента, значительное сокращение продолжительности смесительного цикла и отказ от использования смесительных емкостей для обеспечения гомогенизации готового продукта. В ходе процесса смешения в поточном смесителе расход каждого компонента постоянно регулируется с целью обеспечения на выходе из смесительного коллектора готового продукта со стабильными качественными показателями согласно заданной рецептуре.

Данная работа является первой в этом направлении, поэтому в качестве базовых растворителей было предложено использовать традиционные химические продукты, которые уже давно находят использование

на предприятиях машиностроения для консервации промежуточных и конечных комплектующих моторов и двигателей – керосиновые, соляровые и газойлевые дистилляты первичной перегонки нефти.

Предлагаемая технология иллюстрируется представленными ниже рецептурными примерами и примерами предполагаемого технологического оформления опытно-промышленного – камерального производства, которые никоим образом не ограничивают дальнейшей разработки новых рецептур или новой технологии – более дешевой и простой по технологическому оформлению, которая может быть привязана к действующему оборудованию, например, производства СОЖ, или может быть выполнена в эксклюзивном авторском варианте и реализована заинтересованными промышленно-производственными предприятиями на имеющемся или вновь закупленном спроектированном оборудовании.

Но даже при удачном выборе состава рецептуры ЗВВС ее эффективность во многом зависит от правильного приготовления композиций, использования биоцидов, поверхностно-активных веществ, эмульгаторов, диспергаторов, растворителей, способа их отчистки и смешения, а также дальнейшего качественного контроля.

В результате базового проектирования блока получения водовытесняющего состава на основе сложной смеси ингредиентов разработаны технические и технологические решения, обеспечивающие получение товарного состава в соответствии с разработанными авторами настоящей статьи техническими условиями ТУ 20.59.41-004-50947673-2017. При этом заложены потенциальные возможности дальнейшего повышения производительности установки получения водовытесняющего состава до 200 т/год при реально достигнутой производительности 100 т/год.

Известно, что смешение в аппаратах — один из самых распространенных процессов получения водовытесняющего состава из отдельных химических компонентов. Предварительными исследованиями было показано, что одной из проблем этого процесса является выбор рецептуры состава, последовательность и очередность введения компонентов в систему, а также их количество. При этом часть компонентов из-за введения санкций и невозможности их приобретения приходится самостоятельно получать на спроектированной установке, что приводит к дополнительным операциям и установке емкостного оборудования для хранения промежуточных продуктов. В тоже время приходится учитывать, тот факт, что хранение должно происходить при температурах не ниже 80-140 °С, а время хранения должно быть по возможности минимальным. Это связано с тем, что промежуточные продукты склонны к застыванию (в особенности в технологических трубопроводах, насосах, вентилях и задвижках), а нахождение их при повышенных температурах способствует как разложению, так и их термическому уплотнению (продукты темнеют). При

наработке опытных образцов было установлено, что даже если в промежуточных емкостях удастся сохранить быстро-застывающие ингредиенты, то при их последующем смешении они почти всегда образуют трудно растворимые смолообразные продукты, которые даже в растворителях не всегда удается размешать до полного растворения. Причем многократными экспериментами было показано, что это явление будет сохраняться, если загрузка основных компонентов изолирующего состава будет менять свою очередность или последовательность.

Оказалось, что для уменьшения или полного снижения этого отрицательного эффекта необходимы специальные меры. Одним из способов достижения цели является введение в систему значительного количества (до 10-15 %) ПАВ - Неонола Аф 6-9, представляющего собой оксиэтилированные моноалкилфенолы на основе тримеров пропилена. Другим способом является введение в систему водяного пара или продувка аппарата инертным газом азотом или аргоном, не содержащим кислорода. В таблице приведены составы опытных партий защитных водовытесняющих растворов и время обработки ими головки блока цилиндров на Ярославском моторном заводе.

Таблица 1. Результаты проверки вытесняющих составов

Компоненты, кг/м ³						Режим обработки		
Диэтанол-мина	Синтанол ДС-10	Пеногаситель КЭ-10-12	Эмульгатор ОП-7	Эмульсол	Неонол Аф 6-9	Температура, °С	Продолжительность обработки	
							погружением	струйным методом
1-2	1-3	0,2	0,1-0,2	1	5	60-80	10-20	10-20
3-5	3-6	0,2	0,2-0,3	2	10	60-70	15-20	15-20
5-7	3-7	0,2	0,3-0,4	3	пар	50-70	10-20	5-6
6-10	5-7	0,2	1-2	4	15	40-50	20-25	3-5
7-10	6-10	0,2	2-3	5	пар	50-60	10-20	2-5
10	10	0,2	3-5	6	пар	40-50	15-20	2-3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манг Т. Смазки. Производство, применение, свойства Справочник: пер. 2-го англ. / Т. Манг, У. Дрезель; под ред. В.М Школьникова. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 944 с.
2. Энтелис С.Г. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием. Справочник / С. Г. Энтелис, Э. М. Берлинер. 2-е изд. М.: Машиностроение, 1995. 352 с.
3. Стекольников М.Н. Углеводородные растворители. Свойства, производство, применение: Справочное издание. М.: Химия, 1986. 120 с.

ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ОСТАТОЧНОГО РАФИНАТА СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ

Е.А. Ангели, А.Р. Ханов, Ш.Т. Азнабаев, Р.Р. Фасхутдинов

Научный руководитель – Р.Р. Фасхутдинов, канд. техн. наук,
доцент

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Рассмотрен процесс депарафинизации остаточного рафината селективной очистки, назначением которого является удаление высокоплавких парафиновых углеводородов с целью получения масел с низкими температурами застывания. Процесс был проведен при различных кратностях растворителя с целью получения депарафинированного масла с заданной температурой застывания.

***Ключевые слова:** смазочные масла, рафинат селективной очистки, депарафинизация, низкотемпературные свойства.*

DEWAXING THE RESIDUAL RAFFINATE OF SELECTIVE TREATMENT

E.A. Angeli, A.R. Khanov, Sh.T. Aznabaev, R.R. Faskhutdinov

Scientific Superior – R.R. Faskhutdinov, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Ufa State Petroleum Technological University

The process of dewaxing of raffinate of selective treatment was reviewed. The purpose of dewaxing is removing high-melting paraffin hydrocarbons with the aim of obtaining oils with low pour points. The process was carried out at different multiplicities of solvent in order to receive deparaffinizing oil with a given pour point.

***Keywords:** lubricating oils, raffinate of selective treatment, dewaxing, low-temperature properties.*

По мере развития промышленности и транспортных средств непрерывно повышаются требования к качеству нефтяных масел. Это связано, в первую очередь, с повышением механических, температурных нагрузок в агрегатах современных механизмов и увеличением сроков замены масел [1].

В связи с этим все большее значение приобретают высокоиндексные базовые масла, имеющие высокую стабильность, хорошую приемистость к пакетам многофункциональных присадок, хорошие пусковые свойства при низких температурах и необходимую вязкость в пределах рабочих температур.

Технология производства масел состоит из трех основных этапов: получение масляных фракций, получение из них базовых масел, их компаундирование с вводом присадок [2].

Наиболее дешевым методом выделения высокоплавких углеводородов из нефтяного сырья является депарафинизация с помощью селективных растворителей, которая основана на различной растворимости нефтяных углеводородов в растворителях. Для этой цели применяют кетон-ароматическую смесь, взятых в различных соотношениях: от 30 до 60 % мас., кетона и от 70 до 40 % мас. толуола [3]. В России при производстве масел в качестве селективного растворителя наибольшее распространение получила смесь метилэтилкетона с толуолом в соотношении 60:40.

В Уфимском государственном нефтяном техническом университете на кафедре «Технология нефти и газа» для проведения процесса депарафинизации в качестве сырья был использован рафинат селективной очистки масляной фракции 500+ °С, выделенной из остатка газового конденсата [4]. Процесс проводился с целью получения компонента компрессорного масла КС-19, предназначенного для смазывания поршневых компрессоров среднего и высокого давления и не содержащего присадок [5]. Физико-химические свойства сырья приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты анализа физико-химических свойств рафината фракции 500+ °С

Наименование показателя	Значение показателя	Нормативный документ
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	20,54	ГОСТ 33-2000
Показатель преломления при 70 °С	1,4832	ГОСТ 18995.2-73
Температура застывания, °С	52	ГОСТ 20287-91
Содержание общей серы, % мас.	0,1138	ГОСТ Р 51947-2002

Как видно из табл. 1, рафинат остаточной фракции 500+ °С обладает высокой температурой застывания вследствие высокого содержания нормальных парафинов. Для получения заданной температуры застывания (не выше минус 15 °С) исследуемый рафинат необходимо подвергнуть процессу депарафинизации смесью МЭК:толуол в соотношении 60:40.

Минимальная конечная температура охлаждения, которую можно было получить на лабораторном оборудовании, составила минус 27 °С. Поэтому для получения требуемой температуры застывания депмасла варьировали величину кратности растворителя.

Материальный баланс процесса депарафинизации фракции 500-КК °С и качество депарафинированного масла приведены в табл. 2.

Таблица 2. Материальный баланс процесса депарафинизации рафината фракции 500+ °С и свойства депарафинированного масла

Наименование показателя	Значение показателя			
	3:1	4:1	4,5:1	5:1
Соотношение растворитель: сырье	3:1	4:1	4,5:1	5:1
Взято: сырье, г растворитель, г	100 300	100 400	100 450	100 500
Получено: - депмасло, г - гач, г	86 14	83 17	77 23	74 26
Свойства депмасла				
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	21,16	22,96	24,08	24,89
Показатель преломления при 50 °С	1,4916	1,4924	1,4927	1,4931
Температура застывания, °С	6	минус 1	минус 10	минус 17
Содержание общей серы, % мас.	0,131	0,138	0,141	0,144

Графическая зависимость температуры застывания и выхода депмасла от кратности растворителя представлена на рис. 1.

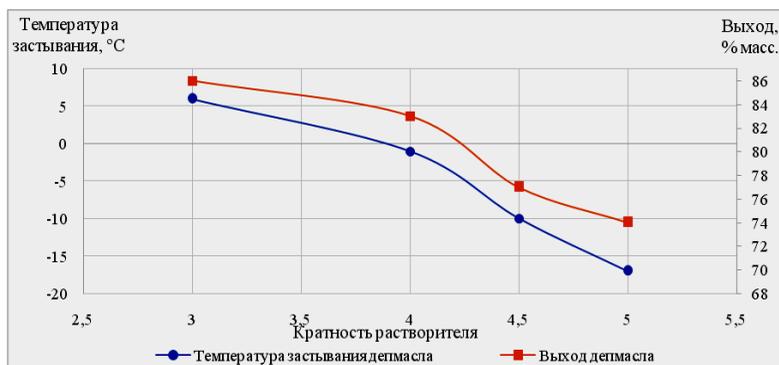


Рис. 1. Графическая зависимость температуры застывания и выхода депмасла от кратности растворителя

В промышленных условиях процесс проводится при кратности, не превышающей 4:1, так как дальнейшее увеличение кратности приводит к увеличению расходов. Однако ввиду высокого содержания в исходном рафинате высокоплавких компонентов и невозможности дальнейшего охлаждения, при кратности 4:1 не удалось получить заданную температуру застывания – минус 15 °С. Требуемая температура была получена при кратности растворителя 5:1.

Полученное значение вязкости депмасла при 100 °С составляет 25,12 мм²/с, что превышает требования ГОСТ для КС-19 (18-22 мм²/с), однако имеется запас по содержанию серы – всего 0,136 % мас., (по ГОСТ допускается не более 1,0 % мас.). Поэтому рекомендуется направить депмасло на компаундирование в качестве малосернистого компонента для получения компрессорного масла марки КС-19.

Побочный продукт депарафинизации – петролатум – после обезмасливания и доочистки рекомендуется направить на получение товарных черезинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цветков О.Н.* Современные базовые масла в России: планы и реалии // Мир нефтепродуктов. 2015. № 3. С. 15-19.
2. *Изибаева А.И.* Совершенствование технологий производства базовых минеральных масел / А.И. Изибаева, Н.К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев // Башкир. хим. журн. 2010. Том 17, № 2. С. 82-85.
3. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов. СПб.: Недра, 2013. 544 с.
4. *Пыхалова, Н.В.* О способах углубления переработки газоконденсатного сырья / Н.В. Пыхалова, А.Р. Рамазанова, А.И. Кайралиева // Вестн. АГТУ. 2005. № 6 (29). С. 89-93.
5. Исследование процесса селективной очистки масляных фракций / Е.А. Ангели, А.Р. Ханов, Л.А. Насырова, Р.Р. Фасхутдинов // Новые тенденции в развитии корпоративного управления и финансов в нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаниях: материалы Междунар. науч.-практ. конф., 5 дек. 2017 г. / УГНТУ. Уфа, 2017. С. 4-7.

УДК 665.754

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ РАСЧЕТА ВЯЗКОСТИ ТОПОЧНОГО МАЗУТА

Л.Ф. Байгускарова, А.Р. Гайсина

Научный руководитель – А.Р. Гайсина, канд. техн. наук, доцент

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Разработана математическая модель для расчета вязкости топочного мазута марки М100, получаемого компаундированием базового вязкого компонента – гудрона с тремя маловязкими разбавителями. Полученная математическая модель была проверена экспериментально.

Ключевые слова: вязкость, компаундирование, топочный мазут, гудрон, разбавитель.

DEVELOPMENT OF A MODEL FOR CALCULATION THE VISCOSITY OF FURNACE FUEL OIL

L.F. Baiguskarova, A.R. Gaisina

Scientific Supervisor – A.R. Gaisina, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Ufa State Petroleum Technological University

Mathematical model has elaborated for calculating viscosity of fuel oil, which is obtained by blending vacuum residue with three diluents. This model was tested experimentally.

Keywords: viscosity, blending, fuel oil, vacuum residue, diluents.

Производство различных видов мазута требует определенных рецептов приготовления, которые позволяют обеспечить соответствие потребительских и экологических требований [1].

Компаундирование – это энерго- и трудоемкий процесс, в ходе которого происходят значительные затраты времени на анализ компонентов перед смешением, на смешение и анализ показателей качества конечного топлива.

В работе рассмотрены рецептуры приготовления топочного мазута М100, который получают на нефтеперерабатывающем заводе смешением из компонентов, вырабатывающихся на различных установках.

Вязкость является важнейшим показателем качества топочного мазута, которая определяет полноту сгорания и распыление котельного топлива в условиях горения, условиях сливо-наливных операций, а также схему топливных систем потребителей [2].

Существует несколько формул для расчета вязкости мазута, состоящих из двух компонентов: гудрона – базового компонента, и одного разбавителя [3-5].

В данной работе предложена модель, включающая две формулы, но которая предназначена для расчета вязкости мазута, компонентами которого являются гудрон и три разбавителя.

Для разработки математической модели расчета вязкости топочного мазута исследовали более 100 проб базового компонента (гудрона) и трех разбавителей за последние полгода.

Подобрали несколько рецептов приготовления топочного мазута. Смешение компонентов проводили при одинаковой температуре гудрона и разбавителей. Тщательно перемешивали в течение 4-5 минут. Для каждой смеси определили условную вязкость при 100 °С и сравнили их с расчетными значениями.

Средняя погрешность модели составляет 1,16 %. Предлагаемая модель для расчета вязкости топочного мазута характеризуется высокой адекватностью, простотой для массовых расчетов и позволяет обойтись без лабораторных методов определения, что облегчает работу и сокращает время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Долматов Л.В.* Товароведение нефтяных продуктов. Т. 6. Специальные органические топлива / Л.В. Долматов, Е.А. Удалова. СПб.: Недра, 2014. 672 с.
2. *Ахметов С.А.* Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем: Учебное пособие / С.А. Ахметов, А.Р. Гайсина. СПб.: Недра, 2010. 128 с.
3. *Рудин М.Г.* Краткий справочник нефтепереработчика / М.Г. Рудин, Е.Д. Радченко. Л.: Химия, 1986. 328 с.
4. Изучение вязкостных характеристик компаундирования гудрона с нефтяными разбавителями / А.А. Кокина, В.А. Будник, А.Н. Морозов, А.В. Ситдикова [и др.]. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 5. С. 21-23.
5. *Лисыцин Н.В.* Оптимальное компаундирование котельных топлив / Н.В. Лисыцин, Б.В. Старцев, И.В. Кузичкин // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 5. С. 10-13.

**СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА
МАСЛЯНОЙ ФРАКЦИИ 420-500 °С**

А.Р. Ханов, Е.А. Ангели, Л.А. Насырова, Р.Р. Фасхутдинов

Научный руководитель – Р.Р. Фасхутдинов, канд. техн. наук,
доцент

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Рассмотрен процесс селективной очистки масляных дистиллятов, как один из основных процессов производства смазочных масел, назначением которого является удаление низкоиндексных и коксогенных компонентов. В качестве сырья процесса была использована масляная фракция, выделенная из остатка переработки газового конденсата.

Ключевые слова: смазочные масла, селективная очистка, экстракционный процесс.

**SELECTIVE TREATMENT
OF THE OIL FRACTION 420-500 °C**

A.R. Khanov, E.A. Angeli, L.A. Nasyrova, R.R. Faskhutdinov

Scientific Superior – R.R. Faskhutdinov, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Ufa State Petroleum Technological University

The process of selective treatment of oil distillates is reviewed, as one of the main processes for the production of lubricating oils, the purpose of which is to remove misconducting and toxogenic components. As raw material of the process was used the oil fraction extracted from the residue of gas condensate.

Keywords: lubricating oils of selective treatment, extraction process.

Смазочные масла широко применяются в различных областях техники. В зависимости от назначения они выполняют следующие основные функции: уменьшают коэффициент трения между трущимися поверхностями, снижают интенсивность изнашивания, защищают металлы от коррозии, отводят тепло, выделяющееся в процессе трения, и охлаждают детали, удаляют с трущихся поверхностей продукты изнашивания [1].

Товарные нефтяные масла готовят на основе базовых нефтяных масел – дистиллятных, остаточных или их смесей, а также синтетических и смешанных масел, в которые вводят присадки различного назначения или их композиции [2]. Сущность технологии получения базовых масел заключается в многоступенчатой очистке дистиллятов от нежелательных примесей и групп углеводородов. Селективная очистка сырья от продуктов, ухудшающих эксплуатационные свойства масел (смолисто-асфальтеновые вещества, полициклические ароматические углеводороды, твердые парафины, серо-, кислород-, азотсодержащие соединения) является главным процессом в производстве нефтяных масел [3].

В Уфимском государственном нефтяном техническом университете на кафедре «Технология нефти и газа» для дистиллятной масляной фракции с температурами выкипания 420-500 °С (IV фракция) были определены физико-химические характеристики, значения которых приведены в табл. 1.

Для определения оптимальной схемы очистки данной фракции был определен ее углеводородный состав методом адсорбционно-жидкостной хроматографии (см. табл. 1).

Таблица 1. Результаты анализа физико-химических свойств фракции 420-500 °С

Наименование показателя	Значение показателя	Нормативный документ
Плотность при 20°С, кг/м ³	884,0	ГОСТ 3900-85
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	47,85	ГОСТ 33-2000
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	6,75	ГОСТ 33-2000
Индекс вязкости	92	ГОСТ 25371-97 (ИСО 2909-81)
Показатель преломления при 50 °С	1,4879	ГОСТ 18995.2-73
Температура застывания, °С	37	ГОСТ 20287-91
Температура вспышки в открытом тигле, °С	226	ГОСТ 4333-2014
Содержание общей серы, % масс.	0,1192	ГОСТ Р 51947-2002
Групповой углеводородный состав, % мас.:		
- парафино-нафтеновые	73,2	
- легкие арены	10,4	
- средние арены	5,8	
- тяжелые арены	8,3	
- смолы	2,3	

Как видно из табл. 1, фракция 420-500 °С обладает относительно низкой плотностью, пониженным содержанием серы и высоким индексом вязкости. Данные углеводородного состава свидетельствуют о низкой концентрации смолисто-асфальтеновых соединений, полициклических ароматических углеводородов в исходном сыре. Однако для удаления содержащихся нежелательных компонентов, которые ухудшают вязкостно-температурные свойства и химическую стабильность минеральных

масел, необходимо полученную фракцию подвергнуть процессу селективной очистки.

В качестве избирательного растворителя используем N-метил-2-пирролидон как наименее токсичный и обладающий высокими селективными свойствами по отношению к ароматическим углеводородам.

Одним из основных показателей качества целевого продукта – рафината – является показатель преломления. Снижение его значения свидетельствует об удалении высокомолекулярных полициклических соединений и концентрировании изо-парафино-нафтеновых углеводородов – наилучших компонентов при производстве базовых минеральных масел. Процесс проводился при различных температурах и кратностях растворителя для подбора оптимального режима очистки.

Графические зависимости показателя преломления и выхода рафината от температуры процесса приведены на рис. 1. Для определения оптимальной температуры процесса из интервала 70-95 °С была выбрана кратность растворителя 2:1, ввиду невысокого содержания нежелательных компонентов в масляной фракции.

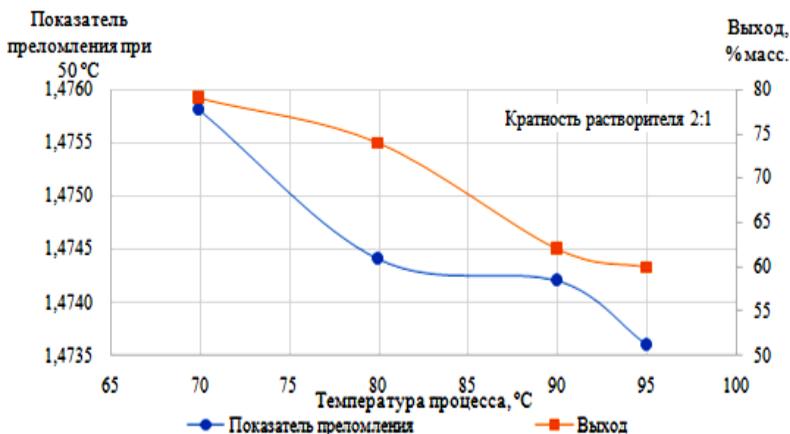


Рис. 1. Подбор температуры процесса селективной очистки для IV фракции (420-500 °С)

При повышении температуры выше 80 °С наблюдается резкое снижение выхода, в то время как его качественные показатели практически не изменяются. Поэтому для подбора кратности растворителя была выбрана температура 80 °С.

На рис. 2 приведены кривые изменения показателя преломления и выхода рафината при различной кратности растворителя.

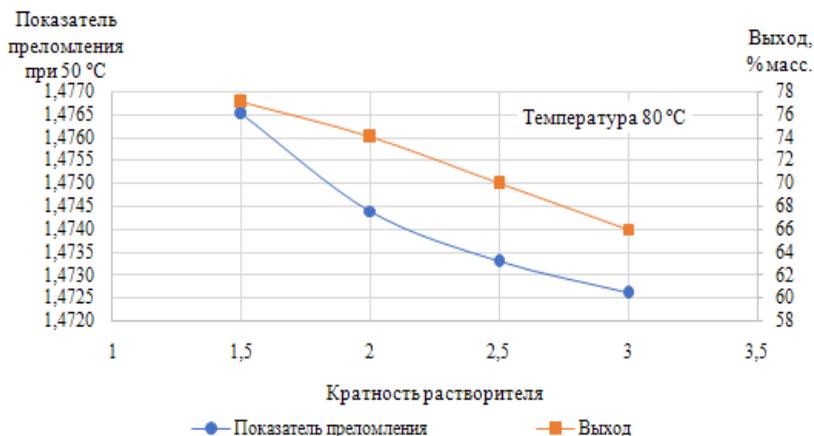


Рис. 2. Подбор кратности растворителя процесса селективной очистки для IV фракции (420-500 °C)

Увеличение кратности растворителя больше 2,5:1 приводит к снижению выхода рафината без существенного изменения его качества.

Материальный баланс и качество рафинатов селективной очистки IV фракции всех проведенных режимов сведены в табл. 2.

Таблица 2. Материальный баланс и качество рафинатов селективной очистки для IV фракции (350-420 °C), выделенной из остатка газового конденсата

Наименование показателя	Значение показателя						
	2 : 1	1,5 : 1	2 : 1	2,5 : 1*	3 : 1	2 : 1	2 : 1
Соотношение растворителя к сырью	2 : 1	1,5 : 1	2 : 1	2,5 : 1*	3 : 1	2 : 1	2 : 1
Температура процесса, °C	70	80	80	80	80	90	95
Взято:							
Сырье, г	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Растворитель, г	200,0	150,0	200,0	250,0	300,0	200,0	200,0
Получено:							
- Рафинат, г	79	77	74	70	66	62	60
- Экстракт, г	21	23	26	30	34	38	40
Свойства рафината							
Вязкость при 40 °C, мм ² /с	37,12	37,74	—	—	—	—	—
Вязкость при 50 °C, мм ² /с	—	—	24,72	23,04	22,54	22,58	22,69
Вязкость при 100 °C, мм ² /с	6,08	6,16	6,11	5,83	5,80	5,76	5,75
Индекс вязкости	109	110	112	114	115	114	115
Показатель преломления при 50 °C	1,4758	1,4765	1,4744	1,4733	1,4726	1,4742	1,4736
Температура застывания, °C	35	34	37	40	42	40	40
Содержание общей серы, % мас.	0,061	0,056	0,054	0,039	0,031	0,048	0,047

* наилучший режим процесса селективной очистки

Температура застывания всех полученных рафинатов выше 35 °С, что свидетельствует о высокой концентрации высокоплавких парафиновых углеводородов. Улучшения низкотемпературных свойств рафината можно добиться путем дальнейшей депарафинизации, вводом присадок, или совмещением неглубокой депарафинизации с вводом присадок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беляева А.С.* Селективная очистка углеводородных фракций при производстве масел на ОАО «Орскнефтеоргсинтез» / А.С. Беляева, Т.В. Грибеник, А.В. Котов // Башкир. хим. журн. 2010. Т. 17, № 3. С. 225-228.
2. *Абд А.Г.* Повышение эффективности селективной очистки масляных дистиллятов фурфуролом / А.Г. Абд, П.Л. Ольков, Ш.Т. Азнабаев // Башкир. хим. журн. 2007. Т. 14, № 4. С. 51-53.
3. Сравнительный анализ процессов селективной очистки фурфуролом и N-метилпирролидоном дистиллятных масляных фракций из мазута Иракской нефти / С.Д. Хассан Аль-Резк, Н.К. Кондрашева, Д.В. Ким, К.Е. Станкевич // Башкир. хим. журн. 2008. Т. 15, № 4. С. 119-124.

РАСШИРЕНИЕ РЕСУРСОВ ПРОИЗВОДСТВА БАЗОВЫХ МАСЕЛ

Е.А. Ангели, А.Р. Ханов, Ш.Т. Азнабаев, Р.Р. Фасхутдинов

Научный руководитель – Р.Р. Фасхутдинов, канд. техн. наук,
доцент

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Проведены исследования физико-химических свойств остатка переработки газового конденсата с целью определения способа его дальнейшего использования. В качестве одного из вариантов предложен способ его применения в качестве сырья для производства высокоиндексных минеральных масел.

Ключевые слова: минеральные масла, газовый конденсат, масляные фракции, переработка остаточных фракций.

EXPANDING THE RAW MATERIAL BASE FOR PRODUCTION OF BASE OILS

E.A. Angeli, A.R. Khanov, Sh.T. Aznabaev, R.R. Faskhutdinov

Scientific Superior – R.R. Faskhutdinov, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Ufa State Petroleum Technological University

Researches of physical and chemical properties of the residue of processing of gas condensate for determination of the way of its further using are carried out. As one of the variants, the method of its application as a raw material for the production of high-index mineral oils is proposed.

Keywords: mineral oil, gas condensate, oil fractions, processing of residual fractions.

Ввиду увеличения доли переработки высокосернистых и высокоароматизированных нефтей снижаются ресурсы для производства минеральных индустриальных масел, применяемых в основном для смазки механизмов промышленного оборудования [1]. В связи с этим требуется поиск альтернативных сырьевых ресурсов с высоким содержанием изо-

парафино-нафтеновых углеводородов – наилучших компонентов при производстве базовых минеральных масел. Одним из вариантов является вовлечение в производство остаточных фракций газовых конденсатов.

Газовые конденсаты отличаются повышенным содержанием наиболее востребованных легких фракций, и потому является ценнейшим сырьем для нефтегазопереработки и производства продуктов нефтехимии. В этой связи, возникает проблема эффективного использования газового конденсата [2].

В настоящее время в России мазуты газоконденсатного сырья применяются в основном как котельное топливо. Газоконденсатные остатки, в отличие от нефтяных, характеризуются значительно меньшим количеством асфальто-смолистых веществ, тяжелых металлов, но при этом содержат большее количество парафиновых углеводородов. В связи с такой особенностью представляют интерес исследования с целью получения более ценных продуктов из остаточных фракций газоконденсата [3].

В Уфимском государственном нефтяном техническом университете на кафедре «Технология нефти и газа» были определены показатели качества остатка переработки газового конденсата, приведенные в табл. 1, с целью определения способа его дальнейшей переработки [4].

Таблица 1. Физико-химические свойства остатка газового конденсата

Наименование показателя	Значение показателя	Нормативный документ
Плотность при 20 °С, кг/м ³	855,6	ГОСТ 3900-85
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	9,75	ГОСТ 33-2000
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	2,73	ГОСТ 33-2000
Показатель преломления при 50 °С	1,4768	ГОСТ 18995.2-73
Температура застывания, °С	27	ГОСТ 20287-91
Температура вспышки, °С	58	ГОСТ 4333-2014
Содержание воды, % масс.	Следы (менее 0,03)	ГОСТ 2477-65
Содержание металлов, ppm:	Менее 8	
Массовая доля механических примесей, %	0,090	ГОСТ 6370-83
Содержание общей серы, % мас.	0,0894	ГОСТ Р 51947-2002

Остаток газового конденсата характеризуется низким содержанием серы, механических примесей и металлов, а также хорошими вязкостно-температурными свойствами. Исходя из этого, был предложен один из вариантов его дальнейшей переработки в качестве сырья для получения базовых минеральных масел I группы согласно классификации API без применения процесса гидроочистки.

Из остатка газового конденсата путем вакуумной разгонки были отобраны промышленные масляные фракции с температурами выкипания 350-420 °С (III фракция), 420-500 °С (IV фракция) и 500+ °С. Результаты анализа их физико-химических свойств приведены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические свойства выделенных масляных фракций

Показатель	III фракция 350-420 °С	IV фракция 420-500 °С	Фракция 500+ °С
Плотность при 20 °С, кг/м ³	863,2	884,0	912,8
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	14,96	47,85	-
Вязкость при 80 °С, мм ² /с	-	-	53,29
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	3,52	6,75	26,17
Индекс вязкости	115	92	-
Показатель преломления при 50 °С	1,4779	1,4879	-
Показатель преломления при 70 °С	-	-	51
Температура застывания, °С	29	37	48
Температура вспышки в открытом тигле, °С	187	226	>260
Коксуемость, % мас.	-	-	1,92
Содержание общей серы, % мас.	0,0848	0,1192	0,218

Исходя из полученных данных видно, что фракция 500+ °С характеризуется низкой коксуемостью, пониженным содержанием серы, невысокой плотностью. С учетом того, что в исходном остатке газового конденсата низкая концентрация металлов, можно сделать вывод, что нет необходимости направлять эту фракцию на деасфальтизацию.

Для выбора оптимальной схемы очистки всех полученных масляных фракций необходимо провести исследование группового углеводородного состава. Низкие плотность и показатель преломления исследуемых фракций свидетельствует о высоком содержании парафиновых углеводородов.

Для получения из этих фракций базовых минеральных масел, соответствующих I группе по API, необходимо подвергнуть их процессам селективной очистки для улучшения химической стабильности и вязкостно-температурных характеристик, а также депарафинизации с целью улучшения низкотемпературных свойств. Однако применение технологии сольвентной очистки влечет за собой высокий выход побочных продуктов – гачей и петролатумов. Поэтому для получения максимального выхода целевых продуктов – высокоиндексных базовых масел, показатели качества которых выше I группы по API, требуется применение гидрокаталитических процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современные моторные масла – проблемы, тенденции, перспективы (обзор) / Б.М. Ярмолук, В.Н. Антонов, В.В. Юдина, И.А. Любинин // Мир нефтепродуктов. 2012. № 12. С. 14-19.
2. Пыхалова Н.В. О способах углубления переработки газоконденсатного сырья / Н.В. Пыхалова, А.Р. Рамазанова, А.И. Кайралиева // Вестн. АГТУ. 2005. № 6 (29). С. 89-93.
3. Курочкин А.К. Малые установки для производства дизтоплива из газоконденсатов и малосернистых нефтей / А.К. Курочкин, В.С. Шишкин // Сфера. Нефть и газ. 2014. № 1(39). С. 54-65.
4. Современное состояние газоконденсатного сегмента промышленности и способы увеличения глубины переработки газоконденсатного сырья / А.Р. Ханов, Е.А. Ангели, Л.А. Насырова, Р.Р. Фасхутдинов // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: материалы XV Междунар. науч. конф., посвящ. 100-летию Республики Башкортостан, Уфа, 25 окт. 2017 г. / УГНТУ. Уфа, 2017. С. 208-209.

РАСЧЕТ СКОРОСТИ ВОЗДУХА В УЗКОМ СЕЧЕНИИ НА СУХОЙ СИТЧАТОЙ ТАРЕЛКЕ ПРОВАЛЬНОГО ТИПА

Д.В. Лесной, С.К. Чуракова

Научный руководитель – С.К. Чуракова, д-р техн. наук,
профессор

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Рассматривается сравнение результатов расчета скорости воздуха в узком сечении на сухой ситчатой тарелке провального типа вручную и в программе Ansys CFX. Из этого сравнения можно сделать вывод о точности расчета в программе по сравнению с расчетом, выполненным вручную.

Ключевые слова: ситчатая тарелка провального типа, скорость воздуха в узком сечении, Ansys CFX.

DESIGN OF AIR VELOCITY IN ANARROW SECTION ON THE DRY PERFORATED SIEVE PLATE

D.V. Lesnoy, S.K. Churakova

Scientific Supervisor – S.K. Churakova, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Ufa State Petroleum Technological University

Comparison of the results of the calculation of the air velocity in a narrow section on the dry perforated sieve plate by hand and in the program Ansys CFX is considered. From this comparison, we can conclude that the accuracy of calculation in the program compared with the calculation performed by hand.

Keywords: dry perforated sieve plate, air velocity in a narrow section, AnsysCFX.

Интенсификация работы действующих массообменных аппаратов зависит от эффективности работы массообменных устройств [1, 2]. Эффективность массообменных устройств зависит от гидродинамических условий их работы. В представленной работе был изучен расчет перепада давления на сухой ситчатой тарелке вручную и в программе Ansys CFX.

Характеристики ситчатой тарелки: $D = 1400$ мм, количество отверстий $n = 69$ шт., диаметр отверстий $d = 50$ мм и толщина тарелки $\delta = 50$ мм.

Первый расчет скорости воздуха в узком сечении был выполнен вручную по формуле Вейсбаха:

$$\Delta P = \frac{\xi_c \cdot \rho \cdot w_0^2}{2},$$

где w_0 – скорость воздуха в узком сечении;

$w_0 = \frac{V_{\text{п}}}{F_{\text{п}}}$, где $V_{\text{п}}$ – объемный расход пара; $F_{\text{п}}$ – общая площадь прохода пара;

ξ_c – коэффициент сопротивления трения (для ситчатых тарелок принимается от 1,1 до 2,0) [3, с.188].

Второй расчет был проведен в программе Ansys CFX.

Эскиз провальной ситчатой тарелки был создан в CAD пакете Solidworks (рис. 1)

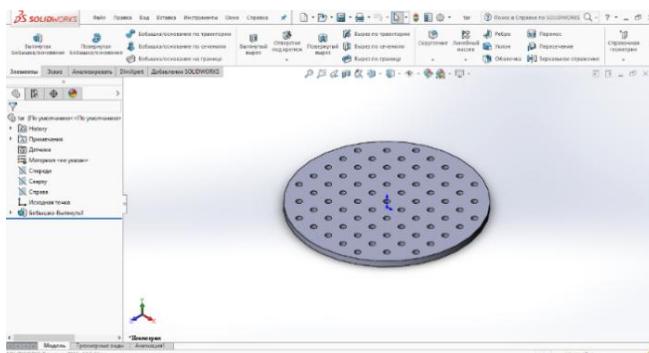


Рис. 1. Эскиз ситчатой тарелки провального типа

При создании эскиза внутри колонны был создан «ограниченный контур», из которого Ansys CFX выгрузил объём (рис.2).

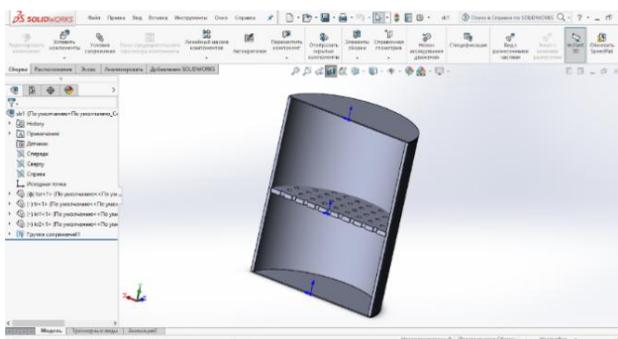


Рис. 2. Расчетная область

Далее был выполнен импорт геометрии по следующему алгоритму:

1. Импорт файла. Алгоритм: file → import external geometry file → generate.
2. Построение фигуры, с помощью которой будет выгружаться объём. Алгоритм: выбираем крайнюю грань → строим круг с помощью инструмента sketching → extrude (предварительно выставив operation: addfrozen, direction: reversed, length: указываем высоту рабочей части, которую выбрали при составлении сборки) → generate.
3. Выгрузка объёма. Алгоритм: выбираем сделанный нами эскиз → tools → enclosure → generate (предварительно выставив shape: userdefined и выбрав построенную фигуру) → далее у всех побочных элементов (в которых не будет происходить движение среды) выбираем «suppressedbody» [4].

На рис. 3 показана импортированная геометрия из CAD-пакета.

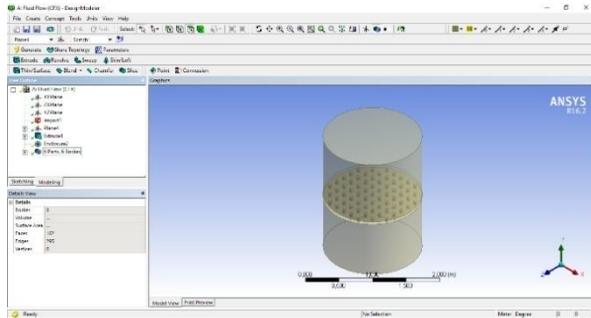


Рис. 3. Импортированная геометрия

После этого была создана рабочая сетка, которая представлена на рис. 4.

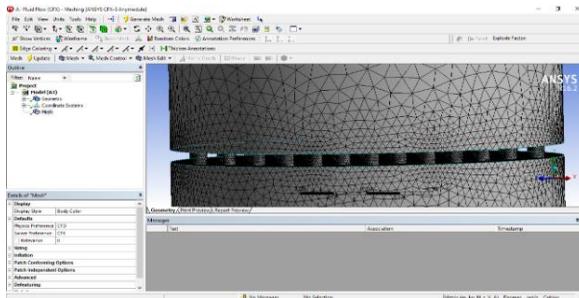


Рис. 4. Сгенерированная рабочая сетка

Далее были заданы граничные условия, аналогичные тем, которые были приняты для ручного расчета по следующему алгоритму:

1. Выбираем тип расчета: analysis type → option.
2. Выбираем среду и условия процесса: defaultdomain → basicsettings.

Для динамического режима указываем условия инициализации во вкладке defaultdomain → initialization.

3. Добавляем вход в рабочую область: defaultdomain → insert → boundary → создаем вкладку «inlet» → далее задаем место входа (location) и условия на входе (boundarydetails).

4. Добавляем выход из рабочей области: defaultdomain → insert → boundary → создаем вкладку «outlet» → далее задаем место выхода (location) и условия на выходе (boundarydetails).

На рис. 5 представлено графическое отображение входа и выхода в рабочую область.

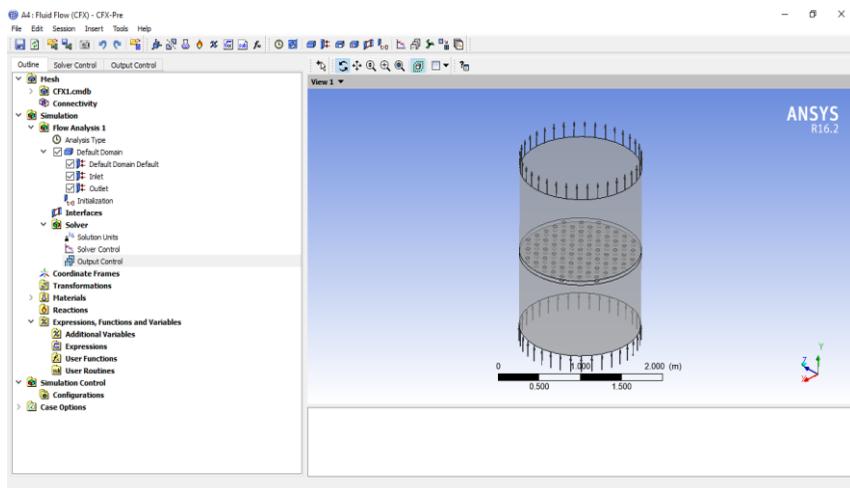


Рис. 5. Графическое отображение входа и выхода в рабочую область

На основании заданных исходных данных был выполнен расчет и построена траектория распределения частиц воздуха при прохождении через тарелку. На рис. 6 представлен отчет о расчете и показана визуализация распределения потока воздуха.

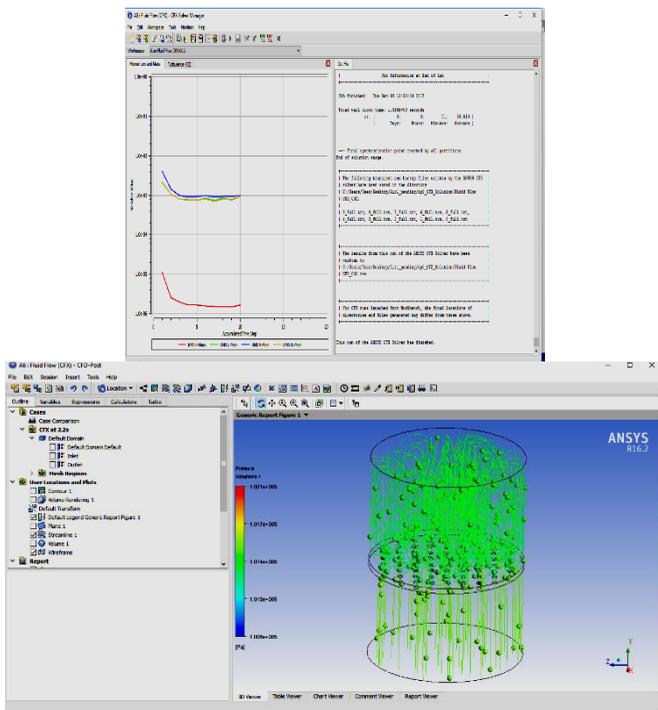


Рис. 6. Отчёт о расчёте и визуализация распределения потока воздуха

В табл. 1 приведены результаты расчета скорости в узком сечении с помощью ручного расчета и в Ansys CFX.

Таблица 1. Результаты расчета скорости в узком сечении

№	Расход, м ³ /с	Скорость в узком сечении, полученная с помощью ручного расчета, м/с	Скорость в узком сечении, полученная в Ansys CFX, м/с	Δ, %
1	0,831	1,022	0,918	10,17
2	1,850	2,092	1,859	11,13
3	2,492	3,067	2,809	8,4
4	4,152	5,111	4,712	7,8

Из табл. 1 по результатам расчета скорости воздуха в узком сечении на сухой тарелке видно, что расхождение значений, рассчитанных двумя методами, не превышает 12 %, что свидетельствует об адекватности использования формулы Вейсбаха для оценки гидравлического сопротивления и расчета скорости воздуха в узком сечении на сухой ситчатой тарелке провального типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оценка эффективности работы перекрестноточной насадочной колонны при фракционировании мазута с получением масляных дистиллятов / С.К. Чуракова, И.С. Елузов, В.П. Романов, К.Ф. Богатых, А.Б. Боков // Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-техн. достижения и передовой опыт. 1995. № 9. С. 13.
2. Чуракова С.К. Варианты интенсификации работы действующего массообменного оборудования в процессах нефтегазопереработки и нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-техн. достижения и передовой опыт. 2013. № 5. С. 48-53
3. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. Методы расчета и основы конструирования: учебник. М.: Химия, 1971. 296 с.
4. Рекомендации по улучшению сходимости и качеству сетки в Ansys CFX. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://cae-club.ru.ru/content/rekomendatsii-ro-kachestvu-setki-dlya-cfx> (дата обращения: 29.10.2017).

**СИНТЕЗ И ВЫДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ СЛОЖНЫХ
ЭФИРОВ ПЕНТАЭРИТРИТА И КАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ C₂-C₅**

В.В. Емельянов, Е.Л. Красных

Научный руководитель – Е.Л. Красных, д-р хим. наук

Самарский государственный технический университет

В работе рассмотрены вопросы синтеза и выделения сложных тетраэфиров пентаэритритов с карбоновыми кислотами C₂-C₅ различного строения. Показано, что тетраацетат пентаэритрита и тетраизобутират пентаэритрита являются кристаллическими веществами и могут быть очищены перекристаллизацией. Остальные эфиры могут быть очищены экстрактивным методом.

Ключевые слова: пентаэритрит, сложные эфиры, этерификация, кристаллизация, экстракция

**SYNTHESIS AND RECOVERY OF HIGH PURITY
PENTAERYTHRITOL ESTERS
OF CARBOXYLIC ACIDS C₂-C₅**

V.V. Emelianov, E.L. Krasnykh

Scientific Supervisor – E.L. Krasnykh, Doctor of Chemical Sciences

Samara State Technical University

The problems of synthesis and isolation of tetraesters of pentaerythritol with carboxylic acids of C₂-C₅ of various structures are considered in the work. It was shown that pentaerythritol tetraacetate and pentaerythritol tetraisobutyrate are crystalline substances and can be purified by recrystallization. The other esters can be purified by extractive methods.

Keywords: pentaerythritol, esters, esterification, crystallization, extraction

В отраслях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, в настоящее время, безусловно, отведено большое внимание к экологическому состоянию окружающей среды и, что естественно, к попыткам увеличения экономического эффекта. Экологический и экономические аспекты этих отраслей ведут к постоянным поискам наиболее

рентабельных решений, что делает любые разработки, дающих такие эффекты, перспективными и имеющими право на свое существование.

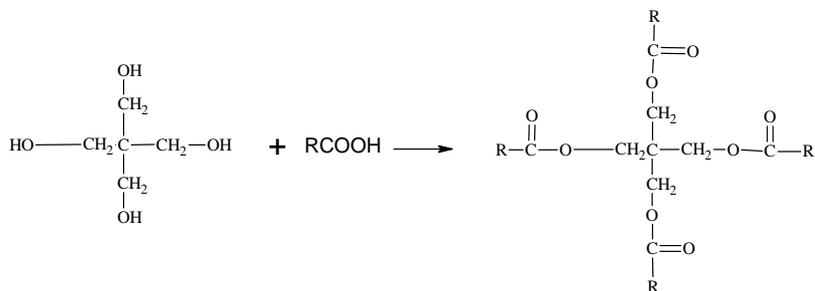
Одним из интересных направлений в этих отраслях является авиационное масло.

Основой синтетических масел могут служить сложные эфиры пентаэритрита, а также, они могут служить добавками к полиизобутиленам, могут служить сырьем для получения силиконовых смазок, используются, при получении некоторых полимеров [1-4].

Одним из главных преимуществ таких соединений можно назвать их экологическую безопасность. Также, наряду с этим, можно выделить высокую термоокислительную стабильность, высокие индексы вязкости и отсутствие (тотальное или практически полное) производства индивидуальных сложных эфиров пентаэритрита в нашей стране, что дает большие перспективы в плане экономических рисков [2].

Экспериментальная часть

В ходе работы, были получены следующие сложные эфиры пентаэритрита: тетраацетат пентаэритрита, тетрабутират пентаэритрита, тетраизобутират пентаэритрита, тетравалериат пентаэритрита, тетраизовалериат пентаэритрита. Синтезы проводились по следующей реакции:



Мольное соотношение пентаэритрит – карбоновая кислота во всех случаях составляло 1:8. Катализатор отсутствовал, так как самые распространенные катализаторы этерификации (ортофосфорная кислота, серная кислота) – разрушают пентаэритрит. Азеотропообразующий агент добавлялся только при синтезе тетраацетата (когда его концентрация достигла 70 %, для предотвращения выпадения пентаэритрита в осадок из реакционной массы).

Получение и очистка сложных эфиров пентаэритрита, имеющих твердое агрегатное состояние

Из всех, полученных сложных эфиров пентаэритрита, 2 из них находились в твердом агрегатном состоянии. Этими эфирами оказались тетраацетат пентаэритрита и тетраизобутират пентаэритрита.

Синтезы проводились при температурах кипения соответствующей кислоты (тетраизобутират пентаэритрита) или азеотропа (тетраацетат пентаэритрита). При достижении концентрации эфира свыше 90% (регистрация концентрации велась при помощи ГЖХ), из реакционной смеси с тетраацетатом, при помощи водоструйного насоса, отгоняется уксусная кислота и остатки азеотропа. Тетраизобутират, при достижении этой же концентрации, кристаллизуется сразу же в реакционной массе, что позволяет отделить изомасляную кислоту от продукта методом фильтрации.

Тetraацетат и тетраизобутират пентаэритрита были перекристаллизованы из метанола. Было выбрано соотношение спирт – сложный эфир (10-20 : 1) (мас.). Температура перекристаллизации -18 °С. Во избежание потерь продукта, применялся метод дробной перекристаллизации (с промежуточной отгонкой растворителя). Также можно варьировать соотношения спирт – сложный эфир и температуру, чтобы достичь желаемой концентрации тетразамещенного сложного эфира. Для уменьшения растворимости сложного эфира в спирте, возможно использование воды, в качестве добавки к раствору. Полученные эфиры были очищены до чистоты 99,9 % мас. (по данным ГЖХ). Выходы тетраацетата и тетраизобутирата пентаэритрита от теоретического составили 95 и 92 % соответственно.

Получение и очистка сложных эфиров пентаэритрита, имеющих жидкое агрегатное

Представителями этого типа эфиров оказались: тетрабутират, тетравалериат, тетраизовалериат пентаэритрита. Синтезы проводились при температурах кипения соответствующих кислот. Во избежание смолообразования синтезы проводили в атмосфере инертного газа.

При достижении концентрации в 90-95 % (по данным ГЖХ), из реакционных смесей под вакуумом (10-15 мм рт. ст.) отгонялась соответствующая кислота.

Обычно для очистки жидких веществ применяют метод ректификации. Однако полученные тетразамещенные сложные эфиры, имеют высокие температуры кипения, вследствие чего, при ректификации возможна деструкция продуктов.

Поэтому для очистки был применен другой метод - экстракция. В качестве экстрагента был выбран метанол. Соотношения спирт – сложный эфир варьируется в пределах 2-4:1 (мас.). Температуры варьируются в пределах: -15 °С – (-20 °С). Также возможно добавления воды, при отсутствии границы раздела фаз, для уменьшения растворяющей способности метанола, так как сложные эфиры пентаэритрита нерастворимы в воде. В итоге получается двухфазная система «жидкость-жидкость», где в качестве нижнего слоя – выступает сложноэфирный слой, а верхний

метанол с примесями и смолами. Для предотвращения потерь продукта, необходимо дробно отгонять метанол и повторять процесс экстракции, пока качество продукта не начнет ухудшаться. Чистота полученных эфиров составила более 99 % мас. Выход от теоретического: тетрабутират пентаэритрита – 88,8 % мас.; тетравалериат пентаэритрита – 87,6 % мас.; тетраизовалериат пентаэритрита – 78,2 % мас.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-08-00574 а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Properties of Polyester Fluids with Desirable Synthetic Lubricant Characteristics / George E. Bohner, John A. Krimmel, Josef J. Schmidt-Collerus, and Richard D. Stacy // Journal of chemical and engineering. 1962. Vol. 7, no. 4. P. 547-553.
2. *El-Magly I.A.* Aspects of the behavior of some pentaerythritol ester base synlubers for turbo-engines / I.A. El-Magly, H.K. Nagib , W.M. Mokhtar // Egyptian Journal of Petroleum. 2013. 22. P. 169-177.
3. Pat. 3478100 US / Gale. November 1969.
4. Pat. 4144181 US / Elliot. March 1979.

ИЗУЧЕНИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ СВАЛОЧНОГО ГАЗА НА CO₂ И CH₄ МЕТОДАМИ АБСОРБЦИИ И МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Ю.С. Капралова, Л.С. Григорьева

Научный руководитель – Л.С. Григорьева, PhD, доцент

Таллиннский технический университет, Вирумааский колледж

Рассмотрены абсорбционный и мембранный методы разделения свалочного газа на основные компоненты. Проведен сравнительный расчет оборудования для этих процессов. Осуществлен подбор современных полимерных мембран с целью получения метана 99 %-ной и углекислого газа 95 %-ной степени чистоты.

Ключевые слова: свалочный газ, абсорбция, мембранная технология, биогаз, метан, углекислый газ.

STUDY OF ABSORPTION AND MEMBRANE METHODS FOR CO₂ AND CH₄ SEPARATION FROM LANDFILL GAS

J.S. Kapralova, L.S. Grigorieva

Scientific Supervisor – L.S. Grigorieva, PhD, Associate Professor

Tallinn University of Technology, Virumaa College

Absorption and membrane methods of separation of landfill gas into main components are considered. A comparative calculation of the equipment for these processes was carried out. The selection of modern polymer membranes for the purpose of obtaining methane 99 % and carbon dioxide 95 % purity.

Keywords: landfill gas, absorption, membrane technology, biogas, methane, carbon dioxide.

В настоящее время во всем мире строят предприятия, перерабатывающие твердые бытовые отходы. Они оборудованы специальными хранилищами для правильного хранения отходов с целью получения из них биогаза. Как правило, используют два вида переработки: сжигание и разделение на основные компоненты.

Сжигание отходов требует дорогостоящих систем очистки. Поэтому наибольшее распространение получило полигонное захоронение твердых бытовых отходов (ТБО). Достоинства захоронения – простота, сравнительно малые капитальные и эксплуатационные затраты. Директивы ЕС устанавливают требования по сбору и утилизации свалочного газа. Цель – минимизировать вредные воздействия на окружающую среду, здоровье человека и снизить выбросы «парниковых» газов CO_2 и CH_4 .

Модернизированный биогаз – реальная альтернатива обычным автомобильным топливам, таким как бензин или дизельное топливо. Это одно из немногих практически доступных биотоплив, кроме чистого растительного масла или биодизеля.

В работе рассмотрены методы разделения свалочного газа на основные компоненты CO_2 и CH_4 . Макрокомпонентами свалочного газа (СГ) являются метан (CH_4) и диоксид углерода (CO_2). Их соотношение может меняться от 55-80 до 30-50 % об. соответственно. В малых концентрациях присутствуют азот (N_2), кислород (O_2), водород (H_2). В состав СГ входят десятки микропримесей различных органических соединений. Изучены возможности получения метана высокой степени чистоты с целью дальнейшего его использования в качестве газового моторного топлива. Проведены необходимые расчеты для сравнения двух, наиболее используемых на данный момент, методов разделения смеси CO_2 и CH_4 : абсорбции CO_2 водой и мембранной технологии. Определены параметры абсорбционной колонны и количество требуемого абсорбента. В мембранном методе проведен расчет площади и количества модулей мембран различных фирм-производителей [1].

Для практического использования СГ его необходимо подвергнуть очистке от вредных примесей, а затем провести разделение на основные компоненты высокой степени чистоты: метан и углекислый газ. В этом случае ценность СГ как энерготехнологического сырья значительно повышается.

На разделение поступает $146 \text{ м}^3/\text{ч}$ газовой смеси. Это производительность одного из полигонов ТБО Эстонии. Средняя концентрация метана в исходной смеси 60 % об., углекислого газа 40 % об. Другими компонентами СГ (H_2S , N_2 , H_2) при расчетах пренебрегаем, поскольку их содержание незначительно (меньше 1 % об.). Свалочный газ на выходе из газгольдера проходит систему очистки от этих примесей.

Одним из способов разделения смеси CO_2 и CH_4 , рассмотренных в работе, является абсорбция CO_2 водой. Условия процесса: давление 0,5 МПа, температура 20 °С. Цель – получение газового топлива, содержащего 98 % об. метана. Абсорбционный метод очистки основан на разнице в растворимости компонентов разделяемой газовой смеси в абсорбенте. Этот процесс является самым распространенным при разделении биогазовой смеси. Биогаз, очищенный от примесей, сжимается и подается в

нижнюю часть абсорбционной колонны, заполненной насадкой. Во время промывки биогаза поглощаются углекислый газ и сероводород. Начальная концентрация CO_2 в воде 15 мг/л. Степень извлечения углекислого газа 95 %. Метан частично растворим в воде под давлением. Поэтому часть метана вымывается водой. Выделяющийся газ, обогащенный метаном, поступает на вход компрессора.

Расчет процесса абсорбции показал, что при расходе свалочного газа 146 м³/ч в качестве абсорбента необходимо использовать 602 кмоль/ч воды. Для осуществления данной технологии требуется колонна диаметром 40 см и высотой насадочной части 11,5 м или две колонны высотой насадочной части 6 м. В качестве насадки использованы кольца Рашига 50x50x5 мм. Расчетная степень чистоты метана при этом составляет 98 % об. Минусом данной технологии является потребность в дополнительном оборудовании для выделения поглощенного водой углекислого газа [2, 3].

В качестве альтернативного метода разделения смеси CO_2 и CH_4 предложена мембранная технология, которая является одним из самых современных методов разделения газовых смесей. Метод основан на различии в проницаемости разделяемых компонентов сквозь мембрану. В сравнении с традиционными методами: абсорбцией и адсорбцией, мембранное газоразделение позволяет эффективно решать задачи очистки газов малого объема с высокой концентрацией диоксида углерода. Преимуществами мембранного метода являются: простота, экономичность, надежность, легкость масштабирования, а также отсутствие стадии регенерации по сравнению с адсорбцией и абсорбцией [4, 5]. В работе рассмотрены мембраны нескольких фирм-производителей, а также материалы, из которых они изготовлены: Matrimid, Kapton, P84, поливинилацетат, полиуретан, полиимид, поликарбонат, фторанилиновый сополимер. Проведен сравнительный расчет мембранных модульных систем при различных условиях разделения смеси CO_2 и CH_4 . Цель - получение газового топлива, содержащего 99 % об. метана.

Расчет процесса мембранного газоразделения показал, что для получения CH_4 99 % -ой степени чистоты требуются три стадии очистки, 6 мембранных модулей. На первой стадии можно использовать мембрану из поливинилацетата и полиуретана с селективностью 48, на второй - комбинированную мембрану Matrimid и Kapton с селективностью 85, для доочистки ретанта - мембрану из полиимидов с селективностью 28. Мембранная технология предпочтительнее не только в плане достижения высокой степени извлечения требуемого компонента, но и в простоте конструкции оборудования. Срок эксплуатации мембран до 10 лет. Кроме того, мембраны не требуют дополнительной очистки и регенерации по сравнению с абсорбционным процессом.

Потенциальные возможности использования сжиженного метана в качестве топлива для различных транспортных средств очень велики. Главными его параметрами являются высокие теплота сгорания и метановое число. Наряду с метаном, с помощью мембранной технологии можно получить углекислый газ 95 %-ной степени чистоты. Его использование актуально в различных отраслях промышленности: химической, фармацевтической, пищевой, целлюлозно-бумажной, а также в медицине, металлургии, электронике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baker W.* Natural gas processing with membranes / W. Baker, K. Lokhandwala // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2008.
2. *Дытнерский Ю.И.* Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 2008. 343 с.
3. *Семенова Т.А.* Очистка технологических газов / Т.А. Семенова, И.Л. Лейтес. М.: Химия, 1976.
4. *Mulder M.* Basic Principles of Membrane Technology. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.
5. *Тверской В.А.* Мембранные процессы разделения. Полимерные мембраны. М.: 2008. С. 59.

УДАЛЕНИЕ АММОНИЙНОГО АЗОТА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ РЕАГЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Ю.А. Смирнова, Л.С. Григорьева

Научный руководитель – Л.С. Григорьева, PhD, доцент

Таллинский технический университет, Вирумааский колледж

Рассмотрены способы очистки сточных вод сланцеперерабатывающего производства от аммонийного азота. Приведены условия процесса удаления ионов аммония, выбраны необходимые реагенты. Данный способ может быть использован для очистки промышленных вод с высоким содержанием ионов аммония 0,5–2,0 г/л.

Ключевые слова: аммонийный азот, сточная вода, сланцеперерабатывающее производство, осаждение.

REMOVAL OF AMMONIA NITROGEN FROM SEWAGE WATER BY PRECIPITATION METHOD

J.A. Smirnova, L.S. Grigorieva

Scientific Supervisor – L.S. Grigorieva, PhD, Associate Professor

Tallinn University of Technology, Virumaa College

Methods of sewage water treatment from ammonia nitrogen from oil shale processing plants are investigated. Conditions for carrying out the process of removal of ammonia ions are given, the necessary reagents are chosen. This method is suitable for use at sufficiently high concentrations of ammonia ions 0.5-2.0 g / l in industrial waters.

Keywords: ammonia nitrogen, sewage water, oil shale processing industry, precipitation.

Основу промышленности северо-востока Эстонии составляет сланцевая энергетика. В этом регионе сосредоточены предприятия по добыче и переработке сланца. Основным и наиболее крупным предприятием переработки сланца в Эстонии является концерн Viru Keemia Grupp. Дочернее предприятие концерна VKG Oil AS производит сланцевую смолу и ряд сланцевых продуктов, таких как битум, кокс, фенолы, алкилрезорцины и прочие продукты тонкой химии. Переработка сланца осуществляется по двум технологиям: Kiviter (на газогенераторных станциях) и Petroter (установках с твердым теплоносителем).

При получении сланцевого масла образуются сточные воды с повышенным количеством аммонийного азота. Азот относится к биогенным элементам. Значительное содержание азотсодержащих соединений в сточных водах является причиной быстрого роста биологической растительности водоемов. По этой причине сточные воды предприятия до передачи их на городскую станцию биологической очистки, подвергаются предварительному удалению избыточного количества ионов аммония. Городские очистные сооружения принимают сточные воды с концентрацией аммонийного азота не более 550 мг/л. Содержание аммонийных соединений в образующейся воде, в среднем, составляет 1200 мг/л.

Для удаления аммонийного азота из сточных вод существуют различные биологические и физико-химические методы очистки. Основу биологической очистки составляют методы анаэробного и/или аэробного окисления. К химическим и физико-химическим методам можно отнести окисление, реагентное осаждение, ионный обмен, сорбцию, микроволновое облучение и фильтрационное разделение [1-4].

Окислительные методы очистки используют тогда, когда требуется обезвредить промышленные сточные воды, содержащие токсичные примеси, такие как фенолы, цианиды, крезолы, а также соли аммония, сероводород. Окисление сточных вод с помощью различных химических реагентов является одним из наиболее широко используемых методов. При этом очистке можно подвергать воды, содержащие аммонийный азот в диапазоне концентраций от 0,05...2,65 г/л.

В настоящее время все чаще можно встретить в качестве рекомендуемой технологии очистки и обессоливания воды метод обратного осмоса. Данный процесс полностью или частично решает проблему водоподготовки, а также позволяет очищать воду с содержанием аммонийного азота от 1 до 2 мг/л. Одним из недостатков данного метода является его сложное технологическое оформление. В промышленном масштабе сорбционное извлечение азотсодержащих соединений из сточных вод не используют.

Очистку сточных вод от ионов аммония в промышленности чаще всего осуществляют методом отдувки водяным паром. Данный процесс можно проводить при показателях $pH > 11$, достигаемых путем добавления к воде гидроксида натрия. В результате этого происходит химическое превращение ионов аммония в аммиак, который затем удаляют в отдувочной колонне. Однако, несмотря на относительную простоту и доступность, данный способ очистки сопряжен с некоторыми проблемами. Во-первых, отдувка связана с подщелачиванием вод, что влечет за собой дальнейшую их нейтрализацию. Во-вторых, при понижении температуры увеличивается растворимость аммиака в воде. В результате этого снижается эффективность его удаления в зимнее время. В-третьих, нитратный азот не поддается отдувке.

В качестве альтернативы в работе рассмотрен метод реагентного осаждения ионов аммония [5]. Осадительными реагентами выбраны хлорид магния и гидрофосфат натрия. Данный способ очистки является перспективным в силу того, что его можно использовать при высоких концентрациях ионов аммония (0,5–2,0 г/л) в сточных водах. Максимальное удаление ионов аммония достигается при $\text{pH} = 8,5\text{--}10,0$. В результате осаждения образуется магний-аммоний фосфат (МАФ).

В результате проведенных экспериментов по очистке сточной воды от ионов аммония производства Petroter получены следующие результаты:

- при мольном соотношении ионов NH_4^+ : Mg^{2+} : $\text{HPO}_4^{2-} = 1:1:1$ содержание аммонийного азота в воде снижается от 1200 мг/л до 320–430 мг/л, степень очистки составляет порядка 70 %;

- при pH сточной воды 9–10 степень очистки возрастает до 74 %, однако при $\text{pH} > 12$ она значительно уменьшается.

Уровень полученных показателей позволяет отправлять очищенную сточную воду на городские очистные сооружения.

Изученный способ извлечения ионов аммония из сточных вод сланцеперерабатывающих предприятий не требует строительства новых установок, технологически прост. Реагенты, используемые для очистки сточной воды, не являются токсичными для человека и окружающей среды. Стоимость их значительно ниже по сравнению с реагентами для хлорирования, озонирования, ионного обмена. Образовавшееся в результате осаждения новое вещество магний-аммоний фосфат хорошо поддается очистке как от органических, так и от неорганических примесей. МАФ содержит в своем составе три питательных элемента – азот, фосфор, магний и может быть использовано как комплексное удобрение пролонгированного действия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wastewater treatment in oil shale chemical industry / I. Kamenev, R. Munter, L. Pikkov, L. Kekisheva // *Oil Shale*. 2003. Vol. 20, No. 4. P 443–457.
2. Смирнова Н.Н. Физико-химические методы удаления из сточных вод свободного аммония, аммонийсодержащих солей и органических комплексов / Н.Н. Смирнова, Т.С. Зенёва // *Вода: химия и экология*. 2014. № 7. С. 36–43.
3. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И Шмидт. Л.: Химия, 1977. 464 с.
4. Investigation of ammonia removal from polluted waters by Clinoptilolite zeolite / A.R. Rahmani, A.H. Mahvi, A.R. Mesdaghinia, S. Nasser // *Int J. Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 1, № 2. P. 125–133.
5. Лобанов С.А. Технология выделения и утилизации аммонийного азота из сточных вод химических предприятий: дис. ...канд. хим. наук. Пермь, 2007.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА БЕСФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА И АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

Т.М. Яшичева, Л.С. Григорьева

Научный руководитель – Л.С. Григорьева, PhD, доцент

Таллиннский технический университет, Вирумааский колледж

Синтезированы твердые резорцин(алкилрезорцин)-дициклопентадиен-стирольные смолы. Рассмотрена возможность замены дорогостоящего резорцина на 5-метилрезорцин и фракцию HONEYOL 80, содержащую суммарные сланцевые алкилрезорцины.

Ключевые слова: смолы, резорцин, бесформальдегидные смолы, синтез, 5-метилрезорцин, фракция HONEYOL 80, стирол, дициклопентадиен, алкилрезорцины.

INVESTIGATION OF FORMALDEHYDE-FREE RESINS SYNTHESIS POSSIBILITY ON THE BASIS OF RESORCINOL AND ALKYLRESORCINOLS

T.M. Jasitseva, L.S. Grigorieva

Scientific Supervisor – L.S. Grigorieva, PhD, Associate Professor

Tallinn University of Technology, Virumaa College

The solid resorcinol(alkylresorcinol)-dicyclopentadiene- styrene resins have been synthesized. Was taken into consideration possibility to replace expensive resorcinol by 5-methylresorcinol and fraction HONEYOL 80, containing total oil-shale alkyl-resorcinols.

Keywords: resins, resorcinol, formaldehyde-free, synthesis, 5-methylresorcinol, fraction HONEYOL 80, styrene, dicyclopentadiene, alkyl-resorcinols.

Резорцино-формальдегидные смолы используют в шинной и РТИ промышленности при приготовлении клеев горячего и холодного отверждения, герметиков для пропитки шинного корда. Приоритетными становятся экологически безопасные технологии получения и обработки полимеров. Смолы, синтезированные путем конденсации резорцина с

формальдегидом, отличаются повышенным содержанием летучих веществ, гигроскопичны, нестабильны, имеют ограниченный срок хранения.

Прогрессивным направлением является получение бесформальдегидных смол. Известны способы их синтеза взаимодействием резорцина с дициклопентадиеном, затем - с олефиновым соединением, например, стиролом. Достоинствами данных смол являются: хорошая совместимость с бутадиен-стирольными каучуками, увеличенный срок хранения, повышенная гибкость. Важно отметить, что синтез проводят при температурах ниже 180-190 °С. Процесс осуществляют в отсутствие растворителей и формальдегида, устраняя последующую обработку опасных растворителей и дистиллятов [1, 2].

Целью исследовательской работы являлось изучение возможности получения бесформальдегидной резорцин (алкилрезорцин)-дициклопентадиен-стирольной смолы с использованием как дорогостоящего резорцина, так и 5-метилрезорцина, а также фракции HONEYOL 80.

Исследования проведены в химической лаборатории Вирумааского Колледжа ТТУ. Синтезированы твердые резорцин (алкилрезорцин)-дициклопентадиен-стирольные смолы с различным мольным соотношением исходных компонентов. Смолы проанализированы по основным физико-химическим показателям. Путем определения йодного числа выявлено отсутствие в смолах непредельных углеводородов. Показано, что синтезированные смолы не нуждаются в последующей вакуумной отгонке непрореагировавших веществ.

Проведен количественный и качественный анализ состава смол методом ТСХ. Определена конверсия резорцина и алкилрезорцинов. Во всех смолах отмечено низкое содержание свободного резорцина (алкилрезорцинов) [3].

Для получения резорцин(алкилрезорцин)-дициклопентадиен-стирольной смолы использованы следующие сырье и вспомогательные материалы: резорцин R (99,9 % мас.), 5-метилрезорцин 5-MR (99,9 % мас.), фракция сланцевых фенолов HONEYOL 80 (VKG Oil AS), *n*-толуолсульфокислота (*n*-ТСК), дициклопентадиен DCPD (93 % мас.), стирол S (99 % мас.), раствор гидроксида натрия NaOH (40 % мас.). Синтез проводили следующим образом: в четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали резорцин (5-метилрезорцин, HONEYOL 80) и нагревали до полного его расплавления, затем – первую порцию кислотного катализатора *n*-ТСК. Далее к реакционной массе с помощью капельной воронки приливали расчетное количество DCPD. Через 60 минут перемешивания вносили вторую порцию *n*-ТСК и медленно, по каплям, добавляли стирол. По окончании реакции

для нейтрализации катализатора *n*-ТСК вводили 40 %-ный раствор NaOH. Смесь подвергали вакуумной дистилляции (7-17 мм рт. ст.).

В результате исследований выявлено, что смолы, синтезированные при мольном соотношении: R : DCPD : S = 1 : 0,4 : 1 имеют низкие температуры размягчения. При одновременном увеличении количества DCPD от 0,4 до 0,5 моль и уменьшении количества стирола, от 1,0 до 0,7 моль можно повысить температуру размягчения смолы на 10 °С. Таким образом, получение продукта с желаемым показателем температуры размягчения возможно при варьировании мольных соотношений компонентов.

Введение 5-метилрезорцина в рецептуру вместо чистого резорцина не приводит к уменьшению температуры размягчения смолы. Полная замена резорцина на фракцию сланцевых фенолов HONEYOL 80 снижает температуру размягчения. Это можно объяснить наличием во фракции HONEYOL 80 фенольных соединений с длинноцепными и циклическими боковыми группами, а также повышенным содержанием в ней пиридиновых оснований. Частичная замена резорцина на 5-метилрезорцин или фракцию HONEYOL 80 (70/30 или 50/50) позволяет получить продукт с хорошим показателем температуры размягчения и пониженной летучестью.

Синтезированные смолы обладают невысокой зольностью от 0,04 до 0,39 % мас. Уменьшение зольности повышает стойкость полимерных смол к старению и их адгезию [4]. Полученные в работе результаты открывают возможность производства бесформальдегидных смол на основе резорцинового сырья с улучшенными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 6472457 US. Nonformaldehyde, nonfumingresorcinolic resins and methods of making and using the same / *R.B. Durairaj, JR A Peterson*. 29.10.2002.
2. *Durairaj R*. Resorcinol. Chemistry, Technology and Applications. USA: Indspec Chemical Corporation, 2005. 748 p.
3. *Yurkevichyute A.S*. Synthesis of Solid Resorcinol-Formaldehyde Resin Modified with Styrene with the Use of Shale Phenol' Fraction with a Boiling Temperature Higher Than 270°C / *A.S. Yurkevichyute, L.S. Grigorieva, V.V. Vasiljev* // Solid Fuel Chemistry. 2016. Vol. 50, No.1, pp. 64-68
4. *Павлов Н.Н*. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982. С.74.

БЕЛЫЕ ОБОЛОЧКОВЫЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

И.Г. Кольцов, А.А. Ильин, Е.А. Индейкин

Научные руководители – А.А. Ильин, профессор;
Е.А. Индейкин, профессор

Ярославский государственный технический университет

Проведены синтезы белых оболочковых пигментов, представляющих собой диоксид кремния (ядро) и диоксид титана (оболочка). Показано, что синтезированные оболочковые пигменты могут быть использованы для получения фасадных и строительных красок.

***Ключевые слова:** природный диоксид кремния, оболочковый пигмент, диоксид титана, pH водной вытяжки.*

WHITE SHELL PIGMENTS BASED ON SILICON DIOXIDE

I.G. Koltsov, A.A. Ilin, E.A. Indeikin

Scientific supervisors – A.A. Ilin, Professor; E.A. Indeikin, Professor

Yaroslavl State Technical University

White core-shell pigments, are the particles with the core of silicon dioxide and shell of titanium dioxide. It is shown that the core-shell pigments can be used for facade and architecture paints.

***Keywords:** core-shell pigments, silicon dioxide, titanium dioxide, pH water extract.*

Согласно последним данным [1], рынок белых пигментов, в том числе диоксида титана, более чем на 60 % занят зарубежными производителями. Широкое применение диоксида титана в лакокрасочной промышленности сдерживается в настоящее время высоким курсом доллара. Отечественной промышленности необходимы белые пигменты, которые бы выполняли свою функциональную роль в лакокрасочных материалах и имели относительно низкую стоимость. Таким условиям удовлетворяют ядерные пигменты, представляющие собой оболочковые пигменты, состоящие из ядра (дешевого наполнителя) и оболочки с пигментными свойствами [2]. Актуальной задачей является разработка таких пигментов.

В качестве дешевого ядра белых оболочковых пигментов может выступать природный диоксид кремния, представляющий собой продукты пиролиза рисовой шелухи; в качестве оболочки – диоксид титана.

Цель работы - получение и изучение свойств белых оболочковых пигментов на основе природного диоксида кремния (ядро) и диоксида титана (оболочка).

В настоящей работе в основе получения белых оболочковых пигментов был положен хлоридный способ (на основе тетрахлорида титана) синтеза диоксида титана, хорошо описанный в литературе [2]. Новизна заключалась в том, что синтез проводили в присутствии частиц диоксида кремния.

Учитывая, что природный диоксид кремния представляет собой сыпучий иглообразный материал со средним размером частиц 1-2 мм и поверхностью обогащенной кислотными центрами ($pH=6,0-6,5$), требовалась его предварительная обработка, которая заключалась в измельчении частиц и изменении кислотно-основных свойств поверхности.

Для получения дисперсионного (порошкообразного) материала, природный диоксид кремния предварительно обрабатывали в струйном реакторе при давлении воздуха перед соплом 0,8 МПа [3]. В результате воздействия ударных волн несущего воздуха происходило многократное соударение частиц диоксида кремния, как между собой, так и о стенки реактора.

Для того чтобы последующий синтез пигментных оболочек проходил в порах и на поверхности частиц диоксида кремния, а не в объеме, диоксид кремния обрабатывали перенасыщенным раствором гидроксида кальция в погружном дисольвере и бисерном диспергаторе и сушили.

Готовый к применению в качестве ядер оболочковых пигментов модифицированный диоксид кремния имел средний размер частиц 1-5 мкм и pH водной вытяжки 7,5-8,0.

Варьирование соотношения тетрахлорида титана : диоксид кремния позволило выявить возможность получения оболочковых пигментов и поварьировать толщину пигментного слоя на поверхности частиц диоксида кремния.

На рис. 1 приведены спектры отражения синтезированного диоксида титана, модифицированного диоксида кремния и оболочковых пигментов с различным содержанием TiO_2 .

Как видим, постепенное увеличение содержания диоксида титана в оболочковых пигментах приводит к повышению спектра отражения, а наличие диоксида кремния выравнивает спектр, снижая поглощение света в коротковолновой области спектра, присущее рутильной модификации диоксида титана.

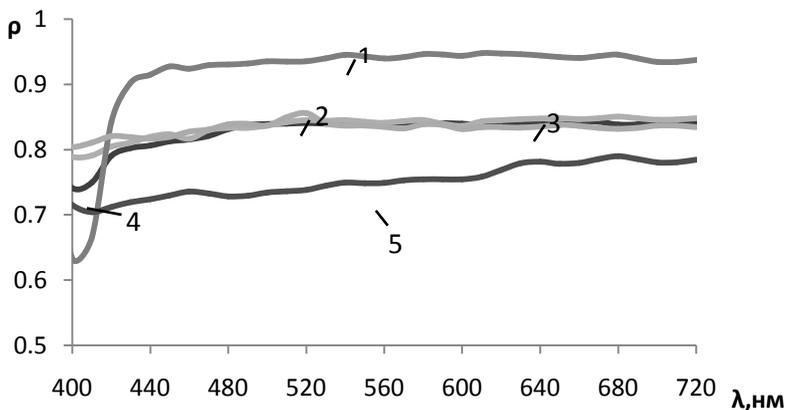


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения от длины волны для синтезированных образцов пигментов:
 1 - диоксид титана, 2 - образец с содержанием TiO_2 80 % мас.,
 3 - образец с содержанием TiO_2 50 % мас.,
 4 - образец с содержанием TiO_2 20,6 % мас., 5 - диоксид кремния

Заключение

Таким образом, синтезированные оболочковые пигменты на основе диоксида кремния (ядро) и диоксида титана (оболочка) могут быть рекомендованы к использованию для получения фасадных и строительных красок. Пониженная укрывистость синтезированных оболочковых пигментов компенсируется высоким наполнением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андруцкая О.М. Тенденции рынка промышленных лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. № 11. С. 9-13.
2. Ермилов П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: Учеб. пособие для вузов / П.И. Ермилов, Е. А. Индейкин, И.А. Толмачев. Л.: Химия, 1987. 104 с.
3. Пат. 2424264 РФ, С 09 С 1/00, В 01 D 29/00. Способ поверхностной обработки субмикронных частиц. Опубл. 01.12.2009.

ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ ПИГМЕНТЫ ИОНООБМЕННОГО ДЕЙСТВИЯ

А.А. Чанаева, Е.А. Индейкин

Научный руководитель – Е.А. Индейкин, профессор

Ярославский государственный технический университет

Проведены сравнительные исследования ряда способов получения противокоррозионных пигментов ионообменного действия с использованием в качестве сырья биогенного диоксида кремния. Изучены противокоррозионные и другие технические свойства синтезированных пигментов.

Ключевые слова: биогенный диоксид кремния, противокоррозионные пигменты, pH водной вытяжки, маслосмкость, водорастворимые соли, электрохимический импеданс.

ANTICORROSIVE ION-EXCHANGE ACTION PIGMENTS

A.A. Chanaeva, E.A. Indeikin

Scientific Supervisor – E.A. Indeikin, Professor

Yaroslavl State Technical University

Comparative researches of a number of ways of receiving anticorrosive pigments of ion-exchange action with use as raw materials of biogenic dioxide of silicon are conducted. Anticorrosive and other technical properties of the synthesized pigments are studied.

Keywords: biogenic Silicon Dioxide, anticorrosive pigments, pH water extract, oil absorption, water soluble salt, electrochemical impedance.

Актуальной задачей является разработка противокоррозионных пигментов, обладающих низкой токсичностью и при этом низкой стоимостью. Одним из доступных видов сырья для синтеза неорганических пигментов является продукт переработки риса, содержащий до 99 % биогенного диоксида кремния. Так как отходы переработки риса являются дешевыми и доступными, то их использование целесообразно для получения противокоррозионных пигментов.

Противокоррозионные пигменты относят к группе пигментов, понижающие интенсивность коррозионного процесса на границе покрытие

- металлическая подложка как сами по себе, так и за счет уменьшения диффузии коррозионных агентов (воды, кислорода, и других коррозионно-активных газов) из окружающей среды к подложке [1].

Цель работы - получение противокоррозионных пигментов из биогенного диоксида кремния, связанного с ионами кальция и изучение свойств этих пигментов.

Исходя из того, что противокоррозионные пигменты, как и большинство пигментов «работают», прежде всего, поверхностью, а состав объема частиц, практически, не проявляет эффективности, целесообразно применять функциональные пигменты типа core –shell.

Одним из вариантов таких пигментов являются частицы диоксида кремния с оболочкой из силиката кальция. Для установления необходимого количества соединений кальция в оболочке было проведено адсорбционное потенциометрическое гетерогенное титрование дисперсии гидроксида кальция.

На основании кривой титрования установлена адсорбционная емкость биогенного кремнезема по отношению к ионам Ca^{2+} (рис. 1).

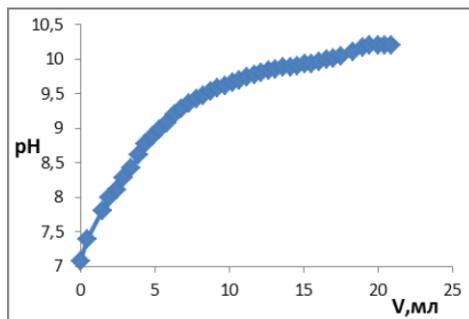


Рис. 1. Кривая титрования диоксида кремния раствором гидроксида кальция

Исходя из потенциометрического титрования, было вычислено необходимое количество кальция для перекрывания частиц биогенного диоксида кремния.

Пигменты получены механохимическим синтезом в результате обработки исходных суспензий в диссольтвере (образец 1 в табл. 1). Образец 2 получен с последующей обработкой реакционной массы в бисерном диспергаторе, образец 3 - с предварительной обработкой пиролизата рисовой шелухи в струйном реакторе.

Некоторые технические свойства полученных пигментов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства пигментов

Образец	pH водной вытяжки	Содержание водорастворимых солей, %	Маслоемкость, г/100 г	Содержание Ca^{2+} в пигменте, %
1	8,19 ±0,01	1,16	56,25	7,07
2	7,69 ±0,01	1,20	54,07	6,92
3	7,71 ±0,01	1,16	54,77	6,99

Из приведённых данных видно, что способ обработки реакционной массы мало влияет на приведенные свойства. Меньшие значения pH водной суспензии образцов 2 и 3, свидетельствуют, что при обработке реакционной массы в бисерном диспергаторе происходит более полное связывание ионов кальция поверхностью диоксида кремния. Равновесная концентрация ионов кальция в растворе убывает на $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. pCa^{2+} меняется с 6,19 до 6,6.

Для оценки защитного действия покрытия были приготовлены лакокрасочные материалы на основе водоразбавляемого эпоксидного олигомера, наполненные диоксидом титана и с добавкой исследуемых противокоррозионных пигментов. Материалы нанесены на стальные подложки. Защитное действие покрытий оценено спектроскопией электрохимического импеданса. Метод электрохимического импеданса относится к быстрому способу определения противокоррозионных свойств и при этом неразрушающему анодное покрытие [2]. Из рис. 2 видно, что покрытия, содержащие полученные нами пигменты, через шестнадцать суток экспозиции в 3 % растворе хлорида натрия имеют более высокие значения электрохимического импеданса, нежели покрытие, наполненное только диоксидом титана. Это свидетельствует об эффективности синтезированных нами противокоррозионных пигментов.

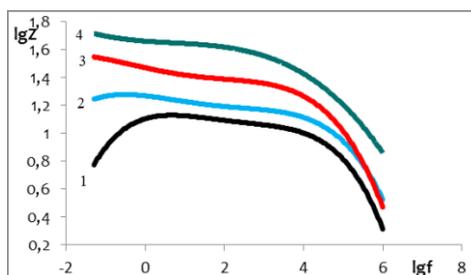


Рис. 2. Спектры электрохимического импеданса покрытий, сформированных из водного эпоксидного олигомера, через 16 сут.:
 1 – покрытие, наполненное диоксидом титана; 2 – покрытие, наполненное пигментом № 2; 3 – покрытие, наполненное пигментом № 3;
 4 – покрытие, наполненное пигментом № 1

Заключение

1. Установлено соотношение биогенного диоксида кремния исходного и подвергнутого струйной обработке, и раствора гидроксида кальция, исходя из условий проведения процесса в диссольвере и погружном бисерном диспергаторе.

2. Показано, что обработка реакционной массы в бисерном диспергаторе приводит к более полному связыванию ионов кальция поверхностью частиц оксида кремния.

3. Спектроскопией электрохимического импеданса установлено, что покрытия, наполненные противокоррозионными пигментами, работающими по принципу ионного обмена и синтезированные с использованием в качестве сырья биогенного диоксида кремния, повышают защитные свойства покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ермилов П.И.* Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: учеб. пособие для вузов / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. Л.: Химия, 1987. 104 с.
2. ASTM B 457–67. Standard Test Method for Measurement of Impedance of Anodic Coatings on Aluminum. USA, 2003. 1 p.

СОВМЕЩЕННЫЕ ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАНИЛИН

А.С. Воронцова, В.Г. Курбатов

Научный руководитель – В.Г. Курбатов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Получены совмещенные водные дисперсии полианилина (ПАНи). Показано, влияние стабилизирующей системы на устойчивость совмещенных водных дисперсий. Показано, что использование в качестве стабилизирующей системы смеси полимерного и низкомолекулярного поверхностно-активных веществ (ПАВ) приводит к получению продуктов с низкой устойчивостью. Устойчивости совмещенных водных дисперсий удастся добиться только при использовании в качестве стабилизатора частиц ПАНи смеси высокомолекулярных ПАВ.

Ключевые слова: Полианилин, водные дисперсии полимеров, поверхностно-активные вещества, устойчивость, коллоидно-химические свойства

COMBINED AQUEOUS DISPERSION OF A POLYMER CONTAINING POLYANILINE

A.S. Vorontsova, V.G. Kurbatov

Scientific Supervisor – V.G. Kurbatov, Candidate of Chemical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The combined aqueous dispersions of polyaniline (PANi) were obtained. It is shown the influence on the stability of the stabilizing system combined aqueous dispersions. It is shown that the use of a mixture of polymeric and low molecular weight surfactants as a stabilizing system leads to the production of products with low stability. The stability of combined aqueous dispersions can be achieved only when a mixture of high molecular weight surfactants is used as a stabilizer for PANi particles.

Keywords: Polyaniline, water dispersion of polymers, surfactant, stability, colloid-chemical properties.

В настоящее время наблюдается неуклонный рост интереса к разработке новых материалов на основе электропроводящих полимеров [1]. Однако широкому распространению композиционных материалов на основе электропроводящих полимеров и в частности ПАНи препятствует

ряд проблем. Возможность получения устойчивых водных дисперсий ПАНИ, позволяет получать совмещенные с акриловыми сополимерами композиции, способные к пленкообразованию [2, 3]. Совмещение водных дисперсий акриловых сополимеров и ПАНИ будет оказывать существенное влияние на свойства формируемых из таких композиций покрытий. Исследование свойств совмещенных дисперсий акриловых сополимеров и ПАНИ является актуальным.

Введение дисперсии допированного и недопированного ПАНИ приводит к увеличению среднего размера частиц. Увеличение содержания ПАНИ в совмещенных водных дисперсиях приводит к снижению их вязкости, что обусловлено разбавлением системы, вследствие низкого содержания нелетучих веществ в водных дисперсиях ПАНИ.

Твердость покрытий на основе совмещенных дисперсий увеличивается только при использовании недопированного ПАНИ, что может быть обусловлено возникновением физической сетки водородных связей. Это в свою очередь может обуславливать снижение адгезии покрытий полученных на основе недопированного ПАНИ и акрилового сополимера.

Добавление полимера с высокой температурой стеклования должно увеличивать жесткость покрытия, приводя при определенном содержании к хрупкости. Однако неспособность ПАНИ к коалесценции может приводить к затруднению пленкообразования. Показано, что предел прочности снижается с увеличением содержания ПАНИ. Это может быть обусловлено частичной коагуляцией частиц ПАНИ, что приводит к образованию агрегатов в покрытии, которые будут являться концентраторами напряжений, приводя к преждевременному разрушению покрытия.

Показано, что стальные образцы с покрытиями, содержащими 5 % допированного и недопированного ПАНИ, обладают наименьшей скоростью коррозии. Активное защитное действие ПАНИ, обусловлено каталитическим окислением стали до магнетита, препятствующего развитию коррозии.

Наибольшее значение импеданса наблюдается при содержании водной дисперсии ПАНИ 10 %. Причем это наблюдается при использовании для совмещения как водной дисперсии допированного ПАНИ, так и недопированного.

Показано, что наибольшая устойчивость совмещенных дисперсий наблюдается при использовании водной дисперсии недопированного ПАНИ. Однако, при использовании для стабилизации водной дисперсии ПАНИ смеси поликарбоксилатного полимера и низкомолекулярного поверхностно-активного вещества (ПАВ) наблюдается недостаточная устойчивость. Повысить устойчивость совмещенных дисперсий удалось за счет использования смеси двух полимерных ПАВ при синтезе водной дисперсии ПАНИ.

Добавление водной дисперсии ПАНИ, содержащей смесь высокомолекулярных ПАВ в качестве стабилизатора, к акриловому сополимеру не приводит к увеличению размера частиц. Введение водной дисперсии ПАНИ до 15 % масс. не приводит к существенному изменению размера частиц и кривой распределения. Это показывает, что при введении ПАНИ в акриловую дисперсию не происходит нарушения устойчивости системы. Это подтверждает и незначительное снижение оптической плотности (~7 %) для испытуемых дисперсий в течение месяца.

С увеличением содержания дисперсии ПАНИ в совмещенной возрастает модуль упругости полученных покрытий. Рост модуля упругости покрытий связан с тем, что ПАНИ является жесткоцепным полимером с высоким собственным модулем упругости. Увеличение содержания ПАНИ в составе покрытий приводит к увеличению относительной твердости. Это вероятно связано с тем, что введение ПАНИ, приводит к образованию большого количества водородных связей, что формирует «густую» физическую сетку. Увеличение содержания дисперсии ПАНИ в составе совмещенной приводит к повышению адгезии. Это связано с повышением полярности системы из-за введения ПАНИ, содержащего достаточное количество полярных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Курбатов В.Г.* Исследование физико-механических свойств эпоксидных покрытий, модифицированных полианилином / В.Г. Курбатов, А.А. Ильин, Е.А. Индейкин // ЛКМ и их применение. 2012. № 1-2. С. 72–75.
2. *Armelin E.* Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms / E. Armelin, C. Aleman, J.I. Iribarren // Prog. Org. Coat. 2009. 65. 88–93.
3. *Zarras P.* Polymers for Corrosion Control / P. Zarras, J.D. Strenger-Smith, Y. Wei. W. // ACS Symposium Series. 2003. P. 295.

СИНТЕЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОГО ПАВ

Т.В. Грашнева, В.Г. Курбатов

Научный руководитель – В.Г. Курбатов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Синтезированы водные дисперсии полибутилметакрилата (ПБМА). Показано, что для получения устойчивых дисперсий требуется введение низкомолекулярного поверхностно-активного вещества (ПАВ). Установлено, что с увеличением содержания сульфанола увеличивается скорость полимеризации. Это обусловлено увеличением мольной концентрации ПАВ. Определено влияние стабилизирующей системы на конверсию и размер частиц ПБМА.

Ключевые слова: полибутилметакрилат, водные дисперсии полимеров, полимерный ПАВ, устойчивость, конверсия.

SYNTHESIS OF WATER DISPERSIONS OF POLYBUTYLMETHACRYLATE IN THE PRESENCE OF POLYMER SURFACE

T.V. Grashneva, V.G. Kurbatov

Scientific Supervisor – V.G. Kurbatov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Water dispersions of polybutylmethacrylate (PBMA) were synthesized. It is shown that the introduction of a low-molecular-weight surfactant is required to obtain stable dispersions. It was found that the polymerization rate increases with increasing sulfonol content. This is due to an increase in the molar concentration of surfactant. Specifically, the effect of the stabilizing system on the conversion and particle size of PBMA.

Keywords: Polybutylmethacrylate, water dispersion of polymers, polycarboxylate surfactant, stability, conversion.

При синтезе полимерных дисперсий в качестве стабилизаторов используют смеси ПАВ, как правило, анионоактивных и неионогенных. Замена смеси ПАВ на полимер, содержащий как анионоактивные, так и неионогенные фрагменты представляется перспективным [1].

Наличие в полимерном ПАВ неионогенных фрагментов обуславливает наличие температуры помутнения раствора. Вблизи нее ПАВ не обладает стабилизирующим действием. Учитывая, что синтез водных дисперсий полимеров будет проводиться при повышенных температурах, необходимо было определить температуру помутнения полимерного ПАВ. Температура помутнения водного раствора ПАВ составила 86°C. Синтез полимерных дисперсий может проводиться в присутствии этого ПАВ без нейтрализации.

Синтез водной дисперсии полибутилметакрилата (ПБМА) в присутствии только полимерного карбоксилсодержащего ПАВ приводит к тому, что реакционная масса структурируется в плотный осадок, при невысокой конверсии по мономеру (~5 %). Это может быть обусловлено недостаточным понижением поверхностного натяжения системы в присутствии полимерного ПАВ. Высокое поверхностное натяжение системы приводит к плохому диспергированию капель мономера в водной фазе, в результате чего крупные полимер-мономерные частицы, защищенные ПАВ в недостаточной степени, слипаются, приводя к коагуляции.

Для того чтобы снизить поверхностное натяжение системы, что приведет к улучшению распределения капель мономера в воде был введен низкомолекулярный ПАВ сульфол. Проведение эмульсионной полимеризации в смеси сульфанола и ППАВ позволило получить водную дисперсию ПБМА. Видно, что с увеличением времени синтеза наблюдается сужение кривых распределения и уменьшение размера частиц дисперсий. Однако, конверсия мономера при таком соотношении между ПАВ остается невысокой. Низкая конверсия может быть обусловлена малой концентрацией ППАВ в растворе. Несмотря на то, что ККМ ППАВ невысока, возможно, что в системе образуются полимерные агрегаты, которые в отличие от мицелл не способны сольubilизировать водонерастворимый мономер. В свою очередь введенного сульфанола недостаточно для сольubilизации всего мономера в мицеллы ПАВ.

Увеличение доли сульфанола и, как следствие, мольной концентрации ПАВ приводит к резкому возрастанию скорости полимеризации и увеличению конверсии мономера, что хорошо согласуется с кинетикой эмульсионной полимеризации. Снижение доли полимера приводит к тому, что в водном растворе преобладают молекулы сульфанола, которые образуют мицеллы, сольubilизирующие мономер.

Следует отметить, что увеличение доли сульфанола в смеси ПАВ до 50 % способствует увеличению стабильности полимерной дисперсии, а также позволяет исключить структурирование продукта. В течение 1 часа реакции конверсия мономера достигает порядка 30 %, а после 2 часов синтеза близка к 100 %. Следует отметить, что дальнейшее увеличение времени процесса не приводит к существенному изменению

конверсии мономера. Средний размер частиц полученных полимерных дисперсий закономерно увеличивается с ростом времени синтеза.

Увеличение содержания сульфанола в смеси ПАВ до 80 % приводит к еще большему увеличению скорости полимеризации. Конверсия мономера за 1 час синтеза достигает 50-55 %. Это, вероятно, может быть связано с увеличением молярной концентрации ПАВ, что, в свою очередь, приводит к росту общей скорости процесса. Несмотря на постоянное общее содержание ПАВ в реакционной массе, повышение содержания сульфанола увеличивает молярную концентрацию, ввиду его меньшей молярной массы.

В первый час синтеза на кривой распределения частиц имеется плечо в области малых размеров, что может свидетельствовать о зарождении новых частиц. С течением времени, ввиду практически полной конверсии мономера в реакционной массе данное плечо вырождается, что говорит о формировании полимерных частиц конечного размера. В конце синтеза кривая распределения частиц также является бимодальной, что может говорить о частичной коагуляции частиц ПБМА, вследствие их недостаточной устойчивости.

При содержании сульфанола в смеси до 90 % происходит снижение конверсии в первый час синтеза, однако при таком его содержании достигается максимальная конверсия по мономеру. В первый час синтеза, при использовании данной смеси мономеров, в реакционной массе находятся как капли мономера, так и полимер-мономерные частицы. Несмотря на большую молярную концентрацию сульфанола, что должно приводить к лучшему распределению частиц в объеме реакционной массы, размер частиц полученных дисперсий остается довольно большим, что обусловлено недостаточным количеством гидрофильного полимера в системе, не позволяя стабилизировать размер полученных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах: пер. с англ. / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 532 с.

ПИГМЕНТИРОВАНИЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ КЕРНОВЫМИ ПИГМЕНТАМИ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ПОЛИАНИЛИНА

Т.А. Пугачёва, В.Г. Курбатов

Научный руководитель – В.Г. Курбатов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Получены водно-дисперсионные материалы, наполненные керновыми пигментами с оболочкой из полианилина. Изучены реологические свойства водно-дисперсионных материалов. Показано влияние керновых пигментов на упруго-деформационные свойства покрытий. Показано, что введение керновых пигментов приводит к росту модуля упругости и снижению предела прочности. Определены противокоррозионные свойства водно-дисперсионных материалов, наполненных керновыми пигментами. Показано, что все материалы обладают противокоррозионным действием.

Ключевые слова: водные дисперсии полимеров, керновые пигменты, упруго-деформационные свойства, противокоррозионные свойства

WATER DISPERSION OF POLYMERS, CONTAINING PIGMENTS WITH POLYANILINE SHELL

T.A. Pugacheva, V.G. Kurbatov

Scientific Supervisor – V.G. Kurbatov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Water dispersion materials filled with core pigments with a shell of polyaniline were obtained. The rheological properties of water-dispersive materials have been studied. The influence of core/shell pigments on the elastic-deformation properties of coatings was shown. It is shown that the introduction of core/shell pigments leads to an increase in the modulus of elasticity. The anticorrosive properties of water-dispersion materials filled with core pigments was determined. It is shown that all materials have anticorrosive action.

Keywords: Water dispersion of polymers, core/shell pigments, elastic-deformation properties, anticorrosion properties.

На сегодняшний день одной из актуальных задач является защита металлических изделий, которые используются в агрессивных средах,

при высоких температурах и давлений, от коррозии. Одним из наиболее эффективных методов защиты от коррозии является нанесение на металлические поверхности лакокрасочных покрытий. Однако многие противокоррозионные пигменты содержат тяжелые металлы, такие как свинец, хром, стронций, которые обладают достаточно высокой токсичностью. Было показано [1-2], керновые пигменты с оболочкой из полианилина показывают активное противокоррозионное действие. При этом использование в качестве ядра наполнителей чешуйчатой и пластинчатой формы, позволит обеспечить в покрытии еще и пассивную защиту, за счет барьерного эффекта. Для проверки этого факта были получены водно-дисперсионные лакокрасочные материалы, наполненные керновыми пигментами с оболочкой из ПАНИ.

Для пигментирования была выбрана водная дисперсия акрилового сополимера метилметакрилата : бутилметакрилата : метакриловой кислоты : монометакрилата этиленгликоля со средним диаметром частиц 80 мкм, кислотным числом 44 мг КОН / г. Керновые пигменты, используемые для наполнения, содержали в качестве ядра каолин и тальк, а в качестве оболочки допированный и недопированный ПАНИ.

Определены реологические характеристики наполненных керновыми пигментами водных дисперсий сополимеров. Показано, что вязкости материала, содержащего керновые пигменты с оболочкой из недопированного ПАНИ в 1,5-2 раза выше.

Изучены упруго-деформационные свойства покрытий, содержащих керновые пигменты с оболочкой из полианилина. С увеличением содержания керновых пигментов в покрытии возрастает модуль упругости. Однако предел прочности покрытий при этом снижается. Это вероятно связано с агрегацией пигментных частиц, содержащих полимерную оболочку, при введении их в водную дисперсию акрилового сополимера. Образующиеся агрегаты в покрытиях играют роль микродефектов, снижая их прочность.

С помощью потенциодинамического метода было установлено, что увеличение содержания кернового пигмента приводит к росту тока коррозии стальных образцов под покрытием. Лучшие противокоррозионные свойства показывает керновый пигмент с оболочкой из недопированного ПАНИ. Ток коррозии стальных образцов под покрытиями, содержащими керновые пигменты с оболочкой из недопированного ПАНИ в 1,5 раза меньше, чем у аналогичных образцов с допированным ПАНИ.

С помощью спектроскопии электрохимического импеданса было установлено, что с увеличением содержания допированного ПАНИ в дисперсии, импеданс покрытий снижается. Однако это связано не с развитием коррозионного процесса под покрытием, а с повышением проводимости сформированных покрытий. Повышение проводимости полученных

покрытий обуславливает снижение значения активной составляющей полного сопротивления. При наполнении водной дисперсии сополимера керновым пигментом с оболочкой из недопированного ПАНИ наблюдается аналогичная тенденция. Такой же характер изменения импеданса покрытий связан с тем, что под действием карбоксильных групп акрилового сополимера, происходит допирование оболочки керового пигмента, как следствие проводимость вводимых керовых пигментов повышается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Курбатов В.Г.* Противокоррозионные пигменты с оболочкой из допированного полианилина / В.Г. Курбатов, Е.А. Индейкин // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2017. Т. 53, № 2. С. 204-209.
2. Preparation of polyaniline/TiO₂ nanocomposite film with good adhesion behavior for dye-sensitized solar cell application / K. Kawata, S.-N. Gan, D. Ang, K. Sambasevam, S.-W. Phang, N. Kuramoto // *Polymer composition*. 2013. Vol. 34, № 11. P. 1884-1891.

УДК 667.6

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

А.Ю. Савинова, В.Г. Курбатов

Научный руководитель – В.Г. Курбатов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Синтезированы гомо- и сополимеры анилина и ряда ароматических аминов. Определен выход продуктов, их проводимость и плотность. Исследована растворимость полученных продуктов. Показано влияние сомономера на свойства сополимеров анилина.

Ключевые слова: полианилин, сополимеризация, удельная электрическая проводимость, растворимость.

STUDY PROPERTIES OF POLYMERS BASED ON AROMATIC AMINES

A.Yu. Savinova, V.G. Kurbatov

Scientific Supervisor – V.G. Kurbatov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Homo- and copolymers of aniline and a number of aromatic amines have been synthesized. The yield of products, their conductivity and density was determined. The solubility of the products was investigated. The effect of comonomer on the properties of aniline copolymers is shown.

Keywords: polyaniline, copolymerization, conductivity, solubility.

Изоляционные свойства, неспособность проводить электрический ток долгое время рассматривались как качества, естественным образом присущие большинству полимерных материалов. Действительно, именно изоляционные свойства полимеров являются их важнейшим достоинством, определяющим многочисленные практические применения. Однако в последние двадцать лет были открыты новые полимерные материалы с электропроводностью, лишь ненамного уступающей электропроводности металлов [1].

Проводящие полимеры и в частности ПАНИ, ввиду большого количества ценных свойств, таких как проводимость, защита от коррозии и др., становятся востребованными для различных отраслей промышленности. Однако, принимая во внимание недостатки, связанные со сложностью переработки из-за малой растворимости и высокой температуры стеклования, необходимо повышать технологичность ПАНИ. Одной из причин малой растворимости может быть достаточно высокая молекулярная масса. Для ее снижения возможно вводить в реакционную массу компоненты регулирующие длину цепи ПАНИ. В качестве таких компонентов могут использоваться ароматические ди- и моноамины, которые имеют заместитель в *n*-положении. Однако введение в полимерную цепь сомономеров, приведет к изменению свойств получаемого продукта [2, 3]. Таким образом, исследование влияния сомономеров на свойства полученных ПАНИ является актуальной задачей.

В качестве объектов исследования использовались анилин, диаминодифенилсульфон (ДАДФС), *p*-фенилендиамин (*n*-ФА), сульфаниловая кислота (СК), а также персульфат аммония в качестве окислителя. В качестве допирующего агента использовалась серная кислота.

В качестве одного из сомономеров являлся ДАДФС. Введение ДАДФС приводит к повышению плотности полученных сополимеров, что вероятно связано с большей плотностью сомомера. Проводимость полученных сополимеров возрастает с увеличением содержания ДАДФС в мономерной смеси. Вероятно, это может быть обусловлено получением более коротких цепей полимера, но с другой стороны при этом происходит сокращение в них количества дефектов. Уменьшение длины цепи полимера должно приводить к снижению молекулярной массы и, как следствие, улучшению растворимости образцов. Однако растворимость сополимеров увеличилась незначительно. Удовлетворительная растворимость полученных сополимеров наблюдается только в кетонах при содержаниях ДАДФС 20 % и 50 %.

Еще одним из сомономеров, используемых в работе, являлся *n*-ФА. Использование в качестве сомомера *n*-ФА приводит к существенному снижению выхода полимера. Это может быть обусловлено тем, что эффективность *n*-ФА как регулятора цепи существенно выше чем, ДАДФС. Это приводит к тому, что в ходе синтеза образуются низкомолекулярные олигомерные цепи, большая часть из которых растворяется в водном растворе серной кислоты. При этом проводимость образцов находится на уровне, превышающем значения для гомополимера анилина, и с увеличением содержания *n*-ФА возрастает. Увеличение проводимости связано с увеличением содержания звеньев *n*-ФА в сополимере. Плотность полученных образцов снижается с увеличением доли *n*-ФА. Увеличение содержания *n*-ФА негативно сказывается на растворимости сопо-

лимеров. Увеличение растворимости наблюдается только при содержании *n*-ФА 10% и только в кетонах и серной кислоте.

Известно, что диамины сами способны полимеризоваться в присутствии таких окислителей, как персульфат аммония и поэтому для регулирования длины цепей полианилина в качестве сомономера была использована сульфаниловая кислота (САК). Отличительной особенностью данного сомономера является наличие в *n*-положении сульфоновой группы, что не должно позволять в присутствии окислителя образовывать цепи длинней, чем димеры. Низкий выход сополимеров, полученных в присутствии САК, связан с отмывкой растворимых низкомолекулярных олигомеров раствором серной кислоты. Оптимальный выход продукта достигается при содержании САК в реакционной массе 20 %. При большем ее содержании процесс полимеризации анилина прекращается на ранних стадиях. Гомополимер на основе САК получить не удалось вследствие наличия заместителя, не содержащего производных аминогрупп в *n*-положении. Второй причиной этого может быть наличие внутримолекулярной соли, приводящей к тому, что САК не растворима в минеральных кислотах. Растворимость полученных продуктов аналогична гомополимеру анилина, т.е. она сохраняется только в серной кислоте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scotheim T.A.* Handbook of conducting polymers / T.A. Scotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds. NY.: Marcel Dekker, 1998. 1070 p.
2. *Melad O.* Copolymers of aniline with *o*-anthranilic acid: Synthesis and characterization / O. Melad, M. Esleem // ММАИ. 2015. Vol. 11, № 1. P. 8-13.
3. *Melad O.* Synthesis and characterization of copolymers of 2-methyl aniline with aniline and 2-aminobenzoic acid capacity / O. Melad, H. Alhendawi, M. Fayyad // RRJMS. 2014. Vol. 2, № 3. P. 27-34.

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЬФТОРОПЛАСТОВЫХ ПОКРЫТИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ - СУСПЕНЗИЙ

Н.С. Трофимов, К.М. Голиков, Е.С. Соболева

Научный руководитель – Е.С. Соболева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Получены композиционные никельфторопластовые электрохимические покрытия из электролитов- суспензий, с целью определения внутренних напряжений. Изучены значения внутренних напряжений в зависимости от параметров процесса. В результате работы было определено, что на величину внутренних напряжений оказывают влияние плотность тока и температура, а также добавки, входящие в состав суспензии.

Ключевые слова: суспензия, фторопласт, ПАВ, композиционное покрытие, внутренние напряжения.

STUDY OF INTERNAL STRESSES IN COMPOSITE NICKELPHOROPLASTIC COATINGS RECEIVED FROM ELECTROLYTE SUSPENSIONS

N.S. Trofimov, K.M. Golikov, E.S. Soboleva

Scientific Supervisor – E.S. Soboleva, Candidate of Technical Sciences
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Compound nickelfluoroplastic electrochemical coatings were obtained from electrolyte suspensions to determine internal stresses. The values of internal stresses are studied depending on the process parameters. As a result of the work, it was determined that the internal stresses are affected by the current density and temperature, as well as the additives that make up the suspension.

Keywords: The slurry, PTFE, surfactants, composite coating, internal stresses.

В последние годы в практике гальваностегии наряду с чисто металлическими покрытиями получили распространение композиционные покрытия. Последние десятилетия специалисты

проявляют интерес к совместному осаждению металлов и полимеров - фторопластов, способных формировать композиционное покрытие сложного состава, удачно сочетающих достоинства как металлических, так и полимерных покрытий. По сути дела появилась реальная возможность конструировать покрытия с заранее заданными свойствами. Так, композиционные материалы на основе металла и фторопласта обладают высокой электро- и теплопроводностью, износостойкостью, твердостью (т.е. свойствами металла) и в то же время характеризуются низким коэффициентом трения, отличными антиадгезионными свойствами, высокой упругостью, устойчивостью в химических средах [1].

По поводу химической устойчивости композиционных материалов следует отметить, что в ряде случаев она даже превышает химическую стойкость чисто фторопластового покрытия. Структура металлического осадка становится тоньше, осадок строится из мельчайших микрокристаллов, поэтому он получается прочным и беспористым. Наблюдаемый эффект, возможно, связан также с тем, что полимер изолирует защищаемую поверхность от контактов с коррозионной средой, а металл служит протектором.

В настоящее время весьма ограничен круг металлов, способных формировать металлофторопластовое покрытие электролитическим способом. При этом в качестве электролита, как правило, используются стандартные растворы, применяемые в классической гальванотехнике.

Одним из важных и необходимых условий для получения металлофторопластовых покрытий является приготовление устойчивой суспензии фторопласта в электролите. Для приготовления суспензии использовали катионоактивные ПАВ – К-76, неионогенные ПАВ – ОС-20. Присутствие органики в электролите отражается на механических свойствах покрытий, таких как твердость, пластичность, прочность сцепления с основой.

Внутренние напряжения – одно из важнейших свойств, которое определяет качество покрытий. Поверхностно-активные вещества, внедряющиеся частицы деформируют и изменяют структуру покрытий, вызывая ухудшение качества покрытия – растрескивание и потерю сцепляемости с основой.

Сейчас практически полностью отсутствуют сведения об исследованиях внутренних напряжений в гальванических металлофторопластовых покрытиях, вместе с тем такие сведения весьма интересны, так как получение исследуемого вида металлофторопластовых покрытий протекает в присутствии КПАВ, НПАВ и гидрофобных фторопластовых частиц.

Поэтому очень важно остановиться на обзоре различных факторов, влияющих на величину внутренних напряжений.

Существует множество разнообразных способов изучения внутренних напряжений, основанных главным образом, на измерении деформации образца в результате сжатия или растяжения металла при электроосаждении. В данной работе для изменения величины внутренних напряжений применяется метод деформации катода.

Для исследования внутренних напряжений никельфторопластовых покрытий были приготовлены электролиты-суспензии с различным содержанием фторопласта и поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В качестве базовой в работе использовалась суспензия на основе сульфатного электролита никелирования следующего состава:

NiSO_4 200; NiCl_2 30; H_3BO_3 30; ФТП 100; ЧАС-76 1,5; ОС-20 0,75

Отправной точкой наших исследований явилось получение зависимости ВН никельфторопластового покрытия от температуры в электролите выше приведенного состава. Было замечено, что с повышением температуры ВН понижается.

Известно [2], что органические вещества по их влиянию на величину ВН никелевых покрытий условно подразделяются на три группы:

- 1) вещества, понижающие ВН;
- 2) вещества, не изменяющие ВН;
- 3) вещества, повышающие ВН.

Как установлено исследованиями, катионные и неионогенные ПАВ, типа К-76 и ОС-20 относятся к третьей группе, то есть повышающие ВН.

Однако трудно выделить общий механизм влияния добавок такого типа на ВН металлофторопластового покрытия, так как оно осуществляется за счет двух факторов:

- изменения ВН металлической матрицы металлофторопластового покрытия;
- изменения концентрации и распределения частиц фторопласта, включенных в покрытие.

Поскольку актуальной является задача улучшения эксплуатационных свойств никельфторопластовых покрытий, нами было исследовано влияние веществ широко применяемых для понижения ВН никелевых покрытий.

В частности, к таким добавкам относится сахарин, который, претерпевая на электроде химические превращения, разлагается с отщеплением серы, которая может входить в решетку никеля. При осаждении никеля включения серы препятствуют упорядочению кристаллической решетки.

Влияние включений серы в осадок никеля на его физико-механические свойства определяется тремя причинами:

1) резким изменением его микроструктуры (уменьшение размеров блоков мозаики, увеличением концентрации дефектов упаковки и плотности дислокации) в результате адсорбции и включения серы;

2) торможением движения дислокаций в случае растворения серы в решетке никеля;

3) адсорбцией серы в виде соединений по границам зерен.

Первые два фактора понижают ВН, последний не вызывает хрупкость в осадках никеля и повышение ВН.

На рис. 1, 2 показаны зависимости ВН композиционного покрытия от плотности тока при температуре 20 и 40 °С (соответственно).

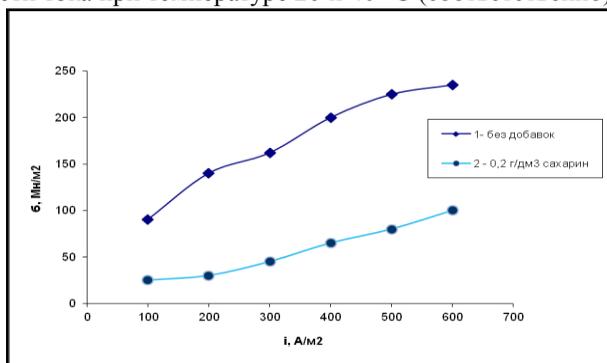


Рис. 1. Зависимость ВН никельфторопластового покрытия от плотности тока в присутствии добавки (сахарин):

Состав композиции, г/дм³: NiSO₄ 200; NiCl₂ 30; H₃BO₃ 30; ФТП 100; ЧАС-76 1,5; НПАВ (ОС-20) - 0,75. Толщина покрытия 12 мкм. Температура 20 °С

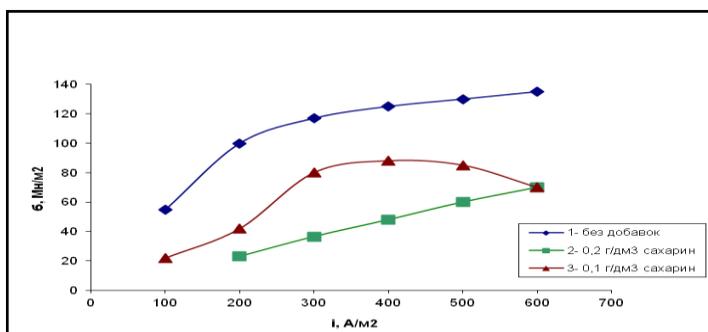


Рис. 2. Зависимость ВН никельфторопластовых покрытий от плотности тока:

Состав композиции, г/дм³: NiSO₄ 200; NiCl₂ 30; H₃BO₃ 30; ФТП 100; ЧАС-76 1,5; НПАВ (ОС-20) - 0,75.; Толщина покрытия 12 мкм. Температура 40°С

Из этих рисунков видно, что добавка сахараина уже в количестве $0,2 \text{ г/дм}^3$ довольно значительно понижает ВН. Однако необходимо отметить, что при тех же количествах сахараина понижение ВН никелевого покрытия выражено гораздо сильнее.

При увеличении плотности тока величина ВН растет независимо от того, есть добавка сахараина или нет. Такой ход зависимости для никелевых осадков объясняется понижением концентрации серы в покрытии с повышением плотности тока.

В то же время влияние сахараина на величину ВН более ярко выражено при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$, чем при $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Из этих же рисунков видно, что зависимость ВН от плотности тока при добавке сахараина $0,2 \text{ г/дм}^3$ имеет экстремальный характер. Это может быть связано с тем, что влияние сахараина (как добавки, понижающей ВН) проявляется более ярко при постепенной десорбции с поверхности свободных ПАВ, которые, возможно, тормозят разложение сахараина на поверхности и, как следствие, понижают концентрацию серы в никелевой матрице. При значительных концентрациях сахараина наблюдается разница в ходе кривых, которую можно объяснять понижением содержания фторопласта в покрытии.

Дальнейшее увеличение концентрации сахараина в композиции (до $0,8 \text{ г/дм}^3$ и выше) сопряжено с рядом экспериментальных затруднений, в частности, при такой концентрации добавки резко возрастает твердость покрытия и осадок становится хрупким.

В результате работы были сделаны следующие выводы:

1) определены внутренние напряжения на опытных образцах с металлофторопластовыми покрытиями из электролитов-суспензий в зависимости от технологического режима (плотность тока, температура, продолжительность осаждения).

2) замечено, что введение в композицию некоторых органических веществ, в частности сахараина, позволяет понизить ВН металлофторопластовых композиционных покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сайфулин Р.С.* Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 270 с.
2. *Ваграмян А.Т.* Физико-механические свойства электролитических осадков / А.Т. Ваграмян, Ю.С. Петрова. М.: Академия наук, 1960. 206 с.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК В СУЛЬФАТНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ НИКЕЛИРОВАНИЯ НА ЗНАЧЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Н.С. Трофимов, К.М. Голиков, К.М. Борисова, Е.С. Соболева

Научный руководитель – Е.С. Соболева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Получены электрохимические никелевые покрытия из сульфатного электролита с целью определения внутренних напряжений. Изучены значения внутренних напряжений в зависимости от параметров процесса. В результате работы было определено, что на величину внутренних напряжений оказывают влияние плотность тока и температура, а также добавки, входящие в состав суспензии.

Ключевые слова: внутренние напряжения, сульфатный электролит никелирования, поверхностно-активные вещества, плотность тока.

EFFECT OF ADDITIVES IN THE NICKEL SULPHATE ELECTROLYTE ON THE VALUE OF INTERNAL STRESSES

N.S. Trofimov, K.M. Golikov, K.M. Borisova, E.S. Soboleva

Scientific Supervisor – E.S. Soboleva, Candidate of Technical Sciences
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Electrochemical nickel coverings from sulphatic electrolyte for the purpose of determination of internal tension are received. Values of internal tension depending on process parameters are studied. As a result of work it has been defined that density of current and temperature and also the additives which are a part of suspension exert impact on the size of internal tension.

Keywords: internal tension, sulphatic electrolyte of nickel plating, surfactants, current density.

Современная техника испытывает острую необходимость в материалах, способных выдерживать длительные высокие механические и тепловые нагрузки, успешно противостоять вредному воздействию износа, агрессивных сред, знакопеременных и контактных нагрузок и т.д. Применение композиционных гальванических покрытий позволит не только увеличить надежность и долговечность новых и восстановленных деталей машин, но и во многих случаях заменить дефицитные

легированные стали и чугуны на более дешевые сорта металлов. Особый интерес представляют фторированные полимерные материалы, обладающие повышенной стойкостью к различным воздействиям. Поэтому разрабатываемые композиционные покрытия с применением в качестве второй фазы фторопластового порошка являются актуальной проблемой. В работе использовался термопластичный фторполимер фторопласт-40 марки Ш, сополимер тетрафторэтилена с этиленом ТУ 301-05-17-89. Структурная формула: $(-CF_2 - CF_2 -)_n - (-CH_2 - CH_2 -)_m$. Фторопласт-40 стоек к действию кипящих концентрированных серной, азотной и соляной кислот, плавиковой кислоты, 45%-ного раствора едкого натра и большинства известных растворителей. При действии этих сред физико-механические свойства изменяются незначительно.

В качестве первой фазы был выбран никель, так как он обладает сродством к большинству частиц, применяемых в качестве полимерной фазы, и легко образует с ними покрытия. КЭП на основе никеля характеризуются высокой твердостью и прочностью, хорошим внешним видом и стойкостью к коррозии в щелочных и слабокислых средах и в атмосфере [1]. Разрабатываемая суспензия для нанесения никельфторопластовых покрытий в своем составе содержит сульфатный электролит никелирования в качестве первой фазы. А для стабилизации фторопластового порошка используются два вида поверхностно-активных веществ – неионогенный ПАВ (ОС-20) и в качестве зарядчика катионный ПАВ (ЧАС-76).

При формировании композиционных электрохимических покрытий, как известно, возникают внутренние напряжения, которые могут достигать довольно высоких значений, что неблагоприятно сказывается на физико-механических свойствах покрытий, в частности, уменьшается износостойкость и защитная способность.

Поэтому актуальной задачей вначале является изучение данного класса ПАВ на величину внутренних напряжений никелевых покрытий.

В данной работе для изменения величины внутренних напряжений применяется метод деформации катода.

Зависимость ВН от толщины никелевого покрытия представлена на рис. 1. С ростом толщины ВН постепенно уменьшаются, что хорошо согласуется с литературными данными [2] и объясняется увеличением размера зерна.

Влияние плотности тока на ВН осадков, полученных в никелевом электролите без добавок и с введением КПАВ (ЧАС-76,) и ОС-20 различной концентрации представлены на рис. 2. С увеличением ПАВ происходит рост внутренних напряжений, т.к. никелевый электролит чувствителен к присутствию в нем органических веществ, которые приводят к искажению кристаллической решетки.

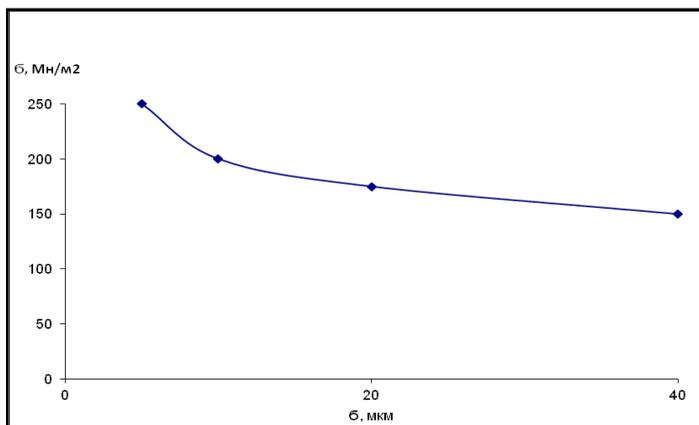


Рис. 1. Зависимость ВН никелевых осадков от толщины покрытия в сульфатном электролите
 Состав раствора, г/дм³: NiSO₄ 200; NiCl₂ 30; H₃BO₃ 30.
 Плотность тока 200 А/дм²

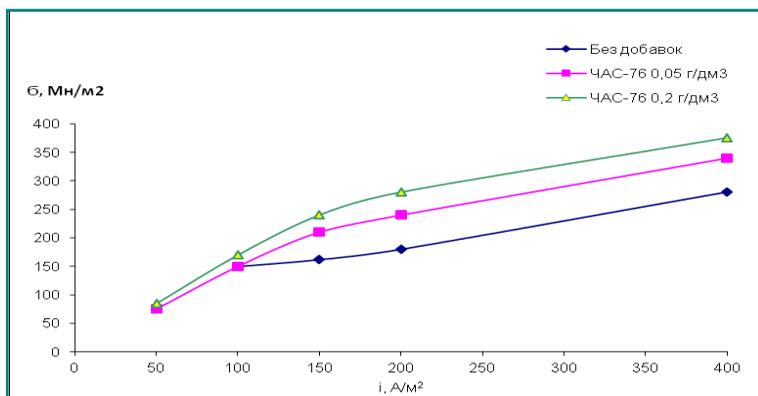


Рис. 2. Зависимость внутренних напряжений покрытия от плотности тока в сульфатном электролите никелирования
 Состав раствора, г/дм³: NiSO₄ 200; NiCl₂ 30; H₃BO₃ 30.
 Толщина покрытия 10 мкм. Плотность тока 200 А/дм²

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайфулин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 270 с.
2. Ваграмян А.Т. Физико-механические свойства электролитических осадков / А.Т. Ваграмян, Ю.С. Петрова. М.: Академия наук, 1960. 206 с.

ХУДОЖЕСТВЕННАЯ РЕСТАВРАЦИЯ СТАРИННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СПОСОБОВ ОБРАБОТКИ

**Ю.В. Подвальная, Д.А. Черняев, У.Э. Турубанова,
Е.С. Соболева**

Научный руководитель - Е.С. Соболева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Проведена реставрация стальной керосиновой лампы. На поверхность изделия были нанесены гальванические никель и медь. Финальная обработка покрытия заключалась в тонировании меди и ее крацевании. В результате работы был восстановлен внешний вид старого металлического изделия.

***Ключевые слова:** меднение, керосиновая лампа, патинирование, реставрация, многослойное покрытие.*

ART RESTORATION OF RARITY METAL PRODUCTS USING ELECTROCHEMICAL METHODS OF RESTORATION

**U.V. Podvalnaya, D.A. Chernyaev, U.E. Turubanova,
E.S. Soboleva**

Scientific Supervisor - E.S. Soboleva, Candidate of Technical Sciences
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The restoration of the steel kerosene lamp has carried out. The surface of the product was plated with nickel and copper. Then the copper coating was treated with tinting and casing. As a result, the appearance of the old metal product was restored.

***Keywords:** copper plating, kerosene lamp, patination, restoration, multilayer coating.*

Любые металлические изделия, не важно, покрыты ли они защитным составом из лакокрасочного покрытия, или защищены оцинковкой, рано или поздно теряют свой внешний вид и впоследствии нуждаются в реставрации.

Реставрация представляет собой комплекс мероприятий, направленных на восстановление внешнего вида изделия и сохранения его в качестве памятника материальной культуры.

В данной работе была проведена реставрация фитильной керосиновой лампы, изготовленной из стали. Для восстановления её поверхно-

сти и придания ей нового внешнего вида было нанесено многослойного защитно-декоративное покрытие.

Первый этап в реставрационной работе заключается в подготовке поверхности лампы. Это самый трудоемкий и ответственный этап, так как внешний вид готового изделия очень сильно будет зависеть от того насколько качественно будет подготовлена его поверхность. С лампы были сняты остатки лакокрасочного покрытия в растворе NaOH концентрацией 20 г/л и ржавчины с помощью концентрированной ортофосфорной кислоты, которая хорошо удаляет продукты коррозии и образует защитную пленку, препятствующую дальнейшей коррозии изделия.

Вторым этапом был нанесен электрохимический слой никеля. Это необходимо для предотвращения последующего высаживания контактной меди на стальную основу лампы. Никелирование вели в ванне с сернокислым никелем 200 г/л и соляной кислотой 100 г/л при плотности тока 3 А/дм² [1], в результате было получено ровное светло-серое покрытие. Из-за глубоких следов коррозии, дно лампы было дополнительно покрыто химическим никелем. Раствор представлял собой смесь сернокислого никеля, гипофосфита натрия и пирофосфата [1]. Главным недостатком такого раствора является его нестабильность (маленький срок использования), так как никель из раствора быстро выпадает в качестве мелкодисперсной взвеси.

Третий этап заключался в нанесении электрохимической меди. Процесс вели в ванне сернокислого меднения с блескообразователем состава, г/л: CuSO₄ – 200, H₂SO₄ – 100, отечественная блескообразующая добавка ЦКН-1. Покрытия получились ровными и блестящими. Так как подслой никеля был сделан качественно, то не наблюдалось контактного высаживания меди.

Финальным этапом работы стало патинирование полученного медного покрытия. Причина заключается в том, что медь легко окисляется кислородом и в результате изделие покроеется черными пятнами, которые испортят его внешний вид. Патинирование ведется в водном растворе серной печени [2] несколько минут. Степенью почернения медного покрытия можно варьировать временем выдержки в горячем растворе патинирования и подбором его концентрации. После патинирования изделие необходимо сразу крацевать латунной щеткой с мыльным раствором.

В результате проделанной работы было получено многослойное покрытие на изделии, за счет которого будет продлен его срок службы и придан новый внешний вид.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Игнатов И.И.* Гальванические покрытия в машиностроении. В 2 т. Т. 1: Справочник / под ред. М.А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. 1985. 240 с.
2. *Одноралов Н.В.* Декоративная отделка скульптуры и художественных изделий из металла: учеб. пособие. М.: Изобраз. искусство, 1989. 208 с.

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА АНОДОВ И ДОБАВОК НА ОСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В СПЛАВЕ С НИКЕЛЕМ

Ю.В. Подвальная, А.В. Павлов

Научный руководитель - А.В. Павлов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

При использовании растворимых анодов содержание вольфрама в сплаве с никелем возрастает по сравнению с применением нерастворимых электродов. Введение в цитратный электролит добавки триэтаноламина позволяет получать катодные осадки сплава никель-вольфрам с высоким содержанием вольфрама электролизом при повышенных плотностях тока.

***Ключевые слова:** сплав, добавка, вольфрам, металлизированная ткань, анод.*

THE EFFECT OF ANODE MATERIAL AND ADDITIVES ON THE DEPOSITION OF NICKEL-TUNGSTEN ALLOY

U.V. Podvalnaya, A.V. Pavlov

Scientific Supervisor - A.V. Pavlov, Candidate of Technical Sciences
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

When soluble anodes are used, the content of tungsten in nickel-tungsten alloy increases compared to insoluble electrodes. The addition of triethanolamine to the citrate electrolyte allows to obtain cathodic deposits of a nickel-tungsten alloy with a high tungsten content by electrolysis at increased current densities.

***Keywords:** alloy, additive, tungsten, metallized textile, anode.*

При получении специальных сплавов перед разработчиками стоит непростая задача - получение сплава определенного состава. Причина этого заключается в том, что в зависимости от соотношения компонентов в сплаве, его свойства будут разительно отличаться [1].

В данной работе стояла задача получения никель-вольфрамового сплава из водного цитратного электролита с максимально возможным содержанием вольфрама на металлизированную ткань. Варьировали материалом анодов и добавками.

От выбора материала анодов зависит то, как будет идти процесс осаждения сплава. При использовании нерастворимых анодов из нержавеющей стали сплав получался с содержанием вольфрама около 7% (по массе), при этом требовалось периодически корректировать электролит по содержанию металлов, так как в процессе работы их концентрация уменьшалась. В данном случае соотношение поддерживалось как 7 частей вольфрама к 1 части никеля (по металлу).

При использовании комбинации растворимых анодов из никеля и вольфрама, содержание последнего в сплаве возросло до 20% (по массе), что было подтверждено данными полученными с помощью рентгеновской дифрактометрии. Такое содержание вольфрама обусловлено постоянным содержанием его ионов в электролите за счет растворения вольфрамового анодов.

При работе с растворимыми анодами были проведены поляризационные исследования по влиянию материала анодов на скорость осаждение никель-вольфрамового сплава (рис. 1).

Из рис. 1 следует, что применение растворимых анодов позволяет работать в области более высоких плотностей тока за счёт снижения концентрационной поляризации выделения никель-вольфрамового сплава на металлизированной ткани.

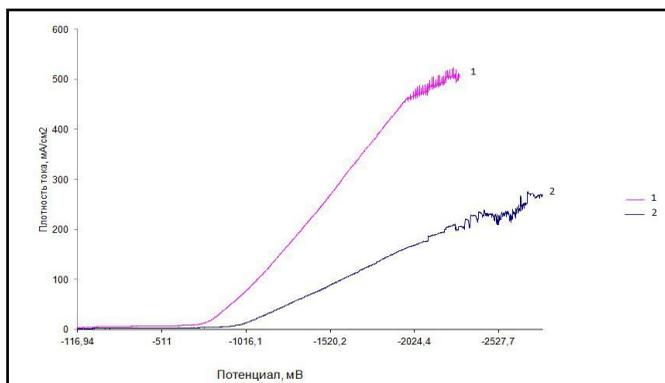


Рис. 1. Зависимость плотности тока от потенциала в зависимости от материала анода:

- 1 - растворимые никель-вольфрамовые аноды;
- 2 - нерастворимые аноды из нержавеющей стали

Как показывает практика, применение некоторых добавок также оказывает положительное влияние на содержание вольфрама в сплаве.

На рис. 2 представлены поляризационные кривые осаждения никель-вольфрамового сплава из электролита с одним, двумя и тремя ком-

плексообразователями одновременно. Исходя из полученных зависимостей, при более высоких плотностях тока хорошо работает электролит (см. кривую 2, рис. 2) с комбинацией цитрата и триэтаноламина (ТЭА), при этом увеличивается содержание вольфрама в сплаве. Применение трех комплексообразователей одновременно - цитрата, триэтаноламина и аммиака (см. кривую 1, рис. 2) менее эффективно по сравнению со случаем, когда применялись цитрат в паре с аммиаком (см. кривую 3, рис. 2) или триэтаноламином.

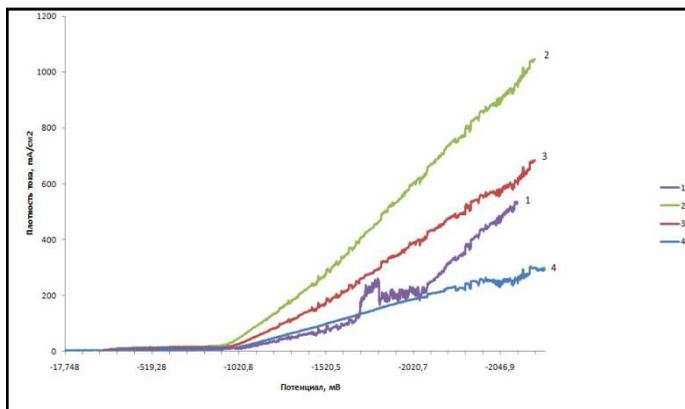


Рис. 2. Зависимость плотности тока от потенциала при использовании различных комплексообразователей: 1 - NH_4OH и ТЭА; 2 - ТЭА; 3 - NH_4OH ; 4 - без добавок

Таким образом, для получения никель-вольфрамового сплава из цитратного электролита с высоким содержанием вольфрама в покрытии необходимо применять растворимые аноды. Снижению поляризации выделения никель-вольфрамового сплава способствует введение в цитратный электролит добавки триэтаноламина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вячеславов П. М. Электрохимическое осаждение сплавов. 3-е изд., доп. и перераб. Л.: Машиностроение, 1971. 144 с.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ НА СТАЛЬ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

П.А. Починская, А.С. Вакулко, А.В. Павлов

Научный руководитель - А.В. Павлов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Представлен способ электроосаждения алюминия из ионной жидкости, состоящей из тетрахлоороалюмината и катиона метилэтилмидазолия, на стали. Приведены технологические параметры электролиза.

Ключевые слова: электроосаждение алюминия, ионная жидкость, обратимая циклическая вольтперограмма.

ELECTRODEPOSITION OF ALUMINIUM OF STEEL FROM ORGANIC ELECTROLYTES

P.A. Pochinskaya, A.S. Vakulko, A.V. Pavlov

Scientific Supervisor - A.V. Pavlov, Candidate of Technical Sciences
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

A method for electrodeposition of aluminium from ionic liquid consisting of cation and tetrachloroaluminate methylethylketon on steel. Technological parameters of electrolysis are given.

Keywords: electrodeposition of aluminium, ionic liquid, a reversible cyclic voltammogram.

Практикой показано, что алюминиевое покрытие лучше защищает сталь от коррозии, чем цинковое в агрессивных кислых средах, в морской воде и в атмосфере промышленных предприятий. Алюминиевое покрытие, полученное окунанием в расплавленный металл, защищает сталь от окисления в агрессивных средах при нагреве до 900 °С. При такой температуре весь алюминий переходит в интерметаллиды, которые и защищают стальную конструкцию [1].

Однако получить алюминиевое покрытие традиционным гальваническим методом, предусматривающим использование водных электролитов, не представляется возможным.

В настоящее время разработано несколько промышленных процессов для получения алюминия из органических электролитов [2].

Алюминий можно получать с использованием Сигал-процесса, в котором используются растворы алкилгалогенидов алюминия в толуоле. В Реал-процессе для получения алюминия применяется раствор хлорида и гидрида алюминия в тетрагидрофуране. Использование Натал-процесса позволяет выделять алюминий из раствора хлорида и гидрида алюминия в толуоле.

Выделение алюминия из органических электролитов связано с образованием типичных комплексов в основных ионных жидкостях. Главным критерием при разработке ионных жидкостей является правильный подбор сочетаний катиона и аниона для наносимого металла [3,4]. Для осаждения алюминия на сталь марки Ст.3 выбран катион метилэтилмидазолия и тетрахлоороалюминат-анион. В таком электролите после предварительного электрохимического травления стали с целью удаления поверхностных оксидов образуется калибром до 200 мкм качественное алюминиевое покрытие прочно сцеплённое со стальной основой. Процесс характеризуется полностью обратимой циклической вольтамперограммой. Однако образование алюминиевого покрытия на стали из данной ионной электролита до 90 °С, что связано с низкой электропроводности ионной жидкости [5]. Качественное покрытие алюминия образуется при напряжении на ячейке от 5 до 30В и плотности тока от 0,2 до 2 А/дм².

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник / под ред. Л.С. Ляховича. М.: Metallurgia, 1981. 424 с.
2. *Плит В.* Электрохимия в материаловедении: пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. С. 242-243.
3. *Fuller J.* Properties of Ionic Liquids and their application / J. Fuller, R.T. Carlin // *Ibid.* 1996. Vol. 96, No7. P. 372-380.
4. *Endres F.* Ion conduction of polymers / F. Endres, W. Freyland, B. Gilbert // *Ber. Bunzen-Ges.* 1997. Bd. 101, No7. S. 1075-1077.
5. Современное состояние и основные тенденции развития перспективных ионных жидкостей / М.В. Бурми́стр, О.С. Свердликовская, О.М. Бурми́стр, О.А. Феденко // *Вестн. Удмур. ун-та. Физика, Химия.* 2012. № 1. С. 55-68.

КОМПОЗИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.В. Хомутов, А.С. Мухин, Д.А. Черняев, С.Г. Кошель

Научный руководитель – С.Г. Кошель, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены свойства и способы получения полианилина. Приведены результаты электрохимического синтеза в присутствии углеграфитовых материалов. Получены СЭМ изображения композита полианилин – углеграфитный материал.

Ключевые слова: полианилин, углеграфитный материал, электрохимические покрытия, композитные материалы, электрохимическая и химическая полимеризация.

COMPOSITE NANOMATERIALS ON THE BASIS OF POLYANILINE AND CARBON-GRAPHITE MATERIALS

S.V. Homutov, A.S. Mukhin, D.A. Chernyaev, S.G. Koshel

Scientific Supervisor – S.G. Koshel, Doctor of Chemical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

Properties and ways of receiving polyaniline are considered. Results of electrochemical synthesis in the presence of carbon-graphite materials are given. SEM of the images of a composite polyaniline – carbon-graphite material is received.

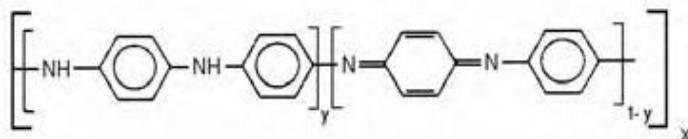
Keywords: polyaniline, carbon-graphite material, electrochemical coverings, composite materials, electrochemical and chemical polymerization.

В настоящее время одним из актуальных направлений развития науки и техники является разработка и получение новых материалов с уникальными свойствами. К такой группе материалов можно отнести электропроводящие полимеры.

Полимеры линейной или циклоцепной структуры с системой сопряженных связей, проявляют полупроводниковые свойства в результате перекрывания *n*-орбиталей вдоль ненасыщенной полимерной цепи. Элек-

тропроводность таких полимеров можно регулировать допированием - введением в структуру электронно-донорных или электронно-акцепторных добавок. Допирование увеличивает электропроводность на 4-9 порядков и делает полимеры электропроводящими, что значительно расширяет области их перспективного применения. Наиболее хорошо изученным электропроводящим полимером является полианилин. Однако отсутствуют систематические исследования по кинетике электрохимического окисления и комплексного влияния условий проведения синтеза, позволяющих оптимизировать этот процесс.

Полианилин является уникальным среди проводящих полимеров по его широкому диапазону электрических, электрохимических, электролюминесцентных, оптических и противокоррозионных свойств, а также полианилин (ПАНИ) выделяется дешевизной и доступностью мономера, простотой и разнообразием методов синтеза. Структура полианилина представляет собой чередующиеся фенилендиаминные и хинондииминные звенья:



где $0 \leq y \leq 1$. Экспериментально достаточно легко получить три основные формы полианилина: лейкоэмеральдин ($y = 1$), эмеральдин ($y = 0,5$), пернигранилин ($y = 0$). Электропроводящую форму полианилина можно получить окислением лейкоэмеральдина.

Электропроводящий полианилин получают методом химической и электрохимической полимеризации. Традиционный химический метод синтеза далек от экологически совместимого, так как требует сильноокислой среды и больших (эквивалентных мономеру) количеств окислителя, а также может приводить к образованию токсичных побочных продуктов, таких как бензидин. При этом процесс химической полимеризации является экзотермическим, реакция кинетически неконтролируема и протекает по автокаталитическому механизму с большим индукционным периодом. Образующийся в результате экзотермической реакции полианилин практически нерастворим в большинстве известных полярных и неполярных органических растворителей.

Электрохимический синтез полианилина (ПАН) является одним из методов его получения без примесей окислителя. Электрохимическая полимеризация имеет ряд преимуществ перед химической. Во-первых, продуктом реакции является электроактивная пленка на поверхности электрода, обладающая высокой электропроводностью. Во-вторых, вы-

ход по току близок к 100 %. И, наконец, в-третьих, свойства полимерной пленки можно контролировать в процессе ее синтеза. При использовании этого метода синтеза появляется возможность варьирования различных параметров синтеза (таких как потенциал, время, температура, рН, ионная сила и используемый электролит), а также комплексного исследования механизмов полимеризации и характеристик ПАН.

Композитные наноматериалы на основе ПАНа и углеродистых материалов (УМ) перспективны для применения в органической электронике, для создания электромеханических систем, суперконденсаторов, сенсоров и биосенсоров, солнечных батарей, дисплеев. Среди большого количества проводящих полимеров ПАН является наиболее изученным и подходящим для создания композитных материалов благодаря простоте получения, стабильности, высокой электропроводности, легкости процессов окисления-восстановления. К настоящему времени предложен ряд методов получения композитов ПАН-УМ. Они включают растворение полимера в суспензии УМ - органический растворитель, смешение полимера и УМ в расплаве, прививку макромолекул к поверхности УМ. В настоящей работе приведены результаты электрохимического синтеза полианилина в водном растворе анилина и серной кислоты в присутствии углеродистых материалов, в качестве которых были использованы следующие: активированный уголь, технический углерод, углеродные нанотрубки. При проведении процесса в потенциостатическом режиме наблюдалось уменьшение предельной плотности тока образования полианилина. В гальваностатических условиях происходило изменение начального пика образования поверхностного слоя, что связано с внедрением УМ в структуру полимера. На ЦВА пленок полианилина, полученных в присутствии УМ, наблюдалось как смещение анодного тока в положительную сторону, что свидетельствовало об уменьшении электроактивности полимера, так и смещение катодного пика в отрицательную сторону. При увеличении содержания УМ в электролите смещение характерных пиков проявлялось в большей степени.

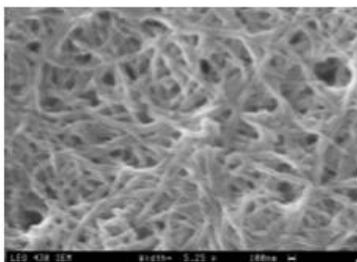


Рис. 1. СЭМ-изображение осадка полианилина, полученного в растворе 0.1 М сульфата анилина и 1 М H_2SO_4 в потенциостатическом ($E = 0,75$ В) режиме

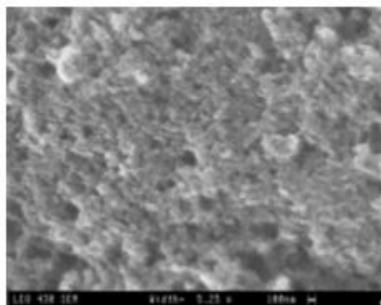


Рис. 2. СЭМ-изображение композита полианилин/технический углерод

На полученных СЭМ изображениях видно (рис. 1 и 2), что в присутствии УМ происходит образование композита с полимером. Композит имеет плотноупакованную структуру с равномерно покрытой полимером поверхностью зерен УМ, в отличие от чистого ПАН, представленного структурой переплетающихся волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электросинтез интерполимерных комплексов полианилина / М.С. Солодов, А.С. Солодов, В.С. Клеменкова Е.С. Соболева // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54, №. 12. С. 85-87.
2. Закономерности гальваностатического синтеза допированного полианилина / М.С. Солодов, А.С. Солодов, Е.С. Соболева, С.Г. Кошель // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55, №. 10. С. 64-67.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

К.М. Голиков, Н.С. Трофимов, Е.С. Соболева

Научный руководитель - Е.С. Соболева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Получены композиционные никельфторопластовые электрохимические покрытия с наполнителями, такими как железоксидный пигмент и сажа, с целью проведения сравнительных испытаний на износостойкость на машине трения. В результате работы было определено, что никельфторопластовые образцы с железоксидным пигментом выдерживают более длительные нагрузки.

Ключевые слова: железоксидный пигмент, сажа, фторопласт, композиционное покрытие, электроосаждение.

ELECTRODEPOSITION OF WEARPROOF COMPOSITE METALLOPOLYMERIC COATINGS

K.M. Golikov, N.S. Trofimov, E.S. Soboleva

Scientific Supervisor - E.S. Soboleva, Candidate of Technical Sciences
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Composite nickelfluoroplastic electrochemical coatings with fillers, such as iron oxide pigment and carbon black, have been obtained, with purpose of comparative tests for wear resistance on a friction machine. As a result of the work, it was determined that nickelfluoroplastic samples with iron oxide pigment withstand longer loads.

Keywords: iron-oxide pigment, black carbon, fluoroplastic, composite coating, electrodeposition.

Покрытия, представляющие собой композиции, состоящие из металла, сплава и частиц диспергированного в суспензии простого или сложного вещества, дают возможность резко улучшить любые металлические и антикоррозионные свойства изделий, на которые они наносятся, не изменяя внешней формы изделий.

Композиционные материалы совмещают в себе свойства металлов (электро- и теплопроводность, пластичность и др.) и неметаллов (химическая стойкость, высокая твердость, смазывающие свойства и др.). Композиционные электрохимические покрытия получают из суспензий, представляющих собой электролиты с добавкой определенного количества высокодисперсного порошка. При наложении электрического тока на поверхности покрываемого изделия осаждается металл (первая фаза, или матрица) и частицы порошка (вторая фаза), которые цементируются матрицей [1].

В последнее время перспективным направлением является включение фторопласта в качестве второй фазы. Это обусловлено его ценными свойствами, такими как уникальная химическая стойкость почти во всех агрессивных средах. Наличие фторопласта придает деталям уплотнительной арматуры герметичность, химическую стойкость, способность выдерживать циклические нагрузки. Металлическая составляющая образует каркас, позволяющий уплотнению приобрести необходимую прочность, твердость, износостойкость. По химической устойчивости композиционных материалов следует отметить, что в ряде случаев она превышает химическую стойкость чисто фторопластового покрытия. Поэтому разработке новых покрытий, которые бы позволили не только увеличить надежность и долговечность новых и восстановленных деталей машин, но и во многих случаях заменили бы дефицитные легированные стали и чугуны на более дешевые сорта металлов уделяется большое внимание.

Целью исследований было получение композиционного никельфторопластового покрытия. Никель наиболее часто служит матрицей для композиционных электрохимических покрытий, так как обладает сродством к большинству частиц, применяемых в качестве второй фазы, и легко образует с ними покрытия. Особенность никеля – высокая стойкость в щелочах и склонность к пассивированию, безвредность соединений, высокая гидростойкость и значительная износостойкость [1].

В работе использовался термопластичный фторполимер фторопласт-40 марки Ш, сополимер тетрафторэтилена с этиленом ТУ 301-05-17-89. Структурная формула: $(-CF_2 - CF_2 -)_n - (-CH_2 - CH_2 -)_m$. Фторопласт-40 стоек к действию кипящих концентрированных серной, азотной и соляной кислот, плавиковой кислоты, 45 %-ного раствора едкого натра и большинства известных растворителей. При действии этих сред физико-механические свойства изменяются незначительно. Фторопласт-40 – частично фторированный полимер. Сохраняет достаточную термическую и химическую стойкость, высокие диэлектрические показатели, отличается отличной прочностью, жесткостью, сопротивлением к истиранию, повышенной стойкостью к радиационному излучению в широком диапа-

зоне температур. Обладает высокой атмосферостойкостью. Материал не стареет при длительном световом и атмосферном воздействии. Изделия, подвергнутые тепловому (до плюс 200°C) и световому воздействию в течение тысяч часов, практически не изменяют механических свойств [2].

Для нанесения никельфторопластовых покрытий готовили суспензии на основе водной дисперсии сополимера тетрафторэтилена с этиленом и сульфатно-хлоридного электролита никелирования Уоттса, при этом в него вносили расчетное количество полимерной фторопластовой концентрированной дисперсии (фторопластовый порошок в воде в присутствии поверхностно-активных веществ) и осуществляли диспергирование на механической мешалке EP-10 в течение одного часа.

Концентрация компонентов в сульфатно-хлоридном электролите никелирования Уоттса составляла, г/дм³:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200-250;

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 25-30;

H_3BO_3 – 25-30;

Условия pH = 4,5–5,5 t = 20-25 °C.

Все компоненты растворяли в дистиллированной воде отдельно (H_3BO_3 растворяли при 60°C и перемешивании), затем сливали вместе и перемешивали. После отстаивания и охлаждения готовый электролит фильтровали.

Для расширения области применения никельфторопластового покрытия использовали введение в состав покрытия различных наполнителей, в том числе железоксидный пигмент и сажу. Красная окись железа очень устойчива к действию солнечного света, атмосферных влияний, щелочей и слабых кислот. Укрывистость красной окиси превосходит укрывистость всех пигментов за исключением сажи. Пигменты непосредственно вводились во фторопластовую дисперсию в 5% соотношении к сухому веществу.

Покрытия наносились на стальные пластины на толщину 20, 50 и 100 мкм. В результате были получены образцы с никельфторопластовым, никельфторопластовым с железоксидным пигментом и никельфторопластовым с сажой ДГ-100, которые подвергались сравнительному испытанию на износостойкость на машине трения с нагрузкой 500 г. Покрытия испытывались до появления задира.

В результате полученных испытаний определили, что износостойкость выше у покрытий с содержанием в нем железоксидного пигмента. Также толщина покрытия влияет на длительность работы полученных образцов. Чем толще покрытие, тем износ ниже (табл. 1).

Таблица 1. Износостойкость электрохимических композиционных покрытий

Название покрытий	Толщина, мкм	Длительность истирания, мин
Покрытие из никельфторопластовой суспензии с содержанием фторопласта 100 г/л	20	52
	50	65
	100	90
Покрытие из никельфторопластовой суспензии с содержанием фторопласта 100 г/л с сажой ДГ-100, 5г/100 г Фт	20	98
	50	120
	100	160
Покрытие из никельфторопластовой суспензии с содержанием фторопласта 100 г/л и железистого пигмента 5г/100 г Фт	20	150
	50	170
	100	210

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977. 272 с.
2. Фторполимеры. Свойства и применение. Каталог-справочник. 3-е изд, перераб. и доп. Киров: ОАО «Дом печати – Вятка», 2008. 64 с.

**СОВМЕСТНАЯ АДсорбция БУТАНОЛА
И АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ГРАНИЦЕ
ЭЛЕКТРОД/ЭЛЕКТРОЛИТ**

С.С. Куликова, А.Ю. Лопаткина, С.И. Карпов

Научный руководитель – С.И. Карпов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Исследовано взаимовлияние бутилового спирта и аминокислоты при адсорбции на границе раздела электрод/раствор электролита. Рассчитаны изотермы двумерного давления и определены зависимости энергии адсорбции от потенциала электрода.

Ключевые слова: энергия адсорбции, бутанол, аминокислотная кислота, скачок потенциала, изотерма двумерного давления.

**JOINT ADSORPTION OF BUTANOL
AND AMINOACETIC ACID
ON THE ELECTRODE / ELECTROLYTE BORDER**

S.S. Kulikova, A.Yu. Lopatkina, S.I. Karpov

Scientific Supervisor – S.I. Karpov, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The interaction of butyl alcohol and aminoacetic acid during adsorption at the electrode / electrolyte solution interface has been studied. The isotherms of two-dimensional pressure are calculated and the dependence of the adsorption energy on the electrode potential is determined.

Keywords: adsorption energy, butanol, aminoacetic acid, potential jump, two-dimensional pressure isotherm.

Адсорбция слабо адсорбирующегося глицина, в отличие от аминокислот с более длинной углеводородной цепью, происходит, в основном, за счет взаимодействия заряженных групп $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{COO}^-$ на концах молекулы с поверхностью электрода. Поэтому зависимость энергии адсорбции аминокислотной кислоты (АК) от потенциала электрода имеет вид

перевернутой параболы. Представляло интерес изучить влияние глицина на адсорбционное поведение бутилового спирта (БС), адсорбция которого на электроде определяется исключительно эффектом «выжимания» органического вещества из водного растворителя.

Были проведены электрокапиллярные исследования в водных растворах сульфата натрия с добавками БС, АУК и их смеси. Последние показали, что адсорбция БС и смеси БС с АУК существенно снижают пограничное натяжение и смещают максимум электрокапиллярной кривой (ЭКК) в анодную область. Зависимости понижения пограничного натяжения $\Delta\sigma$ от потенциала электрода E показали, что введение АУК лишь незначительно смещает максимум поверхностной активности БС в катодную сторону, одновременно повышая её в катодной и снижая в анодной области потенциалов.

Из ЭКК были рассчитаны изотермы двумерного давления для незаряженной поверхности электрода ($\Delta\sigma - \lg c$) и определена зависимость сдвига адсорбционного скачка потенциала от логарифма концентрации БС ($\Delta E_{из} - \lg c$). Из анализа полученных данных следует, что АУК уменьшает специфическое взаимодействие БС с поверхностью электрода. Однако величина предельной адсорбции, отвечающая максимальному заполнению поверхности и рассчитанная, согласно основному уравнению электрокапиллярности по предельному наклону изотермы двумерного давления при потенциале максимальной адсорбции

$$\Gamma_m = \frac{1}{2,3RT} \left(\frac{\partial \Delta\sigma}{\partial \lg c} \right)_E, \text{ не изменяется.}$$

То есть на незаряженной поверхности электрода и в присутствии в растворе АУК при предельном заполнении на поверхности находятся молекулы только бутилового спирта, однако для достижения того же значения Γ_m необходима более высокая концентрация БС.

Используя методику [1], по сдвигу начального участка экспериментальных изотерм двумерного давления при постоянном потенциале электрода ($E = \text{const}$) относительно стандартного состояния, за которое была выбрана достаточно малая величина $\Delta\sigma = 2$ мН/м при концентрации адсорбата $c = 1$ моль, были построены зависимости энергии адсорбции от потенциала электрода (рис.1). Из рисунка видно, что зависимость энергии адсорбции ΔG_a^0 от потенциала в обоих случаях имеет вид параболы, что хорошо согласуется с теорией адсорбции органических веществ на электроде [2].

Кривая 2 отражает изменение энергии адсорбции молекул БС с изменением потенциала под влиянием добавки АУК с учетом «высаливающего действия» последней. Сравнение кривых 1 и 2 свидетельствует

о том, что добавка АУК к раствору БС ослабляет взаимодействие молекул БС с поверхностью электрода. Причем это ослабление проявляется сильнее в анодной области потенциалов, чем в катодной. Вероятно, это связано с более сильным взаимодействием отрицательно заряженной группы $-\text{COO}^-$ с поверхностью электрода по сравнению с положительно заряженной группой $-\text{NH}_3^+$.

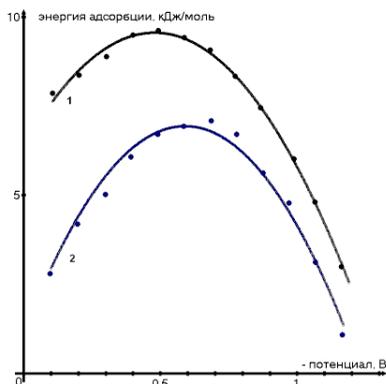


Рис.1. Зависимости энергии адсорбции от потенциала электрода в растворах:

1 – бутанола на фоне 0,1 М Na_2SO_4 ; 2 – то же с добавкой 1 М АУК.
Кривая 2 – с учетом поправки на эффект «высаливания»

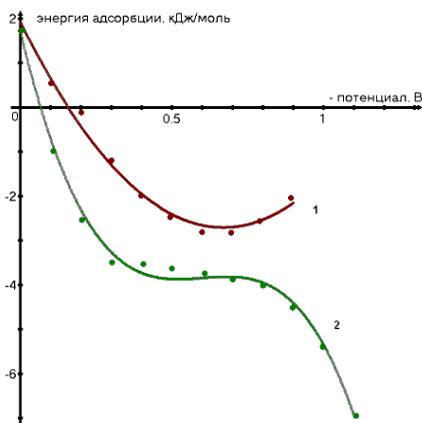


Рис. 2. Зависимости энергии адсорбции от потенциала электрода в растворах:

1 – АУК на фоне 0,1 М Na_2SO_4 ; 2 – то же с добавкой 0,1 М бутанола

Дополнительно была исследована адсорбция АУК в присутствии постоянной добавки БС. Из сравнения изотерм двумерного давления на не заряженной поверхности электрода следует, что введение БС в раствор АУК повышает поверхностную активность последней, что может быть связано с меньшей растворимостью АУК в спирте [3].

Из анализа зависимостей энергии адсорбции от потенциала электрода (кривые 1 и 2 на рис. 2.) следует, что, при достаточном удалении от потенциала не заряженной поверхности в анодную область в растворе фона (т.е. там, где ещё нет адсорбции БС) - энергия адсорбции в растворах чистой АУК и с добавкой БС практически совпадают. По мере роста адсорбции БС происходит снижение энергии адсорбции АУК.

Для объяснения необычной формы зависимости ΔG_a^0 от E для АУК в присутствии БС следует учитывать зависимость ориентации цвиттер-иона АУК и взаимодействие её концевых групп с молекулами БС при изменении заряда электрода. Так молекулы спирта ориентированы положительным концом диполя к поверхности электрода. Цвиттер-ион АУК при положительных зарядах электрода ($q > 0$) направлен группой $-\text{COO}^-$, а при $q < 0$ - группой $-\text{NH}_3^+$ к поверхности электрода. Так как специфическое взаимодействие в первом случае сильнее то и уменьшение ΔG_a^0 происходит более резко при отрицательных зарядах поверхности электрода.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что при совместной адсорбции АУК и БС происходит взаимное ослабление специфического взаимодействия молекул каждого из компонентов с поверхностью электрода. Способность молекул АУК ослаблять взаимодействие органических добавок с поверхностью электрода может служить основанием для использования АУК в качестве блескообразующей и выравнивающей добавки при гальваническом осаждении покрытий из олова, бронзы, латуни.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адсорбционное поведение многофункциональных производных нафталина на различных границах раздела / В.М. Герович, Б.Б. Дамаскин, И.В. Кульбацкая, Д.Г. Лемешева // Электрохимия. 1983. Т.19. С.649-655.
2. Дамаскин Б.Б. Адсорбция органических соединений на электродах / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, В.В. Батраков. М.: Наука, 1968. 334 с.
3. Перельман В.И. Краткий справочник химика / под общ. ред. чл-корр. АН СССР Б.В. Некрасова. М.: Госхимиздат, 1954. 559 с.

О РОЛИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ БРОНЗЫ НА ЧУГУННЫХ ТОРМОЗНЫХ КОЛОДКАХ

А.А. Попков, А.В. Павлов

Научный руководитель - А.В. Павлов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Нанесение желтой бронзы на чугунные тормозные колодки электрохимическим методом позволяет значительно повысить статус материала колодок при эксплуатации на железнодорожном транспорте

Ключевые слова: электролиз, желтая бронза, чугунные тормозные колодки, материал Диафрикт.

ABOUT THE ROLE ELECTROPLATED BRONZE ON CAST IRON BRAKE PADS

A.A. Popkov, A.V. Pavlov

Scientific Supervisor - A.V. Pavlov, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Applying yellow bronze on cast iron brake pads by electrochemical method can significantly improve the status of the material of the pads during operation on railway transport

Keywords: Electrolysis, yellow bronze, cast iron brake pads, material Diafrict.

В настоящее время чугунные тормозные колодки используются, в основном, на пассажирских вагонах железнодорожного транспорта. Они не имеют отказов в работе при умеренных скоростях (до 100 км/ч) подвижного состава. Однако в условиях экстренного торможения при скорости 140 км/ч они горят открытым пламенем за счёт высокого содержания графита в чугуне. По этой причине чугунные тормозные колодки не рекомендуется ставить на железнодорожные цистерны, перевозящие различные углеводороды, и на хопперы, транспортирующие уголь и торф.

Европейские тормозные колодки не подвержены возгоранию при скоростях движения много больших, чем 140 км/ч, так как основой

фрикционного материала является композиция «Диафрикт», близкая по составу к бронзе.

Поэтому для предотвращения возгорания чугунных тормозных колодок в условиях экстренного торможения предложен способ нанесения на поверхность катания колодки гальванического бронзового покрытия. Бронзовое покрытие толщиной до 50 микрон во время торможения легко переходит с поверхности колодки на поверхность катания колеса. При этом изменяется механизм окисления графита в чугуне, и тем самым, устраняется причина возгорания.

Для получения бронзового покрытия выбран электролит бронзирования с добавкой гидрохинона, обладающий большой рассеивающей способностью. Использование данного электролита ($\text{pH} = 8 \div 8,3$) при комнатной температуре позволяет получать качественные покрытия желтой бронзы в диапазоне плотностей тока от 0,5 до 1,5 А/дм² с использованием в качестве растворимых анодов бронзу следующего состава: олово-10%, фосфор-0,1 %, остальное – медь.

АДСОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛ-ВИНИЛ-ПИРИДИНА НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД / ЭЛЕКТРОЛИТ

Е.М. Одинцов, С.И. Карпов

Научный руководитель – С.И. Карпов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Исследовано адсорбционное поведение сополимеров 2-метил-5-винил-пиридина и 2-метил-5-винил-пиридин-N-оксида на границе раздела электрод/раствор электролита. Рассчитаны изотермы двумерного давления и определены зависимости энергии адсорбции от потенциала электрода. Предложен метод оценки доли окисленных звеньев в молекуле сополимера.

***Ключевые слова:** полиэлектролиты, сополимеры, энергия адсорбции, скачок потенциала, изотерма двумерного давления.*

ADSORPTION BEHAVIOR OF SOME METHYL-VINYL-PYRIDINE COPOLYMERS ON THE ELECTROD / ELECTROLYT BORDER

E.M. Odintsov, S.I. Karpov

Scientific Supervisor – S.I. Karpov, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

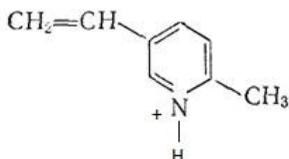
Yaroslavl State Technical University

The adsorption behavior of copolymers of 2-methyl-5-vinyl-pyridine and 2-methyl-5-vinyl-pyridine-N-oxide at the electrode / electrolyte solution interface has been studied. The isotherms of two-dimensional pressure are calculated and the dependence of the adsorption energy on the electrode potential is determined. A method for estimating the proportion of oxidized units in a copolymer molecule is proposed.

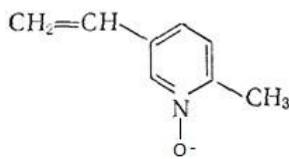
***Keywords:** polyelectrolytes, copolymers, adsorption energy, potential jump, two-dimensional pressure isotherm.*

В работе была исследована адсорбционная активность полимера 2-метил-5-винилпиридина (ПВП) и его сополимеров с 2-метил-5-винилпиридин-N-оксидом (ПВПО-х), отличающихся долей окисленных звеньев в молекуле сополимера. Здесь и далее х – процент (%) окислен-

ных звеньев ($x = 10, 17; 43; 56; 80$). Исследовались подкисленные до $\text{pH}=5$ водные растворы на фоне $0,1\text{N}$ сульфата натрия. Поэтому исследуемые вещества находились в ионной форме:



ПВП



ПВПО

Данные электрокапиллярных измерений в растворе сульфата натрия с добавками ПВП различной концентрации свидетельствуют о существенной адсорбируемости ПВП в области отрицательных зарядов поверхности электрода, а также в области потенциала нулевого заряда (п.н.з.) и о десорбции его с поверхности при её положительных зарядах.

Смещение п.н.з. в положительную сторону по мере увеличения концентрации адсорбата указывает на ориентацию полимера положительно заряженным азотом в сторону незаряженной поверхности электрода. В то же время сильная адсорбция ПВПО-80 наблюдается практически во всей исследованной области потенциалов, в том числе и на положительно заряженной поверхности электрода. Последнее может быть объяснено тем, что молекула сополимера ориентируется отрицательно заряженным кислородом к положительно заряженной поверхности электрода. Наличие отрицательно заряженного кислорода в молекуле ПВПО сказывается также и на сдвиге п.н.з. в положительную сторону, который, по мере увеличения концентрации адсорбата, проявляется слабее. Таким образом, присутствие окисленных звеньев в исследуемых высокомолекулярных соединениях заметно влияет на их адсорбционное поведение и, соответственно, на форму электрокапиллярных кривых (ЭКК).

Исследование адсорбируемости сополимеров ПВПО-10, ПВПО-17, ПВПО-43 и ПВПО-56 показали, что они занимают промежуточное положение между крайними формами ПВП и ПВПО-80

Из ЭКК были рассчитаны изотермы двумерного давления ($\Delta\sigma - \lg c$) при различных потенциалах электрода ($E_i = \text{const}$). По сопоставлению изотерм соответствующих одинаковому значению потенциала электрода исследованные вещества по адсорбционной активности можно расположить в следующий ряд:

ПВП < ПВПО-10 < ПВПО-17 < ПВПО-43 < ПВПО-56 < ПВПО-80, что свидетельствует о зависимости адсорбционной активности макромолекулы от количества окисленных звеньев.

Используя методику [1], по сдвигу начального участка экспериментальных изотерм двумерного давления при постоянном потенциале электрода ($E = \text{const}$) относительно стандартного состояния, за которое была выбрана достаточно малая величина $\Delta\sigma = 5 \text{ мН/м}$ при концентрации адсорбата $c = 1 \text{ моль}$, были построены зависимости свободной энергии адсорбции от потенциала электрода (рис. 1).

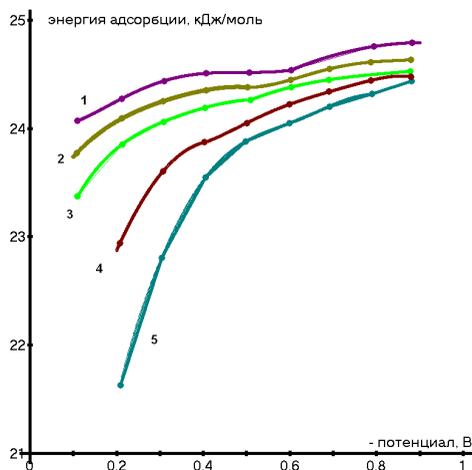


Рис. 1. Зависимости энергии адсорбции от потенциала электрода в растворах сополимеров:
 1 – ПВПО-80; 2 – ПВПО-56; 3 – ПВПО-17; 4 – ПВПО-10; 5 – ПВП.

Кривая 5, соответствующая ПВП, имеет обычную параболическую форму, что хорошо согласуется с теорией адсорбции органических веществ на электроде [2]. Кривые 1, 2, 3, 4, соответствующие сополимерам с разной долей окисленных звеньев в молекуле, состоят из двух участков, что говорит о существовании двух адсорбционных состояний.

Благодаря высокой гибкости и подвижности полимерной цепи, на отрицательно заряженной поверхности электрода макромолекула сополимера может располагаться положительно заряженным азотом в сторону поверхности электрода.

При положительном заряде поверхности электрода макромолекулы могут ориентироваться отрицательно заряженным кислородом к электроду.

В случае ПВП, у которого нет окисленных звеньев, при изменении знака заряда поверхности электрода, переориентации не происходит. Последний адсорбируется только на отрицательно заряженной и не заряженной поверхности электрода.

Используя зависимости сдвига адсорбционного скачка потенциала от логарифма концентрации адсорбата ($\Delta E_{нз} - \lg c$) для всех исследованных форм адсорбата, при определенном значении $\lg c = \text{const}$ можно построить калибровочный график зависимости $\Delta E_{нз}$ от доли окисленных звеньев в молекуле сополимера. С помощью последнего, по сдвигу п.н.з. можно определять долю окисленных звеньев в макромолекуле исследованного сополимера.

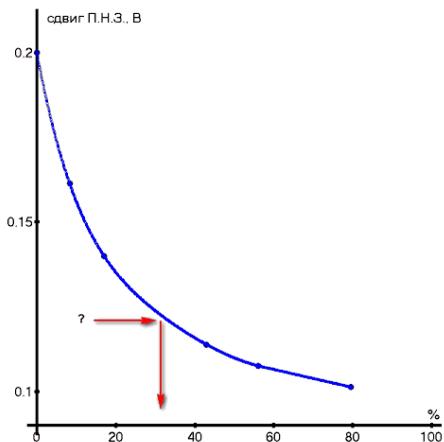


Рис. 2. Калибровочный график зависимости $\Delta E_{нз}$ от доли окисленных звеньев в молекуле сополимера

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адсорбционное поведение многофункциональных производных нафталина на различных границах раздела / В.М. Герович, Б.Б. Дамаскин, И.В. Кульбацкая, Д.Г. Лемешева // Электрохимия. 1983. Т.19. С.649-655.
2. Дамаскин Б.Б. Адсорбция органических соединений на электродах / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, В.В. Батраков. М.: Наука, 1968. 334 с.

ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННО-МОДУЛИРОВАННЫХ ПЛЕНОК

Р.Р. Буданцева, Ю.Д. Заиченко, А.В. Павлов

Научный руководитель - А.В. Павлов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Получение многослойных композиционно-модулированных плёнок на основе никель-золото осуществлялось с использованием однованного метода с применением импульсного тока. В результате электрохимического осаждения при изменении плотности тока от 50 до 0,7 А/м² получают сплавы золото-никель с различным содержанием компонентов, которые образуют многослойные композиционно-модулированные плёнки.

Ключевые слова: Многослойные композиционно-модулированные плёнки, однованный электрохимический метод, импульсный ток, сплав золота и никеля.

OBTAINING A MULTILAYER COMPOSITION-MODULATED FILMS

R.R. Budanceva, Y.D. Zaychenko, AV Pavlov

Scientific Supervisor - A.V. Pavlov, Candidate of Technical Sciences
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Obtaining a multilayer composition-modulated films based on Nickel-gold was carried out using odnofaznogo method using pulsed current. In the result of electrochemical deposition while changing the current density from 50 to 0.7 A/m² are obtained alloys of gold and Nickel with different content of components that form a layered composition-modulated film.

Keyword: Multilayer composition-modulated films, odnowiony electrochemical method, the pulse current, an alloy of gold and nickel.

Многослойные композиционно-модулированные плёнки относятся к композиционным материалам. Интерес к композиционно-модулированным плёнкам появился с открытием эффекта гигантского магнетосопротивления Грюнбергом и Фертом в конце прошлого века [1]. Эффект заключается в том, что комбинация очень тонких ферромагнитных металлических слоёв, разделённых немагнитными проводящими слоями металла, в магнитном поле демонстрирует очень большие изменения электрического сопротивления [2]. Основная сфера применения данного эффекта - датчики магнитного поля, используемые для считывания информации в жёстких дисках, биосенсорах, устройствах микроэлек-

троемеханических систем и др. Обладающие гигантским магнетосопротивлением многослойные структуры применяются в магниторезистивной оперативной памяти в качестве ячеек, хранящих один бит информации.

Многослойные композиционно-модулированные плёнки можно получать электрохимическим путём. Изготовление многослойных композиционно-модулированных плёнок осуществлялось с использованием однованного метода из электролита, содержащего дицианоаурат (I) калия, сульфат никеля, лимонную кислоту и трилон Б [3]. Для уменьшения натяжения и достижения параллельной ориентации слоёв в электролит добавляли гипофосфит натрия.

Потенциалы осаждения никеля $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25$ В и золота $\varphi_{\text{Au}^{+}/\text{Au}} = +1,69$ В заметно различаются, поэтому осаждение слоёв никеля и золота было достигнуто за счёт изменения потенциала или тока. Изменение состава слоёв стало возможным за счёт сочетания благородного (золото) компонента с неблагородным (никель) компонентом. Для осаждения плёнок применялся импульсный ток, создаваемый с использованием программатора потенциостата ИРС -рго. При импульсах низкого тока осаждалось только золото, при более высоком токе и более отрицательном (катодном) потенциале никель осаждался вместе с золотом. Концентрация ионов золота составляла 0,001 моль/л, это необходимо для того, чтобы при совместном осаждении количество соосажденного с никелем золота было незначительным.

При плотности тока от 50 А/дм² происходило осаждение сплава, содержащего 63 % золота и 37 % никеля, при снижении плотности тока до 0,7 А/дм² - осаждался сплав с 22% золота и 78% никеля.

Определение состава сплава проводилось методом рентгеновской дифрактометрии. Согласно данным СЭМ-изображения разреза никель-золотого слоя, полученных в режиме отображения во вторичных и обратном рассеянных электронах, имеется небольшая рябь слоёв. Однако, согласно [4], для наиболее важного применения эффекта гигантского магнетосопротивления, рябь слоёв многослойной композиционно-модулированные плёнки не допустима.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Layered magnetic structures: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers / P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, and H. Sowers // *Physical Review Letters*. 1986, V.57. P. 2442
2. *Ферт А.* Происхождение, развитие и перспективы спинтроники // *Успехи физ. наук*. 2008. Т. 178, № 12. С. 1336-1348.
3. *Zielonka А.* Electrochemically deposited cobalt/aurum (Co/Au) film into porous silicon: Structural investigation and magnetic properties // *Galvanotechnik*. 1997. V.88, № 4. P.1122
4. Decomposition of the magnetoresistance of multilayers into ferromagnetic and superparamagnetic contributions. / I. Bakonyi, L. Péter, Z. Rolik, K. Kiss-Szabó, Z. Kupa, J. Tóth, J. Pádár // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2004. V. 70, № 5. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.054427.

О ВЛИЯНИИ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМОВОГО СПЛАВА НА ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ МЕЖДУ МЕТАЛЛИЗИРОВАННОЙ ТКАНЬЮ И ПОЛИМЕРОМ

Т.Н. Ефимова, А.В. Павлов

Научный руководитель - А.В. Павлов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Нанесение электрохимическим способом на металлизированную ткань никель-вольфрамового сплава позволяет улучшить свойства радиационно-защитных матов, при этом на прочность связи между тканью и полимером сплав никель-вольфрам не оказывает заметного влияния.

Ключевые слова: Электролиз, сплав никель-вольфрам, металлизированная ткань, полимер, прочность связи.

ON THE INFLUENCE OF THE NICKEL-TUNGSTEN ALLOY ON THE BOND STRENGTH BETWEEN THE METALLIC CLOTH AND THE POLYMER

T. N. Efimova, A.V. Pavlov

Scientific Supervisor - A.V. Pavlov, Candidate of Technical Sciences
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Electrochemical application of Nickel-tungsten alloy on the metallized fabric allows to improve the properties of radiation-protective mats, while Nickel-tungsten alloy does not have a noticeable effect on the bond strength between the fabric and the polymer.

Keyword: Electrolysis, the alloy is Nickel-tungsten, metalized textile, polymer, bonding strength.

При создании слоистых радиационно-защитных матов могут возникать проблемы, связанные с низкой прочностью связи между тканной основой и полимерным составом. Недостаточная прочность связи между тканью и полимерным составом может привести к частичному расслоению матов, возникновению пузырей в полимерной основе, смещению слоёв между собой и снижению функциональных характеристик радиационно-защитного материала.

Для повышения радиационно-защитных свойств матов в качестве тканной основы используется металлизированная ткань, на которую электролизом наносится никель-вольфрамовый сплав, а в качестве полимерного состава - резиновая смесь на основе бутил- и этиленпропиленового каучуков и наполнителем, содержащим соединения вольфрама [1].

Резиновые смеси на основе бутил- и этиленпропиленового каучуков обладают достаточным сопротивлением озону и жестким излучениям, хорошей прочностью связи между текстильной основой и полимером. Из данных резиновых смесей изготавливают прорезиненные ткани для общевойскового защитного комплекта российской армии.

При нанесении на металлизированную ткань никель-вольфрамового сплава из водных цитратных электролитов живое сечение текстильной основы уменьшается, но при этом показатель прочности связи между текстильной основой и полимером практически не изменяется по сравнению с исходной тканью. Это объясняется тем, что свежесаженный сплав никель-вольфрам обладает некоторым модифицирующим действием на полимерный состав, которое нивелирует снижение живого сечения текстильной основы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 6828578 В2 US, МКИ⁷ G 21 F 3/02. Light Weight radiation protective articles and methods for making them / Ronald Demeo, Joseph Kucherovsky. Заявл. 09.09.2002.

**ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ПОЛИАМИДНОГО
ОТВЕРДИТЕЛЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА И КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ
НЕПИГМЕНТИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

А.Н. Потапчик, А.Л. Егорова

Научный руководитель – А.Л. Егорова, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

В работе исследуется влияние соотношения полиамидный отвердитель–эпоксидная смола на физико-механические свойства и кинетику отверждения непигментированных эпоксидных покрытий. Показано, что применение отвердителя в количествах, большие стехиометрического, приводит к уменьшению твёрдости покрытий на начальных этапах их формирования и увеличению содержания гель-фракции в плёнке.

Ключевые слова: эпоксидная смола, полиамидный отвердитель, прочность при ударе, твёрдость, кинетика отверждения

**THE INFLUENCE OF THE QUANTITY OF POLYAMIDE
RESIN CURING AGENT ON PHYSICO-MECHANICAL
PROPERTIES AND THE KINETICS OF THE CURING
OF UNPIGMENTED EPOXY COATINGS**

A.N. Potapchik, A.L. Egorova

Scientific Supervisor – A.L. Egorova, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Belarusian State Technological University

The effect of the polyamide curing agent-epoxy resin ratio on the physical and mechanical properties and kinetics of curing of unpigmented epoxy coatings is investigated. Thus it is shown that the using of a hardener in quantities higher than stoichiometric quantity results in a decrease in the hardness of the coatings at the initial stages of their formation and an increase in the content of the gel fraction in the film.

Keywords: epoxy resin, polyamide hardener, impact strength, hardness, kinetics of curing.

На свойства эпоксидных лакокрасочных покрытий в значительной степени влияет тип и количество используемого отвердителя. Выбирая

отвердители различной химической природы и функциональности, можно изменять свойства покрытий в широких пределах.

В работе изучено влияние количества полиамидного отвердителя на физико-механические свойства покрытий, сформированных из непигментированных эпоксидных лакокрасочных материалов, основанных на эпоксидной смоле «CHS-EPOXY 210×75» производства Spolcheme (содержание эпоксидных групп 2328 ммоль/кг).

Твердость лакокрасочного покрытия определяли с помощью маятникового прибора в соответствии со стандартами ISO 1522 и ГОСТ 5233 «Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости по маятниковому прибору». В работе применяли маятниковый прибор типа ТМЛ (маятник А (Кенига)).

Определение прочности при ударе производили по ГОСТ 4765. Испытание проводили при температуре $(20,0 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха не более $(65 \pm 5)\%$. Пластинку помещали на наковальню под боек покрытием вверх, следя за тем, чтобы она плотно прилегала к поверхности наковальни. Участок пластинки, на который падал груз, находился на расстоянии не менее 20 мм от края пластинки и не менее 40 мм от центра других участков, подвергшихся удару.

За ударную прочность покрытия принимается наибольшая высота, при свободном падении с которой груз массой 1 кг не вызывает разрушения покрытия. Ударная прочность выражается в сантиметрах.

В качестве отвердителя применялся раствор полиамидной смолы в ксилоле с аминным числом 171 мг КОН/г. Также изучалась кинетика отверждения по изменению массовой доли гель-фракции в пленке, которая определялась экстракцией ее в растворителе.

Отвердитель вводился в соотношениях смола–отвердитель 0,8:1,0, 1,0:1,0 и 1,2:1,0 (из расчета на стехиометрическое количество). Массы компонентов рассчитывались через содержание эпоксидных групп и аминное число отвердителя (АЧ)

На рис. 1 изображена зависимость изменения твердости покрытий от количества отвердителя на 1,2 и 7 сутки после нанесения.

Как видно из рис. 1, введение отвердителя в соотношении 1,2:1,0 приводит к уменьшению твердости покрытий, возможно из-за того, что использующийся полиамидный отвердитель выступает в роли пластификатора.

Введение меньшего количества отвердителя (соотношение 0,8:1) не оказывает существенного влияния на показатель твердости покрытия.

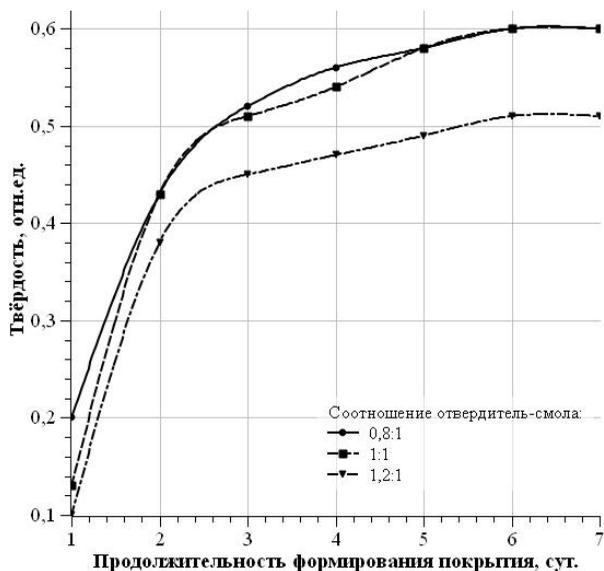


Рис. 1. Зависимость твёрдости покрытий от количества отвердителя и продолжительности формирования покрытий

В табл. 1 отображены результаты измерения прочности покрытий при ударе на 1, 2, и 7 сутки после нанесения.

Таблица 1. Изменение прочности покрытий при ударе в зависимости от количества отвердителя и продолжительности формирования покрытий

Соотношение смола-отвердитель	Прочность при ударе (см) в зависимости от продолжительности формирования покрытий, сут.		
	1	2	7
0,8:1,0	15	20	100
1,0:1,0	15	20	100
1,2:1,0	5	10	100

Данные из табл. 1 свидетельствуют о том, что введение отвердителя в количестве большинства стехиометрического, приводит к уменьшению прочности при ударе на начальных стадиях формирования покрытий (на 1–2 сутки). Даже при соотношении смола-отвердитель 0,8:1,0 прочность покрытий при ударе сохраняется на уровне 100 см.

На рис. 2 представлена зависимость изменения массовой доли гелевой фракции во времени, которая характеризует кинетику отверждения.

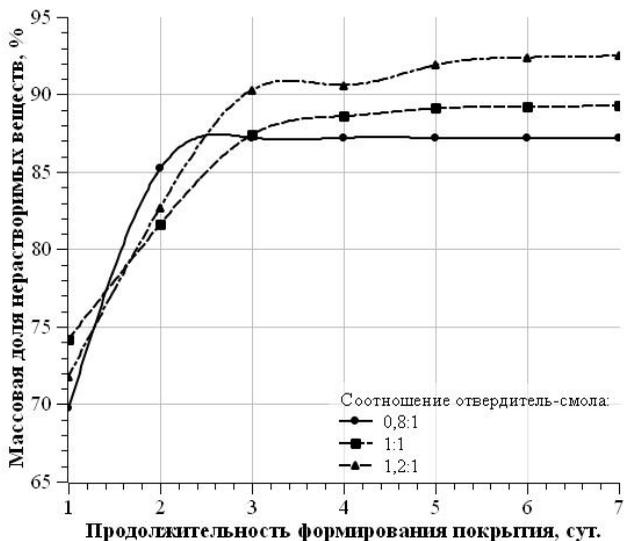


Рис. 2. Зависимость содержания массовой доли гель-фракции в покрытии от количества отвердителя и продолжительности формирования покрытий

Как видно из рис. 2, увеличение соотношения смола-отвердитель (от 0,8:1,0 до 1,2:1,0) приводит к увеличению содержания гель-фракции в покрытии. По истечении трех суток этот процесс практически прекращается, что свидетельствует об окончании химического отверждения в покрытиях.

Таким образом, введение отвердителя в количестве, больше стехиометрического, приводит к формированию покрытия с меньшей твёрдостью (на 0,1 отн. ед.), возможно, из-за пластифицирующего эффекта высокомолекулярного отвердителя.

Продолжение процесса увеличения твёрдости покрытий после достижения постоянства содержания гель-фракции, свидетельствует о протекании структурных превращений в покрытии (ориентации и образования надмолекулярных структур).

**ВЛИЯНИЕ ОКРАШЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ
НА ГРИБОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЯ ПРИ 25 %-НОМ
СОДЕРЖАНИИ ПИГМЕНТНОЙ ЧАСТИ В ВОДНО-
ДИСПЕРСИОННОМ ЛАКОКРАСОЧНОМ МАТЕРИАЛЕ**

Е.Н. Сабадаха, Д.В. Эсауленко

Научный руководитель – Е.Н. Сабадаха, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

В статье показана грибостойкость покрытия, полученного на основе водно-дисперсионного лакокрасочного материала, нанесенного на деревянную и минеральную поверхность. Установлено, что при 25 % содержании пигментов и наполнителей в лакокрасочной композиции древесина снижала грибостойкость, а минеральная подложка увеличивала способность покрытий ингибировать рост плесневых грибов.

***Ключевые слова:** плесневое поражение, грибостойкость, водно-дисперсионный лакокрасочный материал, деревянная поверхность, минеральная поверхность, пигментная часть.*

**INFLUENCE OF THE PAINTED SURFACE
FOR FUNGINERTNESS OF COATING AT 25%
CONTENT OF THE PIGMENT PART IN WATERBORNE
PAINTWORK MATERIAL**

E.N. Sabadakha, D.V. Esaulenko

Scientific Supervisor – E.N. Sabadakha, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

In the article was shown the fungi resistance of the coating on the base of a waterborne paint material applied to a wooden and mineral surface. It was found that at 25% of the pigments and fillers content in the paintwork composition the wood reduced the mushroom resistance, and the mineral substrate increased the ability of the coatings to inhibit the growth of fungi.

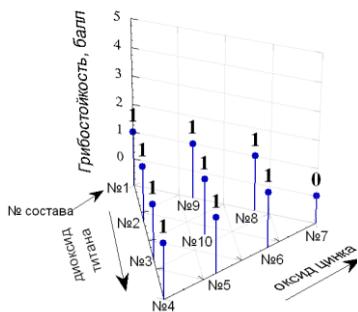
***Keywords:** mold damage, mushroom resistance, waterborne paint, wood surface, mineral surface, pigment part.*

Лакокрасочные материалы с биозащитными свойствами должны быть более высокого качества, чем обычные краски: образовывать долговечные, устойчивые к смыванию покрытия, обладать стойкостью к агрессивным средам и водостойкостью, быть устойчивыми к биоповреждениям. Чтобы удовлетворять указанным требованиям краски должны содержать большее количество дисперсии, чем обычные, их объемная концентрация пигмента (ОКП) должна составлять 25–40 [1].

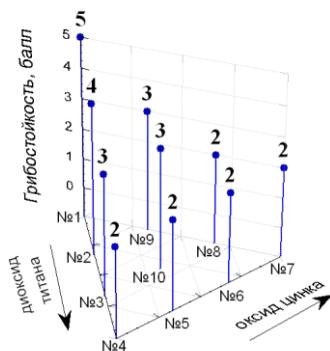
При планировании эксперимента использовали симплекс-решетчатые планы Шеффе [2, 3]. Для проведения исследований в локальных областях факторного пространства накладывались ограничения по двум компонентам: диоксиду титана и оксиду цинка. Третий компонент – кальцит определялся вычитанием из суммы компонент диоксида титана и оксида цинка. Обычно для обеспечения высокой укрывистости и белизны покрытий рецептуры водно-дисперсионных красок с улучшенными эксплуатационными характеристиками содержат большое количество диоксида титана (15–20 %) [4]. Так как в рецептуру вводился еще один белый пигмент, который также влиял на технические характеристики покрытия, интервал варьирования TiO_2 составил 10–20 %. ZnO использовался в качестве фунгитоксичного пигмента. Количество ZnO приняли в пределах 5–20 % (покрытия на основе модельных композиций полностью ингибировали рост плесневых грибов при содержании ZnO в указанных пределах). В таблице 1 приведена матрица планирования со значениями пигментной части в натуральном и кодированном масштабах.

Таблица 1. Матрица планирования

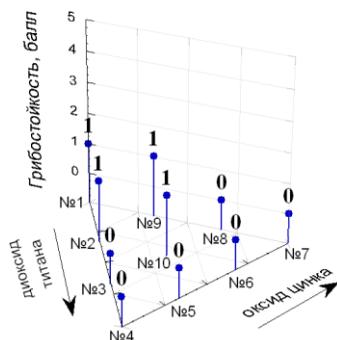
№ состава	Состав пигментной части						ОКП, %
	В кодированном масштабе			В натуральном масштабе			
	x_{1j}	x_{2j}	x_{3j}	TiO_2	ZnO	$CaCO_3$	
1	0	0	1	10	5	10	34,6
2	0,33	0	0,67	13,3	5	6,7	33,2
3	0,67	0	0,33	16,7	5	3,3	31,7
4	1	0	0	20	5	0	30,3
5	0,67	0,33	0	16,7	8,3	0	29,4
6	0,33	0,67	0	13,3	11,7	0	28,5
7	0	1	0	10	15	0	27,6
8	0	0,67	0,33	10	11,7	3,3	30,1
9	0	0,33	0,67	10	8,3	6,7	32,5
10	0,333	0,333	0,333	13,3	8,3	3,4	34,6



a – свободная пленка;



б – деревянная подложка;



в – минеральная подложка

Рис. 1. Грибостойкость покрытий на различных подложках

Известно, что на биозащитные свойства покрытий существенное влияние оказывает окрашиваемая поверхность. Поэтому грибостойкость покрытий определяли на минеральной (шпатлевка различных составов) и деревянной подложках, а также на свободной пленке без подложки по ГОСТ 9.050 метод 1 (в условиях исключающих дополнительный источник питания). Контролем служили образцы шпатлевки и древесины без покрытия, зараженные суспензией спор грибов. Контрольные образцы испытывались в тех же условиях, что и экспериментальные покрытия.

На древесине грибы развивались интенсивнее (3 балла), чем на минеральной подложке (1 балл). Древесина в отличие от минеральных подложек является органическим материалом природного происхождения и служит источником углеродного питания для многих живых организмов. Снижают грибостойкость древесины также определенная температура и кислый pH среды, как известно, слабо кислая среда благоприятна для развития плесневых. Минеральные поверхности (бетонные, кирпичные, шпатлевочные) имеют щелочной pH поверхности, который замедляет развитие плесневых грибов.

Результаты испытаний экспериментальных составов на грибостойкости приведены на рис. 1.

В выбранной локальной области все покрытия в виде свободной пленки (рис.1, *a*) обладали биозащитными свойствами, грибостойкость составила 1 балл. Покрытие № 7, содержащее максимальное количество оксида цинка (15%), полностью ингибировало рост плесневых грибов. Высокие биозащитные свойства

на минеральной подложке (рис. 1, в) показали покрытия № 3 и № 8, содержащие наполнитель в минимальном количестве, и покрытия № 4–7 без наполнителя. На древесине грибостойкость покрытий № 4–8 оценивалась 2 баллами (рис. 1, б). С увеличением количеств наполнителя (составы № 1–3 и № 9–10) грибостойкость покрытий на деревянной подложке значительно снизилась (до 4–5 баллов) по сравнению со свободной пленкой. При уменьшении количеств оксида цинка (составы № 4–6) биозащитные свойства ухудшились на 1 балл по сравнению со свободными пленками.

Таким образом, при 25 %-ном содержании пигментов и наполнителей в составе водно-дисперсионного лакокрасочного материала подложка сильно влияла на биозащитные свойства покрытий: древесина снижала грибостойкость, а минеральная подложка увеличивала способность покрытий ингибировать рост плесневых грибов.

Осуществляя выбор пигмента для лакокрасочного материала, зачастую не учитывают его влияния на микробиологическую стойкость получаемого защитного покрытия. Между тем роль этого компонента в обеспечении их грибостойкости и фунгитоксичности лакокрасочных покрытий имеет в составе некоторых материалов существенное значение. Помимо того, что пигменты придают цвет и кроющую способность лакокрасочным материалам, повышают стойкость покрытий к солнечной радиации, улучшают водостойкость, регулируют вязкость красок, они оказывают также влияние и на грибостойкость лакокрасочной пленки. Пигменты могут механически затруднять развитие мицелия, оказывать токсичное действие на плесневые грибы и другие микроорганизмы. Также путем регулирования содержания пигментной части в лакокрасочном материале можно уменьшить или увеличить влияние окрашиваемой поверхности на грибостойкость покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казакова Е.Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения / Е.Е. Казакова, О.Н. Скороходова. М.: Пэйнт-медиа, 2003. 136 с.
2. Грачев Ю.П. Математические методы планирования экспериментов / Ю.П. Грачев, Ю.М. Плаксин. М.: ДеЛи принт, 2005. 296 с.
3. Гартман Т.Н. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов / Т.Н. Гартман, Д.В. Клушин. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 416 с.
4. Мюллер Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. 237 с.

УСТАНОВЛЕНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

В.И. Чепрасова, О.С. Залыгина

Научный руководитель – О.С. Залыгина, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Рассматриваются превращения, протекающие при термообработке материала, полученного осаждением Zn^{2+} из отработанного электролита цинкования. Выбран оптимальный двухступенчатый режим термообработки, позволяющий получить белый пигмент для керамической промышленности.

Ключевые слова: гальваническое производство, электролит, пигмент, термообработка

THE ESTABLISHMENT OF THE REGIME OF HEAT TREATMENT FOR OBTAINING PIGMENTS FROM WASTE ZINK ELECTROLYTES

V.I. Cheprasova, O.S. Zalygina

Scientific Supervisor – O.S. Zalyhina, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Belarusian state technological University

The transformations occurring during heat treatment of the material obtained by the deposition of Zn^{2+} from the spent galvanizing electrolyte are considered. The optimal two-stage heat treatment mode, allowing to obtain a white pigment for the ceramic industry, was chosen.

Keywords: galvanic production, electrolyte, pigment, heat treatment

Гальванические технологии широко применяются в машиностроении, приборостроении, авиационной, электронной, радиотехнической и других областях промышленности. В Республике Беларусь гальваническое производство функционирует более чем на 140 предприятиях [1]. Гальваническое производство является очень водоемким, вследствие чего при его реализации образуется большое количество сточных вод. В основном они образуются на стадии промывки, характеризуются невысо-

ким содержанием ионов тяжелых металлов (максимально до 1 г/л, обычно 0,1-0,5 г/л) [2] и очищаются на локальных очистных сооружениях чаще всего реагентным, электрокоагуляционным или гальванокоагуляционным методом. Однако работа локальных очистных сооружений может быть нарушена при поступлении на них отработанных электролитов, которые образуются периодически (1-4 раза в год), но характеризуются высокой концентрацией ионов тяжелых металлов (до 100 г/л). Вместе с тем эти жидкие отходы гальванического производства являются ценным вторичным сырьем и могут использоваться для получения различной продукции. Так, большое содержание в них хромоформных ионов (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др.) позволило предположить возможность получения на их основе пигментов, которые в настоящее время в Республике Беларусь не производятся.

Поскольку самым распространенным покрытием является цинковое, были отобраны пробы отработанного электролита хлораммонийного цинкования одного из белорусских предприятий, основными компонентами которого являются $ZnCl_2$ и NH_4Cl . В предыдущих исследованиях были выбраны наилучшие условия осаждения Zn^{2+} [3]: дозирование фосфата натрия в отработанный электролит до $pH = 8,5$; перемешивание; подкисление смеси до $pH = 6,9$; перемешивание; старение в течение 30 мин.; фильтрование, отмывка от водорастворимых соединений до отрицательной реакции на хлорид-ионы; сушка при температуре $80^{\circ}C$. Было установлено, что при этом образуется смесь тетрагидрата фосфата цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и цинк-аммоний фосфата $ZnNH_4PO_4$ [3].

Целью работы является определение режима термообработки полученного цинксодержащего материала с целью получения белого пигмента. Для этого был проведен термогравиметрический анализ, результаты которого представлены на рис. 1.

На кривой ДТГ наблюдается ряд минимумов при 120, 200, 380, 410 и $490^{\circ}C$. Первый минимум при $120^{\circ}C$ связан с началом дегидратации гепеита $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и образованием дигидрата ортофосфата цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. При $200^{\circ}C$ происходит его дальнейшая дегидратация с образованием безводного ортофосфата цинка. При $380^{\circ}C$ происходит разложение цинк-аммоний фосфата $ZnNH_4PO_4$ с выделением аммиака и образованием гидрофосфата цинка $ZnHPO_4$, который в свою очередь разлагается при $410^{\circ}C$. При этом образуется аморфный пирофосфат цинка $Zn_2P_2O_7$, который переходит в кристаллическое состояние при повышении температуры, о чем свидетельствует экзотермический эффект при $505^{\circ}C$ на кривой ДТА. Образование указанных соединений подтверждается результатами рентгенофазового анализа образцов, термообработанных при указанных температурах.

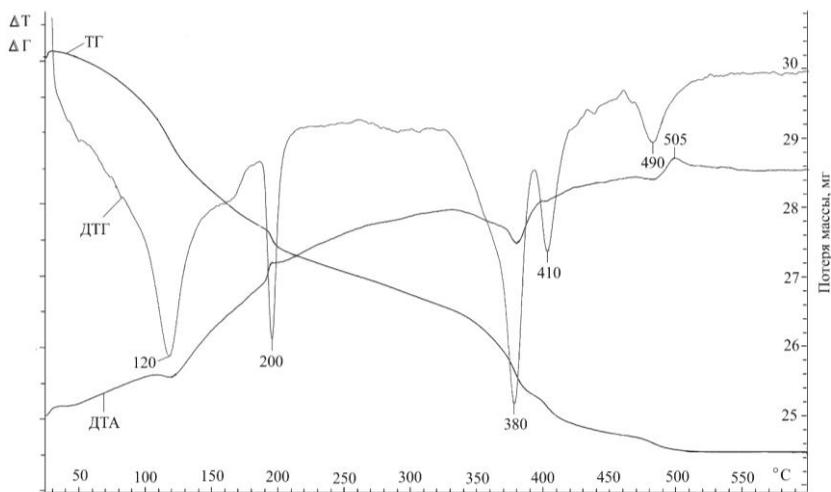


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа

Исходя из данных термогравиметрического анализа, термообработку образцов проводили при температуре 505 °С в течение часа. Однако, результаты элементного анализа, проведенного методом электронной сканирующей микроскопии, свидетельствуют о неполном разложении цинк-аммоний фосфата при таком температурном режиме (табл. 1). Поскольку разложению $ZnNH_4PO_4$ соответствует эндотермический эффект при температуре 380 °С на кривой ДТГ, был выбран двухступенчатый режим термообработки с выдержкой в течение часа при 380 °С и в течение часа при 505 °С.

Таблица 1. Элементный состав образцов после термообработки

Элементный состав, % мас.								
Одноступенчатый режим термообработки					Двухступенчатый режим термообработки			
Zn	P	O	N	Fe	Zn	P	O	Fe
72,8	11,49	11,72	3,79	0,2	74,80	12,18	12,82	0,2

Рентгенофазовый анализ подтверждает образование смеси фосфата и пирофосфата цинка ($Zn_3(PO_4)_2$ и $Zn_2P_2O_7$) при таком режиме термообработки. Полученный материал белого цвета может использоваться в качестве белого цинксодержащего пигмента в керамической промышленности, что было подтверждено исследованиями на заводе художественной керамики.

Таким образом, получение пигментов из отработанных электролитов цинкования позволит расширить сырьевую базу получения пигментов, снизить воздействие гальванического производства на окружающую среду и перевести отработанные электролиты из категории отходов в категорию вторичного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Очистка сточных вод гальванических цехов предприятий Республики Беларусь / В.Н. Марцуль, О.С. Залыгина, А.В. Лихачева, В.И. Романовский // Труды БГТУ. Химическая технология неорганических материалов и веществ. Минск: Изд-во БГТУ, 2013. № 3. С. 61-66.
2. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство / под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус, 2002. 352 с.
3. *Чепрасова В.И.* Отработанные электролиты цинкования как вторичное сырье для производства пигментов / В.И. Чепрасова, О.С. Залыгина // Журн. приклад. химии. 2017. Т.90, вып. 3. С. 318-326.

**ВЫБОР СИККАТИВА ДЛЯ УСКОРЕНИЯ ПРОЦЕССА
ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НОВЫХ
АЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ЖИРНЫМИ КИСЛОТАМИ ТАЛЛОВОГО МАСЛА**

**В.Н. Гаврилинко, Е.И. Яблонская, А.Л. Егорова,
О.О. Витковская**

Научный руководитель – Е.И. Яблонская, младший научный
сотрудник

Белорусский государственный технологический университет

Рассмотрены физико-химические основы процессов формирования покрытий на основе новых алкидных пленкообразователей, модифицированных жирными кислотами таллового масла, с добавлением различных сиккативов. Установлено, что в качестве катализатора окислительной полимеризации для лаков на основе новых алкидных олигомеров целесообразно использовать комбинацию сиккативов октоат кобальта / октоат циркония. Введение комбинации сиккативов октоат кобальта / октоат циркония в минимальном соотношении 1:1 (0,0025:0,0025 % мол.) способствует более быстрому отверждению покрытий на основе новых алкидных пленкообразователей (примерно в 1,5 раза).

***Ключевые слова:** олигомер, алкидный пленкообразователь, жирные кислоты таллового масла, отверждение, сиккатив.*

THE CHOICE OF DRYING AGENT FOR THE ACCELERATION OF THE PROCESS DRYING OF THE COATINGS ON THE BASIS OF THE NEW ALKYDE OLIGOMERS MODIFIED FATTY ACIDS OF TALL OIL

**V.N. Gavrilinko, K.I. Yablonskaya, A.L. Egorova,
O.O. Vitkovskaya**

Scientific Supervisor – K.I. Yablonskaya, Junior Scientific Researcher

Belarusian State Technological University

The article describes the physicochemical basis of the formation of coatings based on new alkyd film-formers modified with fatty acids of tall oil, with the addition of various drying agent. It has been found that, as a catalyst for oxidative polymerization for varnishes based on new alkyd oligomers, it is advisable to use a combination of zirconium octoate cobalt / zirconium octoate drying agents. The introduction of a com-

bination of cobalt octoate / zirconium octoate drying agents in a minimum ratio of 1:1 (0.0025: 0.0025 mol%) promotes faster drying of coatings based on new alkyd film-formers (about 1.5 times).

Keywords: *oligomer, alkyd film-former, fatty acids of tall oil, drying, drying agent.*

Степень и характер взаимодействия различных пленкообразователей с растворителями, отверждающими и сшивающими агентами и другими ингредиентами лакокрасочной системы в каждом случае индивидуальны, несмотря на общие закономерности физико-химических процессов, протекающих при формировании органических покрытий. Специфика формирования трехмерной полимерной сетки и протекания процессов структурообразования на молекулярном и надмолекулярном уровнях обуславливает необходимость рассмотрения процессов пленкообразования конкретных лакокрасочных систем [1].

В связи с этим необходимо рассматривать физико-химические основы процессов формирования покрытий на основе новых алкидных пленкообразователей, модифицированных жирными кислотами таллового масла, с добавлением различных сиккативов.

Исследуемые новые алкидные пленкообразователи представляют пентафталевые алкидные олигомеры, модифицированные малеиновым ангидридом и жирными кислотами таллового масла, с жирностью 70% (ПФ-ЖКТМ-70-МА) и 60 % (ПФ-ЖКТМ-60-МА), синтезированные по глицеридному методу в две стадии с фиксированным избытком гидроксильных групп.

Полученные пленкообразователи, в жирнокислотном остатке которых присутствуют двойные связи, могут формировать покрытия на воздухе не только за счет физического высыхания (испарения растворителей), но также вследствие окислительной полимеризации.

Сиккативы – это вещества, инициирующие реакции полимеризации ненасыщенных пленкообразователей в процессе формирования из них покрытий на воздухе [2]. Сиккативы влияют практически на все основные свойства покрытий, поэтому необходимо учитывать их комплексное воздействие на характер формируемой пространственной структуры и повышение характеристик покрытий [3].

Для ускорения химического отверждения синтезированных алкидных олигомеров выбрали наиболее распространенный сиккатив ЛБ-2, а также комбинацию сиккативов из октоата кобальта и октоата циркония, выбранную в результате проведенного ранее исследования [4].

Сиккатив ЛБ-2 добавляли в количестве 2% от массы лака. По результатам исследований [4] комплекс октоат кобальта / октоат циркония рекомендовано добавлять в минимальном соотношении 1:1 (0,0025:0,0025 % мол.). Количество сиккативов (октоат кобальта (0,204 %

мол.) и октоат циркония (0,132 % мол.) рассчитывали от массы связующего (с учетом сухого остатка).

С целью определения лучшего сиккатива из новых алкидных олигомеров, модифицированных жирными кислотами таллового масла, приготовили лаковые композиции с сухим остатком (53±2) %, довели их до рабочей вязкости необходимым количеством растворителя (о-ксилола). Составы с сиккативами наносили на предварительно подготовленные подложки с помощью аппликатора с толщиной мокрого слоя 100 мкм (толщина после формирования покрытия составляла 18–20 мкм). Покрытия формировали при температуре (80±2) °С до достижения 3 степени высыхания, после чего выдерживали при комнатной температуре в течение 7 суток.

По гостированным методикам исследовали время высыхания покрытий до 3 степени при (80±2) °С и изменение относительной твердости пленок в течение 7 суток в естественных условиях. Дополнительно количественно оценивали глубину протекания химической реакции и образования трехмерной полимерной сетки по величине гель-фракции. В табл. 1 приведены результаты исследований.

Таблица 1. Исследование свойств лаковых покрытий

Показатель	ПФ-ЖКТМ-70-МА		ПФ-ЖКТМ-60-МА	
	ЛБ-2	окт. Со + окт. Zr	ЛБ-2	окт. Со + окт. Zr
Время высыхания при температуре (80±2)°С до степени 3 не более, мин	83	55	78	53
Твердость пленки по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее:				
– после отверждения	0,07	0,07	0,08	0,12
– через 2 сут.	0,07	0,07	0,10	0,16
– через 7 сут.	0,07	0,09	0,12	0,21
Гель-фракция, %	75,5	76,3	73,0	73,4

Из таблицы видно, что покрытия на основе алкидных олигомеров ПФ-ЖКТМ-70-МА, ПФ-ЖКТМ-60-МА высыхают до степени 3 при (80±2) °С менее чем за 2 ч в результате химического и физического отверждения. Однако, как показали исследования, введение комбинации сиккативов октоат кобальта / октоат циркония способствует более быстрому отверждению (примерно в 1,5 раза), что вероятно связано с применением циркониевого сиккатива, который совместно с катализатором октоатом кобальта оказывает комплексное влияние на протекание окислительной полимеризации: октоат циркония способствует отверждению по толщине слоя, а октоат кобальта – на поверхности.

Установлено, что пленки с использованием сиккатива ЛБ-2 и комбинации сиккативов октоат кобальта / октоат циркония имеют одинаковые значения, при этом пленки с использованием сиккатива ЛБ-2 характеризуются стабильностью этого показателя во времени, а при введении комбинации сиккативов октоат кобальта / октоат циркония значения твердости исследуемых покрытий увеличивается со временем даже в естественных условиях. Вероятно, процессы, приводящие к увеличению твердости с течением времени, связаны с продолжением образования химических связей, что увеличивает плотность пространственной сетки.

Содержание гель-фракции в отвержденных покрытиях, как с сиккативом ЛБ-2, так и с комбинацией сиккативов октоат кобальта / октоат циркония сразу после отверждения при температуре $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ приблизительно одинаковое, то есть введение сиккативов одинаково влияет на формирование трехмерной сетки.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в качестве катализатора окислительной полимеризации для лаков на основе новых алкидных олигомеров, модифицированных жирными кислотами таллового масла, целесообразно использовать комбинацию сиккативов октоат кобальта / октоат циркония, чтобы сократить время отверждения покрытий, обеспечить экономию энергоресурсов и повысить конкурентоспособность продукции предприятий за счет удешевления процесса окраски.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карякина М.И.* Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий. М.: Химия, 1980. 216 с.
2. *Прокопчук Н.Р.* Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. пособие для студ. вузов / Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько. Минск: БГТУ, 2004. 423 с.
3. О некоторых свойствах сиккативов на основе 2-этилгексанкарбоновой кислоты / А.Е. Остраухов [и др.] // Лакокрас. материалы и их применение. 2001. № 11. С. 5–7.
4. *Шутова А.Л.* Антикоррозионные грунтовки и эмали и покрытия на их основе: дис. ... канд. хим. наук: 08.00.13/ А.Л. Шутова; Бел. гос. техн. ун-т. Минск, 2010. 98 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ
АЛКИДНЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИМИДОСОДЕРЖАЩИМ
ОЛИГОМЕРОМ**

С.С. Автухова, Д.В. Эсауленко, А.И. Глоба

Научный руководитель – А.И. Глоба, канд. хим. наук,
ст. преподаватель

Белорусский государственный технологический университет

Изучена кинетика отверждения алкидных пленкообразователей в присутствии имидосодержащего олигомерного модификатора. Установлено, что относительная твердость всех образцов покрытий из модифицированных олигоимидогидроксифениленом алкидных смол выше по сравнению с твердостью покрытий из немодифицированного лака за счет образования густосетчатого полимера.

Ключевые слова: алкидные пленкообразователи, имидосодержащий олигомер, модификация, кинетика отверждения.

**THE INVESTIGATION OF THE KINETICS OF CURING
OF ALKYD FILM-FORMING POLYMERS, MODIFIED
BY THE IMIDECONTAINING OLIGOMER**

S.S. Avtuhova, D.V. Esaulenko, A.I. Hloba

Scientific Supervisor – A.I. Hloba, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Belarusian State Technological University

The research demonstrates the kinetics of curing of alkyd film-forming agents in the presence of an imido-containing oligomeric modifier. It has been established that the relative hardness of all coating samples of alkyd resins modified by oligoimido-hydroxyphenylene is higher than the hardness of coatings from unmodified samples due to the formation of a densified polymer.

Keywords: alkyd film-forming material, imido-containing oligomer, modification, kinetics of curing.

Алкидные смолы находят широкое практическое применение в качестве компонентов лакокрасочных материалов, пригодных для создания защитных покрытий различного назначения. Однако они имеют целый

ряд недостатков, например, высокую хрупкость, низкую твердость, недостаточную стойкость к действию влаги, кислот и щелочей.

Цель данной работы – изучить кинетику отверждения промышленно производимых пленкообразующих алкидных смол ГФ-01 (ТУ 2311-357-05800142-2010) и ПФ-060 (ТУ 6-10-612-76), модифицированных имидосодержащим олигомером.

В качестве модифицирующего компонента нами использован реакционноспособный имидосодержащий олигомер – олигоmaleимидогидроксифенилен (ОМИГФ). Выбор имидосодержащего олигомерного модификатора был обусловлен наличием в его структуре реакционноспособных maleинимидных концевых и боковых групп и объемной структурой макромолекул. Кроме того, ранее проведенные исследования по модифицированию меламиноалкидного лака имидосодержащими реакционноспособными олигомерами различного химического строения показали положительные результаты по варьированию свойств покрытий путем изменения количественного и качественного состава композиций за счет формирования дополнительной сетчатой структуры, увеличивая твердость покрытий в 2 раза, прочность при ударе от 40 до 60-85 см и сохраняя их хорошую эластичность и адгезию к субстратам [1].

Синтез ОМИГФ осуществляли трехстадийным способом. На первой стадии синтезировали олигоаминоксифенилен из *n*-аминофенола в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты. Реакцию проводили в расплаве при 250°C в течение 6 часов в среде азота. Выход 70–80 %. Далее осуществляли взаимодействие олигоаминогидроксифенилена с maleиновым ангидридом с последующей химической имидизацией, образовавшейся олигоамидокислоты [2]. Синтезированное соединение хорошо растворимо в полярных апротонных растворителях и имеет высокую термостойкость, которая определяется наличием в системе имидных циклов.

Пленкообразующие композиции получали путем введения расчетных количеств модификаторов в виде 10 %-ных растворов в ДМФА в алкидную смолу и перемешивания композиций до полной их гомогенизации. Из полученных композиций готовили образцы покрытий толщиной 25–35 мкм нанесением слоя модифицированного алкидного лака с помощью аппликатора на металлические и стеклянные подложки. Количество введенного модификатора в пересчете на сухой остаток смолы составляло 0,5; 1; 2; 3 % мас.

Известно, что стандартное время высыхания лаков ГФ-01 и ПФ-060 до степени 3 при 80°C составляет соответственно не более 1,5 и 2 часа. При таком режиме отверждения относительная твердость покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А) достигается не менее 0,12 и 0,10 отн. ед. соответственно.

Изучение кинетики отверждения покрытий, сформированных из немодифицированных и модифицированных смол путем измерения их относительной твердости в процессе отверждения при температуре 80°С в течение 120 мин, показало, что относительная твердость всех образцов покрытий из глифталевого и пентафталевого лака, модифицированного ОМИГФ, возрастает по сравнению с твердостью покрытий из немодифицированного лака от 0,12 до 0,30 – 0,45 отн. ед. Такое повышение твердости можно объяснить тем, что ОМИГФ представляет собой олигомер, имеющий активированные сопряжением с имидным циклом двойные углерод-углеродные связи, которые могут вступать во взаимодействие с непредельными сопряженными связями остатков жирных кислот в алкидных лаках. Кроме того, при окончательном отверждении в композиционных материалах в реакции могут участвовать и гидроксильные группы, находящиеся в олигомерной цепи модификатора, что приводит к образованию густосетчатого полимера [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глоба А.И. Синтез и исследование пленкообразующих имидосодержащих модифицированных алкидных композиций / А.И. Глоба, Э.Т. Крутько // Хим. реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тез. XXIII Междунар. науч.-техн. конф. «Реактив-2010», Минск, 27–29 окт. 2010 г. / Ин-т химии новых материалов; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. Минск, 2010. С. 52.
2. Паушкин Я.М. Синтез и свойства олигомерных аминоксифениленов // Доклады АН БССР. 1974. Т. 18, № 6. С. 530–533.
3. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э.Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н.Р. Прокопчука. Минск: БГТУ, 2002. 303 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭКСПЕРТНЫХ ОЦЕНОК ПРИ ВЫБОРЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПИГМЕНТОВ

Н.Н. Рылко, А.В. Лихачева

Научный руководитель – А.В. Лихачева, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Показано, что железоксидные пигменты могут производиться из минералов, чистых солей и отходов. Выбор способа производства может производиться на основании сравнительного анализа, проведенного методом экспертных оценок. Приведены результаты сравнительного анализа трех вариантов производства пигментов.

***Ключевые слова:** метод, экспертная оценка, производство, пигмент, шкала.*

APPLICATION OF THE EXPERT ASSESSMENT METHOD FOR THE SELECTION OF PIGMENT MANUFACTURING TECHNOLOGIES

N.N. Rylko, A.V. Likhacheva

Scientific Supervisor – A.V. Likhacheva, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

It is shown that iron oxide pigments can be made from minerals, pure salts and waste. The choice of the method of production can be made on the basis of a comparative analysis carried out by the method of expert assessments. The results of a comparative analysis of the three variants of the production of pigments are given.

***Keywords:** method, expert evaluation, production, pigment, scale.*

Сырьевыми ресурсами для производства железоксидных пигментов могут выступать природные минералы, чистые соли и отходы. В Республике Беларусь отсутствует природная сырьевая база для производства пигментов. В тоже время на двух крупнейших предприятиях при регенерации отработанных сернокислотных травильных растворов получают железный купорос, который также можно рассматривать как сырье для получения пигментов. Альтернативным сырьевым ресурсом можно рассматривать железосодержащие производственные отходы [1].

В данной работе был проведен сравнительный анализ способов производства железоксидных пигментов из различного сырья методом экспертных оценок, в анализе принимали участие несколько экспертов.

Сравнительный анализ проводили по следующим показателям:

- использование воды (№ 1);
- использование энергии (№ 2);
- использование химических веществ (№ 3);
- сброс сточных вод (№ 4);
- выбросы в атмосферный воздух (№ 5);
- образование твердых отходов (№ 6);
- риск пожара и взрыва (№ 7);
- риск разлива химических веществ (№ 8);
- уровень вибрации и шума (№ 9);
- востребованность получаемых продуктов (№ 10);
- стоимость оборудования (№ 11).

Анализ производился по пятибалльной шкале и учитывал не только экологические аспекты способов производства железоксидных пигментов из различного сырья, но и востребованность получаемого продукта.

Для показателей № 1–9, характеризующих способы производства железоксидных пигментов из различного сырья с позиции воздействия на окружающую среду и для показателя №11, характеризующего стоимость необходимого оборудования, использовали следующую шкалу:

- 1 балл – очень слабое воздействие;
- 2 балла – слабое воздействие;
- 3 балла – среднее воздействие;
- 4 балла – сильное воздействие;
- 5 баллов – очень сильное воздействие.

Для показателя № 10, характеризующего востребованность получаемого продукта, использовали шкалу:

- 1 балл – высокая востребованность;
- 2 балла – востребованность выше среднего;
- 3 балла – средняя востребованность;
- 4 балла – востребованность ниже среднего;
- 5 баллов – низкая востребованность.

В результате была составлена матрица (табл. 1), в которой отражена оценка указанных выше показателей способов производства железоксидных пигментов из различного сырья.

Таблица 1. Сравнительный анализ производства железоксидных пигментов из различного сырья

Показатель	Получение железоксидных пигментов		
	из традиционного сырья	из природных минералов	из отходов производства
1. Использование воды	1	2	5
2. Использование энергии	3	4	4
3. Использование химических веществ	1	1	4
4. Сброс сточных вод	1	1	5
5. Выбросы в атмосферный воздух	5	3	4
6. Образование твердых отходов	1	1	1
7. Риск пожара и взрыва	2	2	2
8. Риск разлива химических веществ	1	1	2
9. Уровень шума, вибрации, теплового, электромагнитного воздействия	4	5	5
10. Востребованность полученных продуктов	1	3	2
11. Стоимость оборудования	2	3	4
Итого:	24	26	38

Выбор способа обращения должен зависеть от анализа не только востребованности получаемой продукции, но и характеристик воздействия на окружающую среду. При этом важно помнить, что степень воздействия негативных факторов на окружающую среду может быть уменьшена путем совершенствования технологических процессов в направлении увеличения коэффициента использования сырья, снижения водопотребления, энергоемкости и т.д.

Исходя из данных табл. 1 видно, что наименее затратным способом, оказывающим сравнительно менее значимое воздействие на окружающую среду, и позволяющим получить достаточно востребованный продукт является способ производства железоксидного пигмента из традиционного сырья (железный купорос).

Следующим предпочтительно значимым по результатам оценки является способ производства железоксидных пигментов из природных минералов. Однако следует отметить, что для реализации данного способа используется природное минеральное сырье, которое на данный момент в республике не является промышленно значимым.

Наиболее затратным способом, оказывающим сравнительно значимое воздействие на окружающую среду, является способ производства железоксидных пигментов из отходов производства.

Но, так как для Республики Беларусь направление получения пигментов, особенно из железосодержащих отходов является чрезвычайно актуальным, то данное направление позволит решить не только экологические проблемы, но и задачу по переработке производственных отходов в целевой продукт. Поэтому результаты проведенной оценки свидетельствуют, что существующие технологии получения пигментов из отходов необходимо совершенствовать, прежде всего в направлении снижения их водоемкости и увеличения коэффициента использования сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лихачева А.В.* Получение пигментов из отработанных растворов травления черных металлов / А.В. Лихачева, М.А.Лисинецкая // Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства: IV Междунар. науч. эколог. конф. 2015. С. 681-684.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛАКРИЛОВЫХ ЛАКОВ И КРАСОК

Р.А. Табаринов, С.Ю. Васильева, В.В.Васильев

Научный руководитель - О.Е. Насакин, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследуются технологические возможности использования отходов пенополистирола в качестве лаковой основы для получения красителей наружного применения

Ключевые слова: пенополистирол, фурфурол, лаки

DEVELOPMENT OF THE METHOD OF OBTAINING POLYSTYRYLACRYLIC VARNISHES AND COLORS

R.A. Tabarinov, S.Yu. Vasilyeva, V.V. Vasilyev

Scientific Supervisor - O.E. Nasakin, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The technological possibilities of using expanded polystyrene waste as a lacquer base for the production of external dyes

Keywords: polystyrene, furfural, varnishes.

Известно, что на покраску зданий и сооружений расходуется наибольшее количество разнообразных красителей. Мы показали, что дешевой и доступной основой для них могут явиться отходы пенополистирола. Для получения полистиролакриловых лаков использовались отходы эмульсионного и суспензионного полистирола, который предварительно обрабатывался небольшим количеством ацетона 5 % от массы полистирола, затем эту смесь подвергали в течение 2-3 часов ультразвуковому облучению в смеси с водой и различными метаркиловыми мономерами и олигомерами, такими как метилметакрилат, этилметакрилат, триэтиленгликольдиметакрилат, олигоуретандиметакрилат. Полученную полистиролакриловую эмульсию фильтровали от нерастворенных частиц полистирола. Выход эмульсии составил 65 %. Полученная водно-дисперсионная полистиролакриловая эмульсия может быть использована для получения лаков и красок. Ниже приведены графики зависимостей относительной вязкости полистиролакриловой эмульсии от содержания диметакрилат-

триэтиленгликоля (ТГМ-3) и прочности при разрыве лаковых пленок от содержания ТГМ-3 в полимерных пленках (рис. 1-3).

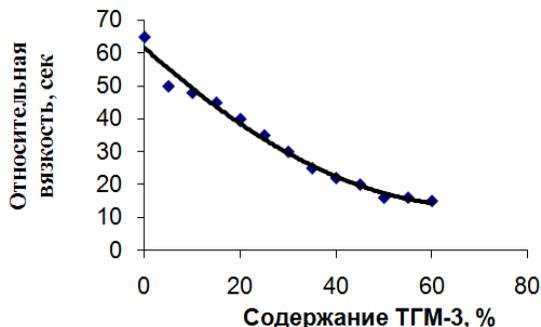


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости полистиролакриловых эмульсий от содержания ТГМ-3

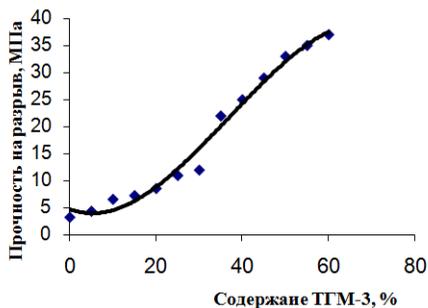


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве полистиролакриловых лаковых пленок от содержания ТГМ-3

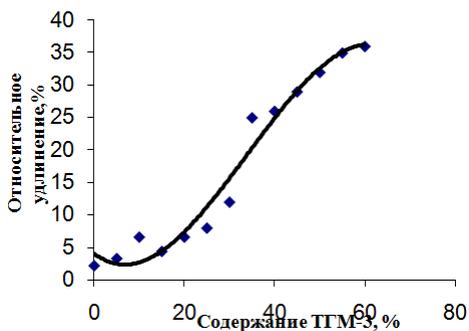


Рис. 3. Зависимость остаточного удлинения полистиролакриловых лаковых пленок от содержания ТГМ-3 (%)

Как видно из приведенных графиков, введение метакрилатов приводит к повышению прочности и эластичности лаковых пленок и поверхностей, а также к уменьшению их пластичности. Исследование степени набухания полученных лаковых пленок, показало, что они отличаются высокой водостойкостью, степень набухания не превышает 0,8 %. Испытания показали, что полученный лак устойчив к ультрафиолетовому облучению. Таким образом, полученные предварительные испытания показали возможность использования отходов полистирола для получения красителей наружного применения.

УДК 678.026

РАЗРАБОТКА АТМОСФЕРОСТОЙКИХ ЛАКОВ НА ОТЕЧЕСТВЕННОМ СЫРЬЕ

**Е.А. Федорова, С.Ю. Васильева, П.А. Егоров,
В.В. Васильев, О.Е. Насакин, Г.С. Лялин**

Научный руководитель – О.Е. Насакин, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова

Разработан метод получения воднодисперсионных уретановых лаков для защиты деревянных конструкций.

Ключевые слова: акрилуретаны, водостойкость, паропроницаемость.

DEVELOPMENT OF ATMOSPHERIC-RESISTANT VARNISHES ON THE DOMESTIC RAW MATERIALS

**E.A. Fedorova, S.Yu. Vasilyeva, P.A. Egorov,
V.V. Vasiliev, O.E. Nasakin, G.S. Lyalin**

Supervisor Supervisor - O.E. Nasakin, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

A method for obtaining water-dispersible urethane varnishes has been developed to protect wooden structures.

Keywords: acrylurethanes, water resistance, vapor permeability.

Высокие требования к безопасности лакокрасочных композиций и возрастающие требования к охране окружающей среды накладывают ограничение на содержание растворителей и других токсичных летучих органических компонентов в рецептурах материалов; стимулируют разработку лакокрасочных материалов (ЛКМ), не наносящих урон окружающей среде и обеспечивающих долговременную защиту конструкций. Создание конкурентоспособной лакокрасочной продукции должно реализовываться на основе экологически безопасных и ресурсосберегающих технологиях. При изготовлении лакокрасочных покрытий (ЛКП) широко применяются растворители различной природы: ароматические и алифатические углеводороды, эфиры, спирты и кетоны. Пары этих растворителей опасны по многим причинам: длительное воздейст-

вие паров влияет на центральную нервную систему человека и может привести к различным заболеваниям, они являются пожаро- и взрывоопасными. Существует необходимость безопасного хранения растворителей и осторожного обращения с ними. В последние десятилетия наметилась четкая тенденция к росту производства и потребления ЛКМ с пониженным содержанием растворителей, сопровождающаяся постепенным сокращением спроса на традиционные лаки и эмали. Для всех типов конструкций из дерева, стали, металлических сплавов, полимерных композиционных материалов (ПКМ) как российского, так и зарубежного производства, актуальной является задача создания современных безопасных и безвредных систем защитных лакокрасочных покрытий (ЛКП). В процессе создания системы ЛКП, для выравнивания поверхности, устранения дефектов (мелких трещин, сколов, рытвин) широко применяются шпатлевки, обеспечивающие ровную, гладкую поверхность. С целью повышения адгезионной прочности между лакокрасочными слоями защитного покрытия используются различные промежуточные покрытия и грунты. Для всех этих компонентов системы ЛКП содержание летучих пожароопасных растворителей также является важным негативным фактором. В связи с этим особый интерес представляют композиции ЛКМ на водной основе, не содержащие органических растворителей. В данной работе были проведены исследования по разработке методов получения водно-дисперсионных акрилуретановых лаковых покрытий по дереву.

Для получения акрилуретановых лаковых покрытий использовались промышленные уретановые каучуки марок СКУ-ПФЛ-100, СКУ-ПФЛ-65. Разработка направлена на создание водно-дисперсионного лака для изделий из древесины, не вуалирующих структуру дерева и позволяющего получать полуматовые и полуглянцевые покрытия при обеспечении высоких эксплуатационных параметров. Лак содержит в качестве пленкообразующего акрилуретановый олигомер и акриловые мономеры, в качестве гидрофобизирующего агента – 50% эмульсия гидридсилоксана. Для получения воднодисперсионных лаков сначала готовили метакрилуретановые олигомеры (МУО) с ионогенными группами. Для получения таких олигомеров проводили реакцию между синтетическим уретановыми каучуками марок СКУ-ПФЛ-100, СКУ-ПФЛ-65 с МЭГ - монометакриловым эфиром этиленгликоля. В реакционную смесь также добавляли 2 % от массы олигомера α, α -диметилпропионовую кислоту (ДМПК). Реакционную смесь тщательно перемешивали в течение 3 часов при температуре 50-60 °С. Массовую долю NCO-групп в предполимере определяли методом обратного титрования по стандартной методике. По завершению синтеза предполимера реакционная масса охлаждалась до температуры 60-70 °С, к ней добавлялся при перемешивании ТЭА, после

чего смесь перемешивалась в течение 15 мин до завершения реакции нейтрализации. На второй стадии проводили диспергирование полученных метакрилуретановых олигомеров. Для этого к полученному акрилуретановому олигомеру сначала добавляли МЭГ, ТГМ-3. Смесь тщательно перемешивали до получения однородного состава. Затем добавляли диспергатор, пеногаситель и смачиватель подложки и защитный воск, затем добавляли воду, фотоинициатор и проводили диспергирование на ультразвуковом диспергаторе частотой 20 кГц в течение 10-15 мин. В результате перемешивания образуется гомогенная эмульсия. Полученную лаковую композицию наносили на деревянную, предварительно очищенную поверхность, и облучали УФ-люминисцентной лампой Philips TLK 40W/05, имеющей спектр излучения 315-400 нм, мощностью 40 Вт/см². Производили облучение в течение 8-40 секунд до отверждения. Все лаковые покрытия характеризуются высокой адгезией к дереву, высокими значениями гель-фракции. Введение в лаковые композиции защитного воска позволяет повысить сродство лака к материалу – древесине - и уменьшить краевой угол смачивания. Введение эмульсии гидридсилоксана повышает гидрофобность покрытий - уменьшается водопоглощение и паропроницаемость лаковых пленок. По своим свойствам акрилуретановые лаки наиболее пригодны для покрытия деревянных конструкций, находящихся под действием атмосферных воздействий, особенно это касается венцов деревянных бревенчатых домов, бань, половых покрытий.

НОВЫЙ ЛАК ПО ДЕРЕВУ НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛАЦЕТОНОВОГО МОНОМЕРА

П.А. Егоров, В.В. Васильев, С.Ю. Васильева, О.Е. Насакин

Научный руководитель – О.Е. Насакин, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова

*Рассматриваются исследования по использованию фурановых мономеров
в качестве эффективного и дешевого лака по дереву*

Ключевые слова: фурфурол, лаки, древесина

NEW VARNISH ON WOOD ON THE BASIS OF FURFUROLATE-TONE MONOMER

P.A. Egorov, V.V. Vasiliev, S.Yu. Vasilieva, O.E. Nasakin

Scientific Supervisor - O.E. Nasakin, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

*Studies on the use of furan monomers as an effective and cheap varnish for
wood.*

Keywords: furfural, varnishes, wood.

Лаки и краски, которые применяют для окрашивания деревянных поверхностей при наружных работах, должны обладать повышенной эластичностью. Поэтому для защиты древесины используются акриловые, алкидные, алкидно-уретановые лаки. Данные лаки имеют повышенную стойкость к воде, УФ-свету, ударам, истиранию, отслаиванию и растрескиванию древесины. Уайт-спирит обычно для них служит разбавителем. Иногда в состав лаков вводят добавки, которые защищают обрабатываемую поверхность от грибов, плесени, жучков и водорослей [1, 2].

В связи с вышеуказанными недостатками современных лаковых покрытий, нами разработан новый уретановый лак без растворителя, содержащий в своей структуре биоцидные добавки. Данный полиуретановый лак состоит на основе непердельного уретанового олигомера и фурфуролацетонного мономера, которые не испаряются и поэтому не представляют опасности для человека во время работы. Благодаря отсутствию

компонентов лака, которые бы реагировали с влагой воздуха, он отлично сохраняет свои технологические свойства. Время отверждения лакового покрытия под ультрафиолетовым облучением составляет от 5 до 30 с. Полученное лаковое покрытие по дереву отличается высокой устойчивостью к истиранию и УФ-свету, водостойкостью, паропроницаемостью, необходимой для предотвращения растрескивания древесины. Фурфуролацетоновые мономеры хорошо впитываются в древесину и обеспечивают дереву высокую биологическую стойкость к плесневым грибам и древоточцам. Отсутствие токсичных и горючих органических растворителей обеспечивает пожаробезопасность таких лаков [3].

Для создания лака были использованы уретановый непредельный олигомер - олигоуретандиметакрилат (ОУДМ) на основе простого полиэфира - полифурита, 4,4-дифенилметандиизоцианата и монометакрилового эфира этиленгликоля. Синтез проводили при температуре 70 °С в течение 3-х часов при перемешивании.

Для получения полиуретанового лака готовили смесь из ОУДМ и фурфуролацетоновым мономером (ФА), соотношение компонентов (ФА и ОУДМ) составляло 1:1. В полученное добавляли абиетиновую кислоту в смеси с бензолсульфокислотой в количестве 2-5 % от массы фурфуролацетонового мономера. Сополимерзацию полученной композиции проводили под воздействием ультрафиолетового УФ-облучения. Источником УФ-облучения служила ртутная лампа высокого давления ДРТ-400. Расстояние источника света до облучаемых образцов составляло 14 см. В качестве фотоинициатора использовали бензофенон. В ходе УФ-облучения смеси происходит отверждение лаковых покрытий. Полученные полиуретановые покрытия исследовались на биостойкость, в частности на стойкость к обрастанию плесневыми грибами древесины, на которую было нанесено наше модифицированное покрытие. Эксперимент на оценку грибостойкости материала проводился в соответствии с ГОСТ 9.048-89.

В ходе исследования, было обнаружено, что покрытие древесины полиуретановым лаком нашего состава полностью защищает древесину от воздействия плесневелых грибков. Помимо этого, оно придает древесине эстетичный вид и препятствует проникновению влаги внутрь древесины, что также предотвращает возможность гниения.

Дальнейшие исследования лаковых покрытий в оптический микроскоп при 60-кратном увеличении показали, что в исследуемом образце не было обнаружено спор грибов, в отличие от контрольного образца.

Таким образом, использование фурфуролацетонового мономера в качестве фунгицидной добавки в полиуретановой лак позволяет повысить биостойкость лаковых покрытий для дерева, при этом не принося вреда человеку и окружающей среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жуков Е.В.* Технология защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов / Е.В. Жуков, В.И. Онегин М.: Экология, 1993. 304 с.
2. *Мелешко А.В.* Новые отделочные материалы для улучшения декоративных свойств изделий из древесины хвойных пород / А.В. Мелешко, Г.А. Логинова, Ю.В. Хлоптунова // Дизайн и производство мебели. 2003. № 1. С. 30-33.
3. *Сусоров И.А.* Органорастворимый антисептик для древесины и защитный лак на его основе / И.А. Сусоров, Б.Е. Семенов // Лакокрас. материалы и их применение. 2007. № 3. С. 16-19.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДОРОЖНОГО БИТУМА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОМ

А.Р. Калашян, И.В. Голиков

Научный руководитель – И.В. Голиков, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается процесс модифицирования дорожного битума полиэтилентерефталатом с целью придания битуму таких свойств, как износостойкость, светостойкость, водостойкость.

Ключевые слова: *дорожный битум, полиэтилентерефталат, модифицирование, полимер, гомогенность, концентрация.*

MODIFICATION OF ROAD BITUMEN BY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

A.R. Kalashyan, I.V. Golikov

Scientific Supervisor – I.V. Golicov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The process of modifying road bitumen with polyethylene terephthalate is considered with the aim of giving bitumen such properties as wear resistance, lightfastness, water resistance.

Keywords: *road bitumen, polyethylene terephthalate, modification, polymer, homogeneity, limiting concentration*

При использовании модифицирующих битум добавок в промышленном производстве асфальтобетонных смесей не всегда удается создать материал, полностью удовлетворяющий по своим эксплуатационным свойствам потребителей. В ряде случаев положительный эффект достигается путем введения в асфальтобетонные смеси полимеров. Одним из вариантов решения проблемы улучшения свойств битума является введение в битум мелкодисперсного наполнителя [1]. В качестве таких добавок предлагается использовать расплавленный полиэтилентерефталат (ПЭТФ). При снижении температуры до 80 °С из расплава он переходит в кристаллическое состояние, а его кристаллы выполняют роль либо тонкодисперсного наполнителя битума, либо создают собственную струк-

турную сетку. И то и другое должно повышает степень структурированности битума, и соответственно, физико-механические свойства самого дорожного покрытия.

Первым шагом научной работы являлось определение предельной концентрации полиэтилентерефталата, которую можно ввести в расплав дорожного битума при температуре плавления полимера, добиваясь гомогенности системы. Было установлено, что в дорожный битум можно вводить до 20 % полиэтилентерефталата, при этом в расплаве система будет гомогенна.

Вторым этапом было определение водопоглощения системы, которое определялось по методике [2]. Скорость поглощения воды оценивали методом графического дифференцирования кривых поглощения. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость скорости поглощения воды (%) от концентрации ПЭТФ

Время, сутки	Содержание ПЭТФ в битуме	
	без ПЭТФ	20 %
1	1,00	1,00
10	0,60	0,38
15	0,56	0,30
18	0,53	0,24
22	0,50	0,20
49	0,26	0,03

Как видно из представленных данных, наличие полимерной дисперсии в битуме приводит к уменьшению скорости водопоглощения, т.е. повышает водостойкость системы.

Испытания модифицированного битума на твердость в зависимости от концентрации ПЭТФ, проведенные с помощью твердомера по Шору, показали, что с ростом содержания полимера твердость возрастает монотонно, скачкообразно в диапазоне концентраций полимера 5-10 %.

Таблица 2. Влияние содержания ПЭТФ в битуме на его твердость по Шору при температуре (23±2) °С

Концентрация ПЭТФ, %	Твердость, усл. ед.
0	0
5	6
10	24
15	38
18	41
20	51

Одним из важнейших свойств дорожного битума является его способность смачивать поверхность минеральных материалов. Краевой угол смачивания показатель величины смачивания системой поверхности твердого тела. В качестве твердого тела использовались предметные силикатные стекла, а роль системы играли образцы битума с концентрациями ПЭТФ, %: 5, 10, 15, 20. Результаты иллюстрируют данные, представленные в табл. 3.

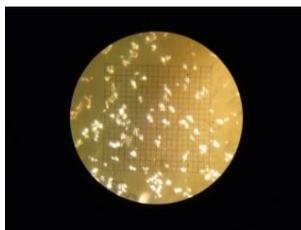
Таблица 3. Зависимость равновесного краевого угла смачивания от концентрации ПЭТФ при температуре 100 °С

Концентрация ПЭТФ, %	Равновесный краевой угол, град.
0	0
5	28
10	30
15	30
20	120

Из данных табл. 3 видно, что битум, модифицированный полиэтилентерефталатом, смачивает поверхность до концентрации ПЭТФ, равной 15 %. При 20 %-ном содержании ПЭТФ в битуме смачивания не наблюдается (равновесный краевой угол становится больше 90°).

Для установления степени дисперсности полимера ПЭТФ в жидкой среде были проведены опыты по получению полимерных дисперсий в модельной прозрачной жидкости - циклогексаноне.

Анализ структуры полимера. Полиэтилентерефталат растворялся в циклогексаноне при температуре кипения растворителя, который является хорошим растворителем для данного полимера. При температуре 150 °С образовался гомогенный раствор, который при охлаждении превращался в полимерную дисперсию ПЭТФ в растворителе. В выбранных условиях формируется полимерная дисперсия, микрофотография которой представлена на рис. 2.



Масштаб: одна грань квадрата равна 30мкм

Рис. 2. Микрофотография полимерной дисперсии полиэтилентерефталата в циклогексаноне

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
2. *Карякина М.И.* Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1977. 238 с.
3. *Тарасов Р.В.* Модификация битумов полимерами [Электронный ресурс] / Р.В. Тарасов, Л.В. Макарова, А.А. Кадомцева // Современные научные исследования и инновации. 2014. №5. Ч.1. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2014/05/34687>

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ДОЛИ ОТБОРА КЕРОСИНА НА УСТАНОВКЕ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

М.С. Воронов, А.В. Тарасов

Научный руководитель – А.В. Тарасов, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Проведен экономический анализ работы установки АВТ, рассмотрена акцизная политика в области моторных топлив, создана математическая модель блока установки первичной переработки нефти, проведены исследования на модели, найдена возможность увеличения доходности предприятия.

Ключевые слова: *первичная переработка нефти, сложная ректификационная колонна, бензин, авиационный керосин, дизельное топливо, акцизы на моторные топлива, математическое моделирование, повышение прибыли предприятия.*

TECHNOLOGICAL AND ECONOMIC ASPECTS OF THE INCREASE IN THE PROPORTION OF KEROSENE SELECTION FOR THE PRIMARY PROCESSING PLANT

M.S. Voronov, A.V. Tarasov

Scientific Supervisor – A.V. Tarasov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

Economic analysis of the plant of primary oil refining was carried out, the excise policy in the field of motor fuels is considered, a mathematical model of the primary oil refining plant was created, research on the model were carried out, the opportunity of increase in profitability of the enterprise is found.

Keywords: *primary oil refining, complex distillation column, gasoline, aviation kerosene, diesel fuel, excises for motor fuels, mathematical modeling, increase in the profit of the enterprise.*

Известно, что состав авиационного керосина (потока, отбираемого на установке АВТ со стриппинг-секции К-3/1, см рис.1) находится в тесной взаимосвязи с качеством и количеством бензина (верхний продукт колонны К-2 установки АВТ), легкого и тяжелого дизельных топлив (продукты стриппинг-секций К-3/2 и К-3/3, соответственно). Данное ут-

верждение является общеизвестным фактом [1]. Традиционно, с целью увеличения выхода светлых нефтепродуктов отбор керосина занижают от потенциала, что позволяет вовлечь большее количество легких компонентов в дизельное топливо (а значит, дает возможность отбирать часть мазута как дизельное топливо) и увеличить отбор не только дизельного топлива, но и общий отбор светлых нефтепродуктов на АВТ.

Качество боковых продуктов колонны К-2, как и бензина, требует соблюдения ряда показателей, таких, как, например, фракционный состав, плотность и температура вспышки для керосина, температура помутнения для дизельного топлива.

Экономический анализ работы нефтеперерабатывающего завода говорит о том, что на получение прибыли оказывают влияние акцизы на произведенное топливо. Конечная цена реализации бензина, керосина и дизельного топлива различается незначительно, и составляет от 39000 до 45000 рублей за тонну топлива [2]. В учетной политике предприятия затраты на их выпуск отдельно по видам топлив не рассчитываются или усредняются (примерно 1500 рублей за тонну переработанной нефти [1]). При этом акцизные налоговые сборы, взимаемые государством, очень сильно отличаются для разных видов топлив: с 1 января 2018 года акциз на бензин составляет 11213 рублей за тонну, на дизельное топливо - 7665 рублей за тонну. С 1 июля 2018 года акцизы повысятся вновь: на бензин до 11892 рублей за тонну, а на дизельное топливо – до 8258 рублей за тонну. Акциз на авиационный керосин в 2018 году останется на уровне 2017 года [3], то есть 2800 рублей за тонну [4]. Изготавливаются все прямогонные продукты из одного сырья - нефти. Средняя цена на нефть за период с 1 января 2018 года по 1 марта 2018 года составила \$ 65 за баррель [5], что при среднем курсе рубля к доллару за тот же период, равному 57, и при средней плотности нефти 0,850 кг/м³ [1], соответствует 20000 рублей за тонну нефти. Кроме того, необходимо учитывать, что выход товарного продукта из 1 тонны прямогонной фракции составляет 99 % для керосина, 98 % для дизельного топлива и 85 % для бензина [1]. Затратами на реализацию продукции (доставку до точек продаж, рекламу и пр.) можно пренебречь, приняв их одинаковыми для всех видов топлив.

В итоге реальная прибыль от реализации продукции, полученной из 1 тонны соответствующей прямогонной фракции, составит

$$\Pi = ЦР \cdot К - СтПФ - ЗП - А \cdot К, \quad (1)$$

где Π - прибыль от реализации такого количества продукции, которое получилось из 1 тонны соответствующей прямогонной фракции, руб.;

ЦР - цена реализации товарной продукции, руб.;

К - коэффициент, показывающий долю соответствующей прямогонной фракции АВТ, которая станет товарным продуктом;

СтПФ - стоимость прямогонной фракции АВТ, принимаемая равной стоимости нефти, так как на этапе получения этих потоков различия в технологии их разделения нет, руб.;

ЗП - затраты на процессинг переработки одной тонны нефти в товарный продукт, принимаем для всех потоков одинаковую, руб.;

А - ставка акциза на соответствующий вид топлива, руб.

По формуле (1) таковая прибыль от реализации бензина, полученного из одной тонны бензиновой фракции АВТ, составит

$$\Pi = 45000 \cdot 0,85 - 20000 - 1500 - 11892 \cdot 0,85 = 6,64 \text{ руб.}$$

Для керосина значение такой прибыли - 20,28 руб., для дизельного топлива - 14,51 руб. Складывается парадоксальная ситуация: оказывается самый выгодный продукт - керосин, а как было сказано ранее, доля его выпуска традиционно занижается. Таким образом, если в качестве задачи оптимизации работы установки АВТ поставить максимальную прибыль от реализации всей товарной продукции завода, то самым выгодным продуктом в условиях нынешней акцизной политики является авиационный керосин. Необходимо так же помнить, что спрос на керосин постоянно растет как по причине развития гражданских авиаперевозок и транспортной авиации, так и по причине развития ВВС РФ.

К сожалению, состав нефти не позволяет без ограничения увеличивать долю прямогонного керосина без ухудшения показателей качества других прямогонных фракций. Значит, данная задача оптимизации является многофакторной, с необходимостью отслеживания значений показателей качества всех товарных продуктов. С целью решения данной задачи для исключения необходимости эмпирического метода поиска оптимальных параметров, удобства, быстроты и гибкости расчетов, была создана математическая модель атмосферного блока установки АВТ с использованием программы Aspen HYSYS. Этот программный продукт позволяет рассчитывать материальные и тепловые балансы процессов, режимы работы технологического оборудования (колонн, аппаратов теплообмена, насосного оборудования и пр.), значения показателей качества индивидуальных веществ и нефтяных фракций и многое другое. Модель была проверена на адекватность, то есть на соответствие полученных смоделированных значений и известных аналогичных истинных значений, определенных в условиях нефтеперерабатывающего завода. На рис. 1 представлена принципиальная схема атмосферного блока типовой установки первичной переработки нефти АТ.

С использованием модели было рассчитано более 50 вариантов режимов работы установки. Основные ограничения при испытаниях модели заключались в том, что необходимо было обеспечивать отсутствие большого количества возмущений. Например, нельзя было сильно изме-

нять тепловую нагрузку на циркуляционных орошениях колонны К-2, так как за счет этого тепла происходит подогрев нефти перед подачей ее на питание колонны, то есть был риск рассогласовать точно настроенную систему Pinch.

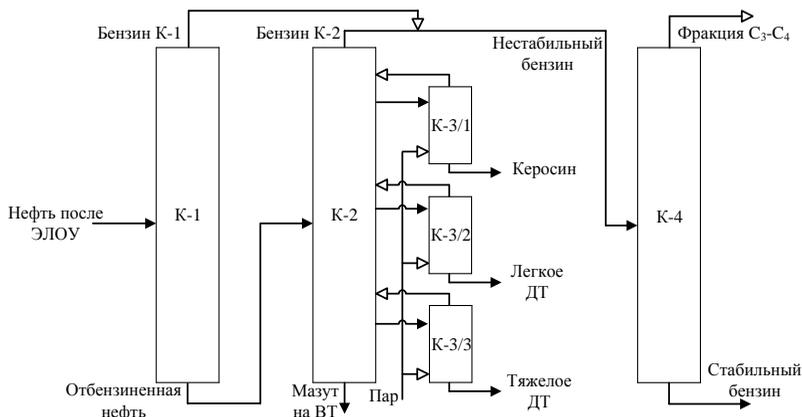


Рис. 1. Принципиальная схема атмосферного блока типовой установки первичной переработки нефти

Также нельзя было увеличивать температуру питания колонны, так как при этом возможен нежелательный термический распад нефтепродуктов в кубе колонны, а увеличенная доля газообразных нефтепродуктов вызвала бы более высокую нагрузку на конденсатор, и, следовательно, большее количество флегмы, что, в свою очередь, могло привести к захлебыванию колонны. По этой же причине нельзя было увеличивать количество водяного пара, подаваемого в куб колонны. Было показано, что разумно исследовать два основных варианта:

1) включая в анализ наличие на предприятии установки каталитической депарафинизации дизельного топлива (как, например, на ОАО "Славнефть-ЯНОС");

2) без использования таковой установки.

В том случае, если установки депарафинизации нет, то основной ограничивающий фактор при изменении режима работы установки - температура помутнения дизельного топлива. По мере увеличения доли отбора продукта К-3/1 для поддержания на допустимом уровне температуры помутнения суммарного дизельного топлива необходимо было снижать его отбор. Это привело к тому, что его значение температуры конца кипения стало 333 °С, что означает уменьшение доли отбора светлых нефтепродуктов.

В случае использования установки депарафинизации дизельного топлива основной ограничивающий фактор - температура конца кипения суммарного дизельного топлива, а ухудшающуюся по мере увеличения доли отбора продукта К-3/1 температуру помутнения суммарного дизельного топлива можно будет исправить на установке депарафинизации.

Показано, что увеличение доли керосина без депарафинизации хоть и возможно до 13,1 %, но это приводит к уменьшению прибыли предприятия на 0,1 млрд руб., при этом дизельное топливо не вписывается в рамки ГОСТ и необходимо так же просчитывать варианты его облагораживания; к тому же уменьшается выход светлых нефтепродуктов, в то время, когда стратегия предприятия направлена в противоположную сторону. Тем не менее, этот результат не является неудачным, так как его можно использовать для последующего планирования объемов выпуска разных видов продукции при изменении спроса на них на рынке.

А вот при включении в работу установки депарафинизации доля отбора керосина увеличилась с 8 до 11,6 %; а прибыль при этом составила 5,2 млрд руб., притом что качество всех продуктов сохраняется в рамках ГОСТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глаголева О.Ф.* Технология переработки нефти. Ч.1. Первичная переработка нефти. М.: Химия, Колос С, 2007. 400 с.
2. Оптовые цены на бензин снизились после запроса антимонопольной службы [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.rbc.ru/business/11/12/2017/5a2e91429a7947623a8f3e57>
3. В России выросли акцизы на бензин и дизельное топливо [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ria.ru/economy/20180101/1512049895.html>
4. Ставки акцизов в 2017 году [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://buhguru.com/spravka-info/stavki-akcizov-2017.html>
5. Фьючерс на нефть Brent [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ru.investing.com/commodities/brent-oil>

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

А.С. Глазунов, И.А. Куликов, Н.М. Прис

Научный руководитель - Н.М. Прис, канд. техн. наук, доцент

Арзамасский политехнический институт

Опираясь на производственный опыт и анализ литературных источников, приводятся химические способы повышения качества гальванических покрытий.

Ключевые слова: качество гальванических покрытий, брак, обезжиривание.

INCREASE OF QUALITY OF GALVANIC COATINGS

A.S. Glazunov, I.A. Kulikov, N.M. Pris

Scientific Supervisor - N.M. Pris, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Arzamas Polytechnic Institute

Based on production experience and analysis of literature sources, chemical methods for improving the quality of galvanic coatings are given.

Keywords: quality of galvanic coatings, waste, degreasing.

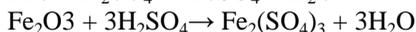
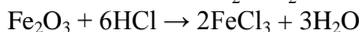
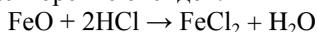
На качество покрытий существенное влияние оказывает обезжиривание. С ним связано около 60 % брака по качеству гальванического покрытия. При загрязнении поверхности электрохимические покрытия могут получаться не сплошными с плохой адгезией к поверхности детали. При наличии загрязнений покрытие может вообще не формироваться на поверхности. Как правило, в гальваническом производстве обезжиривание деталей из сталей производят в химическом растворе, имеющем состав: гидроксид натрия 30-50 г/л; карбонат натрия 30-50 г/л; фосфат натрия 30-50 г/л; силикат натрия 3-5 г/л.

Температура процесса колеблется в пределах 60-80 °С. Для низкорельефных деталей проводится электрохимическое обезжиривание.

При химическом обезжиривании может иметь место омыление жиров. Если жировые загрязнения неомыляемые, то в состав раствора вводят эмульгатор.

Особое внимание уделяется концентрации едкого натра, так как если она превышает 100 г/л, мыла начинают плохо растворяться и оседать на поверхности обрабатываемых деталей. После обезжиривания обязательно проводят последующую промывку в горячей воде, а затем в ванне с холодной водой. Сама ванна, соответственно, не должна иметь никаких загрязнений, при этом к деталям нельзя прикасаться руками без перчаток (чтобы избежать повторного за жиривания). Для обезжиривания деталей из алюминиевых сплавов применяется тот же раствор, но без гидроксида натрия NaOH (во избежание растравливания деталей).

После обезжиривания, перед самым покрытием, для обеспечения надёжного качества необходимо производить активацию поверхности деталей (удаление тонкой пленки оксидов металлов). К примеру, углеродистые и низколегированные стали активируют в 3-5 %-ных растворах кислот (серной H₂SO₄ или соляной HCl). При этом в основном происходит растворение оксидов:



Для улучшения качества гальванических покрытий используется способ, суть которого заключается в покрытии не чистым металлом, а сплавом этого металла с каким-либо другим металлом. Совместный разряд двух катионов металлов на катоде происходит при равенстве потенциалов их разряда. Например, введение молибденовой кислоты H₂MoO₄ (28-32 г/л) в электролит стандартного хромирования (CrO₃ (250-300 г/л) и H₂SO₄ (2,5-3 г/л)) при той же температуре (50-60⁰C) и плотности тока процесса (45-60 А/дм²) даёт на катоде сплав Cr - Mo (содержание молибдена 0,4-0,8 %). В результате повышаются твердость (на 15-20 %) и износостойкость покрытия (примерно в 1,5 раза).

Ещё одним способом улучшения качества гальванического покрытия является переход на электролит, который увеличивает скорость процесса (что играет важную роль в производственных условиях). Благодаря переходу с кислых электролитов на цианистые (CN), значительно улучшается покрытие деталей, сложных по рельефу (лучше покрываются резьбы, канавки и т.д.). Покрытие получается более мелкозернистым, что влечёт за собой улучшение его механических свойств. Недостатком цианистых электролитов является ядовитость. Как правило, у них меньше выход по току, чем у кислых электролитов.

Если вовремя не корректировать длительную работу ванны, то состав электролита может значительно меняться, в результате чего ухудшается качество покрытий. В электролитах каждый химический компонент имеет своё определённое назначение, поэтому необходимо чётко соблю-

дать соотношение концентраций химических веществ. Кроме того, в процессе работы ванны в электролите могут накапливаться примеси, которые негативно влияют на качество покрытия. Например, при хромировании (в стандартном электролите CrO_3 (250-300 г/л) и H_2SO_4 (2,5-3 г/л)) на катоде (детали) протекает следующая основная реакция:



При гальваническом хромировании катодный выход по току является очень низким (12-13 %), т.е. значительная часть электрической энергии расходуется на побочные процессы (выделение водорода на катоде и кислорода на аноде, также восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} на катоде и окисление Cr^{3+} до Cr^{6+} на аноде). Чтобы процесс хромирования не нарушался, мастер по корректировке должен следить сразу за несколькими параметрами:

- накопление в электролите ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (как правило, попадающих в раствор с погружаемых стальных деталей) более 10 г/л может значительно уменьшить кроющую способность (излишние ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} удаляются частичной или полной заменой электролита);

- также не желательно накопление ионов Cr^{3+} более 10 г/л, так как происходит сужение предела, в котором получают износостойкие блестящие покрытия (избыток ионов Cr^{3+} из электролита может быть удален длительной проработкой током малой плотности);

- в процессе хромирования необходимо поддерживать соотношение основных компонентов CrO_3 и H_2SO_4 в виде 100 : 1 (при избытке в электролите серной кислоты, его необходимо удалить, проведя реакцию с карбонатом бария, в результате на дно ванны выпадет осадок сульфата бария).

Для поддержания надёжного качества покрытий необходим четкий график корректировки ванн.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М.: Техносфера, 2006. 215 с.
2. Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий. М.: Машиностроение, 1989. 391 с.

ГРАФЕН И ЕГО УДИВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

П.Ю. Шишко, Т.Е. Пашенко, С.Г. Кошель

Научный руководитель – С.Г. Кошель, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены свойства и способы получения графена, а также история его открытия. Изучены различные отрасли применения графена, в том числе одна из важнейших проблем современности – опреснение воды. Проведён эксперимент получения графена в домашних условиях.

Ключевые слова: графен, опреснение воды, графеновая пленка, наноматериал, технологии будущего.

GRAPHENE AND ITS AMAZING PROPERTIES

P.Y. Shishko, T.E. Pashchenko, S.G. Koshel'

Scientific Supervisor – S.G. Koshel', Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The properties and methods of obtaining graphene, as well as the history of its discovery. Various branches of graphene application were studied, including one of the most important problems of the ceremony – the presence of water. Experiment showed graphene at home.

Keywords: graphene, water desalination, graphene film, nanomaterial, technologies of the future.

Графен – двумерный материал, представляющий собой форму углерода, толщиной в один атом, который может существовать во множестве кристаллических модификаций: например, как графит, алмаз, фуллерены или углеродные нанотрубки. С одной стороны это очень простой материал, с другой очень сложно совместить двумерный материал толщиной в один атом с трехмерным миром приборов.

О свойствах графена ученые знали давно, но проблема заключалась в том, как его получить. Расслоить графит на графен - это все равно что расслоить тонкую упаковочную пленку на слои в один атом толщи-

ной. В 1999 году ученый Родни Руофф из Техасского университета попробовал сделать это с помощью тончайшей иглы. Не получилось. Другие ученые пытались с помощью нанокарандаша ставить точки толщиной в один слой графена. Тоже не получилось. Успеха добились двое российских ученых - Константин Новоселов и Андрей Гейм. В 2004 году они наклеили на слой графита клейкую ленту. Затем отклеили пленку, потом опять наклеили, и так до тех пор, пока не остался всего один слой графена толщиной в один атом. Ученые сумели перенести этот микроскопический слой на силиконовую пластину и объявили о своей победе над природой. Удачный эксперимент сделал Новоселова и Гейма нобелевскими лауреатами. После эксперимента они заявили: для того чтобы порвать пленку графена толщиной в одну сотую миллиметра, понадобится слон, при этом его вес должен уместиться на площади, равной кончику карандаша.

Кусочки графена также можно приготовить из графита, используя химические методы. Сначала микрокристаллы графита подвергаются действию смеси серной и соляной кислот. Графит окисляется, и на краях образца появляются карбоксильные группы графена. Их превращают в хлориды при помощи тионилхлорида. Затем под действием октадециламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана они переходят в графеновые слои толщиной 0,54 нм. Этот химический метод не единственный, и, меняя органические растворители и химикаты, можно получить нанометровые слои графита.

Известен еще один способ получения графена, который является менее энергозатратным, а также дешевым. Ученые исследовательской организации CSIRO (Австралия) разработали метод быстрого и недорогого производства графена из обычного соевого масла. Для этого они воспользовались уникальной технологией «GraphAir», при которой нет необходимости задействовать опасные газы – метан и водород. В качестве катализатора используются листы доступного поликристаллического никеля. Сам процесс получения графена происходит в трубчатой кварцевой печи, где соевое масло нагревается до температуры 810 °С в течение 26 минут. В результате оно расщепляется на несколько карбоновых элементов, необходимых для синтеза графена. После этого нагрев продолжается еще 3 минуты, в течение которых происходит равномерное распределение слоя атомов углерода толщиной 1 нанометр на подложке. Охлаждение осуществляется за счет ограничения потока воздуха в кварцевой печи, что обеспечивает хорошее качество графеновой пленки.

Существуют различные отрасли применения графена, одной из важнейших является опреснение морской воды. Австралийская команда ученых из Государственного объединения научных и прикладных исследований (CSIRO) представила дешевый метод фильтрации воды (даже

морской) на основе одной из разновидностей графена — материала, получившего название GraphAir.

Технология производства данного материала была представлена австралийскими исследователями около года назад. В отличие от обычного графена, который получают в результате энергоемкого химического процесса, GraphAir изготавливается из соевого масла, недорогого и возобновляемого материала, из которого ученые могут получать тонкие графеновые пленки.

Эта «соевая графеновая пленка» имеет микроскопические наноканалы. В ходе очистки жидкость проходит через них и очищается от загрязнений. Ученые сообщают, что их материал способен на 100 процентов отфильтровывать содержащиеся в жидкости соли, а также другие загрязнения бытового происхождения.

Проверить эффективность своего GraphAir-фильтра специалисты CSIRO решили в Сиднейской бухте, очистив взятый из нее образец воды. Для этого они установили пленку GraphAir на обычный мембранный фильтр воды, который можно найти в любом магазине соответствующих товаров. Всего одной процедуры фильтрации оказалось достаточно для того, чтобы сделать воду доступной для питья.

Кроме того, было обнаружено, что графеновая пленка загрязняется медленнее. Как правило, мембрана, установленная в обычные фильтры, утрачивает 50 процентов своей эффективности уже через 72 часа. С материалом GraphAir эта проблема была устранена.

Исследователи отмечают, что в мире около 2,1 миллиарда человек не имеют доступа к чистой питьевой воде. Их разработка может помочь всем этим людям.

Также новое применение графену нашли сотрудники лаборатории Джеймса Тура из Университета Райса. Они продемонстрировали технологию нанесения съедобных графеновых RFID-меток («радиочастотная идентификация») на продукты питания: хлеба, картофеля и даже на кокосовые орехи. Ключом к успешному получению графена на поверхности данных продуктов, как считают учёные, является полимер лигнин. Именно он позволяет иссушенной древесине преобразовываться в графен. Примерно то же самое происходит и с едой. Нанесённые на продукты метки являются отличными проводниками, что позволяет использовать их в качестве RFID-меток. Подобные метки могут содержать в себе срок хранения продукта, страну и точное место его происхождения и много другой ценной информации. При этом не нужно будет наклеивать на продукт какие-то наклейки, ведь вся информация будет нанесена на него при помощи съедобного графена.

Ещё одну область применения графена обнаружили разработчики из американской компании Elecsjet. Экспертам удалось создать первый в

мире портативный USB-C-аккумулятор, который может заряжать смартфоны, планшеты и ноутбуки за рекордно короткий срок. Аккумулятор поддерживает зарядку в диапазоне от 5 до 60 Ватт. Как показали тесты, при помощи нового устройства полностью разряженные iPhone X и iPhone 8 заряжаются за 90 минут, а менее прихотливые iPhone 5, 6, 7 и SE требуют для зарядки всего за 5-10 минут. Поставка первых графеновых зарядок запланирована на 2018 год.

О применении графена в индустрии моды раньше слышать не приходилось и, как сообщает издание «The Guardian», компания Cute Circuit представила первое такое платье совсем недавно в английском городе Манчестер. Сразу же стоит оговориться и упомянуть, что платье состоит из графена не целиком. Он используется для того, чтобы снабжать энергией светодиоды и отмечать сердцебиение человека, в основе же платья использованы самые обычные ткани. Дизайнеры хотели бы в будущем создать одежду, которая сможет менять свой цвет в зависимости от предпочтений владельца. Кроме того, графеновые вставки в одежде можно использовать для демонстрации эмоционального состояния и даже в качестве своеобразных индикаторов различных заболеваний.

Это лишь малая часть различных отраслей применения графена. На сегодняшний день на исследование свойств графена выделено около 10 миллиардов долларов на десять лет, и ходят слухи, что он может стать отличной заменой кремнию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hi-News.ru – Новости высоких технологий [Электронный ресурс]: Графен. Режим доступа: <https://hi-news.ru/tag/grafen>, свободный.
2. Техкульт – Новости высоких технологий, науки и техники [Электронный ресурс]: В Австралии научились получать графен из соевого масла. Режим доступа: <https://www.techcult.ru/science/3944-grafen-iz-soi>, свободный.
3. Forbes – Технологии / наука [Электронный ресурс]: Битва за графен: мировое состязание за лидерство в технологиях будущего. Режим доступа: <http://www.forbes.ru/tehnologii/349739-bitva-za-grafen-mirovloe-sostyazanie-za-liderstvo-v-tehnologiyah-budushchego>, свободный.

УДК 57.021

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЕЙ ЛИПИДОВ

М.С. Сорокина, М.Е. Соловьев

Научный руководитель - М.Е. Соловьев, д-р физ.-мат. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Проведено квантово-химическое исследование реакций, протекающих на начальной стадии окисления метилленолеата и низкомолекулярной модели его углеводородного радикала — октадиена.

Ключевые слова: липиды, метилленолеат, октадиен, квантово-химический расчет.

QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF OXIDATION OF LOW-MOLECULAR MODELS OF LIPIDS

M.S. Sorokina, M.E. Soloviev

Scientific Supervisor – M.E. Soloviev, Doctor of Physical
and Mathematical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

A quantum-chemical study of the reactions taking place at the initial stage of oxidation of methylolenate and a low molecular weight model of its hydrocarbon radical octadiene.

Keywords: lipids, methylolenate, octadiene, quantum chemical calculation.

Липиды – это обширная группа природных органических соединений, включающая жиры и жироподобные вещества, в состав которых входят триглицериды, холестерин и липоидные вещества. Они являются важными компонентами клеточных мембран, которые поддерживают структуру и контролируют функции клеток. В процессе метаболизма важную роль играют реакции окисления, которые в случае липидов протекают по радикально-цепному механизму, процесс которого протекает через образование гидропероксидов. Перекисное окисление липидов ввиду большой биологической значимости привлекает ученых из разных

областей науки. Оно связано с несколькими заболеваниями человека, такими как атеросклероз, рак, диабет, а также нейродегенеративные расстройства, которые включают болезни Альцгеймера и Паркинсона. Поэтому очень важно понимать механизм перекисного окисления липидов и уметь предотвращать нежелательные последствия этого процесса.

Для исследования механизма окисления липидов применяются различные соединения, являющиеся фрагментами углеводородной части липидов. В частности широкое распространение в качестве такого соединения получил метилленолеат. В работах [1,2] было показано, что в качестве моделей окисления углеводородных фрагментов липидов могут быть использованы низкомолекулярные диены и олефины. В настоящей работе проведено квантово-химическое исследование реакций, протекающих на начальной стадии окисления метилленолеата и низкомолекулярной модели его углеводородного радикала — октадиена.

Расчет полных электронных энергий и термодинамических функций участвующих в реакциях соединений производили квантово-химическим методом функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом Becke, Lee, Yang&Parr DFT B3LYP/6-311G** с открытыми оболочками с использованием программного комплекса NWChem. Расчет энергий сольватации реагирующих соединений производили в рамках модели COSMO.

В результате расчета вычислены термодинамические функции реакции отрыва водорода от углеводородного фрагмента метилленолеата и октадиена, реакции присоединения кислорода и образования гидропероксида. Проведено сравнение термодинамических функций данных реакций при протекании их в водной и углеводородной фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнова С.Ю.* Квантово-химическое исследование реакции отрыва водорода в углеводородных радикалах полиненасыщенных кислот / С.Ю. Смирнова, М.Е. Соловьев // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. № 11. С. 78-81.
2. *Новикова А.А.* Квантово-химическое исследование реакций окисления в ненасыщенных углеводородах / А.А. Новикова, М.Е. Соловьев // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, № 7. С. 14–20.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ФРАГМЕНТОВ КОФЕРМЕНТА-А МЕТОДАМИ АДДИТИВНО-ГРУППОВЫХ ВКЛАДОВ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ

Т.А. Белугина¹, А.А. Трутнева¹, М.Е. Соловьев²

Научный руководитель – М.Е. Соловьев, д-р физ.-мат. наук,
профессор

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
Ярославский государственный технический университет

В ходе рассмотрения данной темы, была дана теоретическая оценка термодинамическим свойствам и параметрам растворимости различных жирных кислот и фрагментов кофермента-А с использованием методов компьютерного моделирования. Большое место в работе занимает рассмотрение эффективного использования метода молекулярной механики для моделирования межмолекулярных взаимодействий сложных соединений.

Ключевые слова: межмолекулярные взаимодействия, жирные кислоты, метод молекулярной механики, метод аддитивно-групповых вкладов.

MODELING OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS OF FATTY ACIDS AND FRAGMENTS OF COENZYME-A BY METHODS OF ADDITIVE-GROUP CONTRIBUTIONS AND MOLECULAR MECHANICS

T.A. Belugina¹, A.A. Trutneva¹, M.E. Solov'ev²

Scientific Supervisor – M.E. Solov'ev, Doctor of Physics and Mathematics Sciences, Professor

¹P.G. Demidov Yaroslavl State University

²Yaroslavl State University

During the consideration of this topic, a theoretical assessment was made of the thermodynamic properties and solubility parameters of various fatty acids and coenzyme-A fragments using computer simulation methods. A great place in the work is the consideration of the effective use of the molecular mechanics method for modeling the intermolecular interactions of complex compounds.

Keywords: intermolecular interactions, fatty acid, molecular mechanics method, additive group method.

Жирные кислоты - алифатические одноосновные карбоновые кислоты с открытой цепью, образующиеся как продукты углеводного и жирового обмена в организме, играют важнейшую роль в его жизнедеятельности, прежде всего, в энергетическом обмене. Одной из первых биохимических реакций, протекающих с участием свободных жирных кислот, является их взаимодействие с коферментом-А (коА) с участием АТФ. Это реакция ацетилирования, в ходе которой коА связывается с жирной кислотой, что позволяет переносить кислотные остатки на другие вещества [1, 2]. Поскольку жирные кислоты представляют собой бифильные молекулы, содержащие полярную карбоксильную группу и неполярный углеводородный фрагмент, а коА, в свою очередь, является сложным органическим соединением, включающим фрагменты, различающиеся по полярности, на протекание реакции ацилирования должен оказывать влияние характер межмолекулярных взаимодействий между фрагментами кислоты и коА.

В настоящее время в литературе отсутствуют систематические сведения по термодинамическим свойствам и параметрам растворимости как различных жирных кислот, так и фрагментов, входящих в состав коА, в связи с чем представляет интерес теоретическая оценка этих свойств с использованием методов компьютерного моделирования. В настоящей работе методом аддитивно-групповых вкладов и методом молекулярной механики было изучено межмолекулярное взаимодействие различных жирных кислот и фрагментов коА.

Метод аддитивно-групповых вкладов, как показано в работе [3] позволяет с достаточно высокой точностью вычислять энтальпию испарения органических соединений различных классов. При этом инкременты различных функциональных групп характеризуют их вклад в уровень межмолекулярных взаимодействий.

Геометрическое строение и энергию молекул отдельных элементов системы можно определить методами молекулярной механики. В таких моделях, в отличие от квантово-химического расчета, электроны системы явно не рассматриваются, а межатомное взаимодействие аппроксимируется определенными эмпирическими функциями разной степени сложности (потенциальные функции силового поля). Эти потенциальные функции содержат некоторые параметры, численное значение которых выбирается оптимальным образом так, чтобы получить согласие рассчитанных и экспериментальных характеристик молекулы (термодинамических, спектральных). К числу параметров функций относятся равновесные межъядерные расстояния (длины связей) и валентные углы, а также силовые постоянные, то есть коэффициенты жесткости упругих сил, связывающих пары атомов. Метод молекулярной механики основан на допущении возможности переноса этих параметров из одной молекулы в дру-

гую, так что численные значения параметров, подобранные для некоторых простых молекул, позволяют работать с большими системами. Ранее в работах [4-7], было показано, что метод молекулярной механики может быть эффективно использован для моделирования межмолекулярных взаимодействий сложных соединений, содержащих ацильные группы.

В ходе проведенного исследования на основании справочных данных [8-10] вычислены инкременты энтальпии испарения и мольного объема функциональных групп, образующих насыщенные и ненасыщенные карбоновые кислоты и фрагменты коА, что позволило рассчитать параметры растворимости исследуемых соединений. С использованием вычисленных значений параметров растворимости и плотности энергии межмолекулярных взаимодействий, рассчитанных методом молекулярной механики, проведено ранжирование широкого класса жирных кислот по уровню их межмолекулярного взаимодействия с фрагментами коА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Овчинников Ю. А.* Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987. 815 с.
2. *Филлипович Ю. Б.* Основы биохимии: Учеб. для хим. и биол. специальностей пед. ун-тов и ин-тов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Агар, 1999. 512 с.
3. Инкременты энтальпий испарения органических соединений / Г.В. Королев, А.А. Ильин, Е.А. Сизов, М.Е. Соловьев, М.М. Могилевич // Журн. общей химии. 2000. Т. 70, № 7. С. 1088-1091
4. *Соловьев М.Е.* Компьютерная химия / М.Е. Соловьев, М.М. Соловьев. М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2005. 536 с.
5. Computer simulation of alkyl (meth)acrylate associates / G.V. Korolev, A.A. Ilin, M.E. Solovev, E.S. Evplonova, M.M. Mogilevich // Polymer Science. Series A. 2001. Т. 43, № 10. P. 1055-1059.
6. Computer simulation of the structure and thermal stability of higher alkyl(meth)acrylate associates / G.V. Korolev, A.A. Il'in, M.E. Solov'ev, A.V. Srybnyj, M.M. Mogilevich, E.S. Evplonova // Polymer Science Series A. 2002. 44(11):1155-1161 (Высокомолекул. соединения. Сер. А. 2002. Т. 44, № 11. С. 1947-1954).
7. Компьютерное моделирование строения и температурной стабильности полимер-мономерных ассоциатов некоторых высших n-алкил(мет)акрилатов / Г.В. Королев, А.А. Ильин, М.Е. Соловьев, М.М. Могилевич, А.В. Срыбный, Е.С. Евпლოнова // Высокомолекул.е соединения. Сер. А. 2005. Т. 47, № 1. С. 94-98.
8. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals / D. Mackay, W.Y. Shiu, K-Ch. Ma, S.Ch. Lee. Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006. Vol. I-IV.
9. *Lide D. R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition. Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2004.
10. Chickos J. S. Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds / J. S. Chickos, W. E. Acree // J. Phys. Chem. Ref. Data, 2003. Vol. 32, No. 2, P. 519-878.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ГЕРБИЦИДОВ ПРОТИВ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО

**М.С. Игнатьева, А.С. Сизова, Д.Д. Савичева,
Е.В. Завьялова, Н.П. Герасимова**

Научный руководитель – Н.П. Герасимова, д-р хим. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Данная статья посвящена проблеме борьбы с борщевиком Сосновского и разработке новых химических средств для ее решения.

Ключевые слова: борщевик Сосновского, гербициды, глифосат, имидазолины, сульфонилмочевины.

DEVELOPMENT OF NEW HERBICIDES AGAINST HOGWEED SOSNOWSKI

**M.S. Ignateva, A.S. Sizova, D.D. Savicheva, E.V. Zavyalova,
N.P. Gerasimova**

Scientific Supervisor – N.P. Gerasimova, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

This article deals with the problem of combating Hogweed Sosnowski and development of new chemical tools to solve it.

Keywords: Hogweed Sosnowski, herbicides, glyphosate, imidazolinone, sulfonylureas.

Борщевик, получивший свое ботаническое название в честь исследователя флоры Кавказа Д.И. Сосновского (1885–1952), стал интенсивно использоваться в кормопроизводстве в конце 1940-х годов благодаря таким качествам, как неприхотливость, холодоустойчивость, быстрый рост весной и формирование большой растительной массы, высокое содержание углеводов, протеина, витаминов, микроэлементов. К сожалению, присутствие фуранокумаринов в зеленой массе растений, идущей на силос, негативно сказывалось на здоровье животных, ухудшало качество сельскохозяйственной продукции. Кроме того, выявилась опасность по-

лучения дерматитов при контакте с растениями борщевика. Поэтому его прекратили выращивать уже в 1980-е годы, сначала в Европе, затем и в странах СНГ [1].

Однако за период культивирования этот вид получил широкое распространение в Восточной Европе и многих областях Центрального и Северо-Западного регионов РФ, где распространение этого инвазионного растения уже принимает масштабы экологического бедствия. По некоторым сведениям, борщевик Сосновского занимает в России более 250 тыс. га, и эта ситуация ухудшается с каждым годом.

В борьбе с борщевиком Сосновского самые большие надежды связаны с использованием химических средств защиты [2]. В настоящее время из химических способов уничтожения этого вида самым распространенным является применение гербицидов сплошного действия на основе глифосата (раундап, торнадо, агрокиллер, ураган форте, буран супер и др.) в максимально рекомендуемой дозе.

На землях несельскохозяйственного использования (земли промышленности, энергетики, транспорта, связи) – и только там – используют препараты на основе имидазолинонов и сульфонилмочевин (имазапир, арсенал, анкор-85 и др.), предназначенные для уничтожения любой сорной травянистой растительности и нежелательных древесно-кустарниковых пород [3].

В настоящее время в Ярославском государственном техническом университете совместно с Российским государственным аграрным университетом (Московской сельскохозяйственной академией им. К.А. Тимирязева) проводятся работы по синтезу и биологическим испытаниям новых химических средств борьбы с борщевиком Сосновского.

Синтез осуществляется как в направлении получения структурных аналогов известных препаратов, хорошо зарекомендовавших себя для этой цели, так и соединений из других классов, ранее для этого не применявшихся.

Летом 2017 года в Гаврилов-Ямском районе Ярославской области проведены испытания первых трех препаратов в виде водных растворов с различной концентрацией действующих веществ. Испытания новых гербицидов проводили на травянистых растениях семейства злаковых (овсяница), астровых (лопух) и зонтичных (борщевик).

Примеры действия новых препаратов на растения представлены на рис.1.

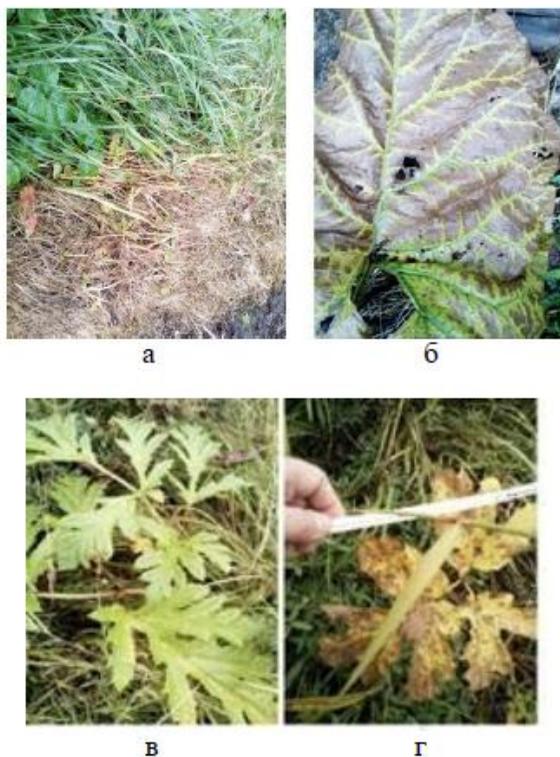


Рис. 1. Фотографии травянистых растений, обработанных новыми препаратами
a – овсяницы (вверху трава без обработки, внизу – через неделю после нее);
б – лопуха; *в, г* – борщевика Сосновского до обработки (*в*) и через 15 дней после нее (*г*)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борщевик Сосновского [Электронный ресурс] / Русское географическое общество. Информационный портал. 2013. Режим доступа: <http://www.rgo.ru/plants/borshhevik-sosnovskogo/>
2. Куликова Н.А. Гербициды и экологические аспекты их применения: Учебное пособие / Н.А. Куликова, Г.Ф. Лебедева. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010. 152 с.
3. Егоров А.Б. Гербициды для борьбы с борщевиком Сосновского / А.Б. Егоров, А.А. Бубнов, Л.Н. Павлюченкова // Защита и карантин растений. 2010. № 3. С. 74–75.

**РАЗРАБОТКА И БИОТЕСТИРОВАНИЕ НОВЫХ ПЛЕНКО-
ОБРАЗУЮЩИХ АНТИТРАНСПИРАНТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

**С.Д. Либенко, А.Ю. Воропаева, Е.В. Завьялова,
Н.П. Герасимова**

Научный руководитель – Н.П. Герасимова, д-р хим. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Данная работа посвящена созданию новых антитранспирантов на основе поливинилового спирта, а также их биологическому тестированию на различных видах растений.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, полимерные пленки, интенсивность транспирации, относительная транспирация, обработка растительных объектов.

**DEVELOPMENT AND BIOTESTING OF NEW
FILM-FORMING ANTITRANSPIRANTS
BASED ON POLYVINYL ALCOHOL**

S.D. Libenko, A.Y. Voropaeva, E.V. Zavyalova, N.P. Gerasimova

Scientific Supervisor – N.P. Gerasimova, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

This article is devoted to the preparation of new antiperspirants based on polyvinyl alcohol, as well as their biological testing on various plant species.

Keywords: polyvinyl alcohol, polymer films, transpiration intensity, relative transpiration, processing of plant objects.

Антитранспиранты – вещества, снижающие расход воды у растений на испарение. Применяемые в практике сельского хозяйства антитранспиранты по механизму действия делятся на два типа: вещества, вызывающие закрывание устьиц, и вещества, образующие пленки на поверхности листьев и создающие механическое препятствие для испарения воды [1].

Использование антитранспирантов позволяет:

- уменьшить испарение влаги из растения;
- сохранить высокое качество рассады;
- увеличить срок хранения овощей и фруктов в 5-6 раз;
- защитить растения от солнечных ожогов;
- улучшить декоративность цветов и комнатных растений;
- повысить устойчивость растений к болезням и вредителям;
- транспортировать растения на дальние расстояния;
- повысить урожайность сельскохозяйственных культур.

Широкое распространение в качестве пленкообразующих анти-транспирантов получили желатин, крахмал, природные воски, парафин с различными добавками, растворы и эмульсии некоторых полимеров. Сейчас на зарубежном рынке присутствует достаточное количество анти-транспирантов, а в России выпускаемых препаратов мало. Следует отметить, что у применяемых антитранспирантов есть ряд недостатков: анти-транспиранты на основе парафина повреждают растения, растворы на основе желатина быстро портятся, растворы природных смол и восков довольно агрессивны, нестойки. Поэтому задача создания безопасных, дешевых, легкорастворимых антитранспирантов является в настоящее время очень актуальной [2].

Данная работа направлена на решение этой задачи с использованием в качестве сырья поливинилового спирта – очень перспективного, нетоксичного, доступного и дешевого полимера. Для получения анти-транспирантов мы использовали сольвары трех марок 05-88, 17-88 и 24-88, содержащих соответственно 5, 17 и 24 % неомыленных ацетатных групп, а также полностью омыленный поливиниловый спирт марки 11/2. Были приготовлены растворы поливинилового спирта этих марок с концентрациями 1-5 % мас. В полученные растворы вводили различные модифицирующие добавки: ОП-7, сульфенол, твин 20, глицерин. В качестве контроля был выбран известный препарат «Блеск для листьев». Предварительно была исследована способность полученных растворов к пленкообразованию. Затем мы изучали такие свойства растворов как вязкость и поверхностное натяжение. Вязкость определяли с помощью вискозиметра Убеллоде. Поверхностное натяжение определяли по методу Дю Нуи с помощью торсионных весов.

Биологические испытания проводили на цветочно-декоративных культурах (тюльпаны, люпины, нарциссы), овощных культурах (салат сорта «Московский парниковый», рассада кабачков сорта «Ролик»), травянистых культурах (лопухи, крапива). Листья растений опрыскивали растворами новых антитранспирантов и наблюдали за образованием пленки. Все растворы образовывали пленки спустя 20 минут после нане-

сения. Листовые поверхности приобретали глянцевый вид (рис. 1).

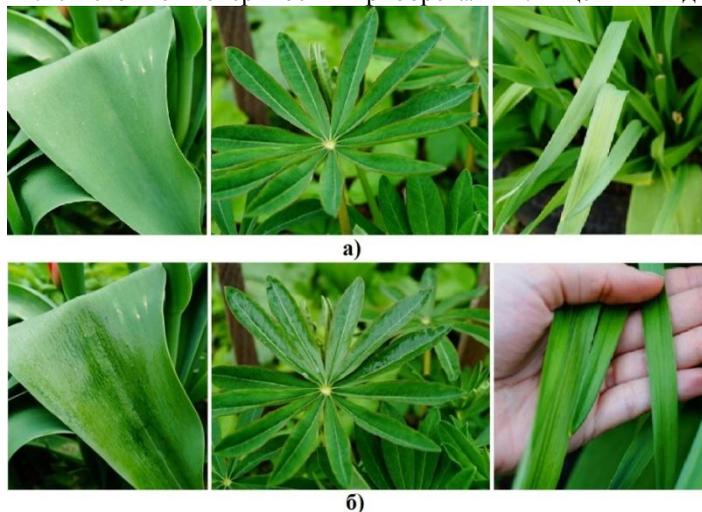


Рис. 1. Фотографии листьев тюльпана, люпина, нарцисса:
a – до обработки; *б* – спустя сутки после нанесения раствора
антитранспиранта

Простым и точным методом учета транспирации является метод быстрого взвешивания [3]. Измерение транспирации проводили на рассаде кабачка сорта «Ролик» (рис. 2). Листья обрабатывали растворами поливинилового спирта, содержащими различные добавки, а также контрольным препаратом – «Блеск для листьев». Затем срезали их и окунали в расплавленный на водяной бане парафин для предотвращения испарения воды через сосуды. Далее взвешивали срезанные листья и помещали все образцы под лампу для увеличения интенсивности транспирации. Последующее взвешивание листьев проводили через 3 часа и рассчитывали относительную транспирацию [4].



Рис. 2. Фотографии листьев кабачка через 3 часа после обработки:
a – водой; *б* – «Блеском для листьев»; *в* – раствором антитранспиранта

Проведенные исследования показали, что наибольшее влияние на интенсивность транспирации оказывает раствор поливинилового спирта с добавлением ОП-7. Он уменьшает относительную транспирацию на 50,0 % по сравнению с необработанными листьями, и по своему действию уступает лишь «Блеску для листьев», который уменьшает относительную транспирацию на 63,5 %. Настоящая работа является начальным этапом систематических исследований, направленных на разработку новых эффективных отечественных антитранспирантов для растений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев С.И.* Физиология растений. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Агропромиздат, 1988. 544 с.
2. *Полевой В.В.* Фитогормоны. Л.: ЛГУ, 1982. 248 с.
3. *Третьяков Н.Н.* Практикум по физиологии растений / Н.Н. Третьяков, Т.В. Карнаухова, Л.А. Паничкин. М.: Агропромиздат, 1990. 271 с.
4. *Маракаев О.А.* Экологическая физиология растений: вегетационные опыты / О.А. Маракаев, О.В. Титова. Ярославль: ЯрГУ, 2003. 55 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ НПВС-СУБСТАНЦИЙ НА ОСНОВЕ МОНОСАХАРИДОВ

В.А. Ушаков, В.С. Орехова, Н.П. Герасимова

Научный руководитель – Н.П. Герасимова, д-р хим. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены пути синтеза новых гликозидов нестероидных противовоспалительных субстанций реакцией гликозилирования с целью получения потенциальных пролекарственных препаратов с улучшенной фармакологией.

Ключевые слова: D-глюкоза, гликозиды, гликозилирование, пролекарства, НПВС.

MONOSACCHARIDE-BASED PREPARATION OF NEW NSAIDs

V.A. Ushakov, V.S. Orekhova, N.P. Gerasimova

Scientific Supervisor – N.P. Gerasimova, Doctor of Chemical
Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

This article reviews the ways of synthesis of novel glycosides as potential non-steroidal anti-inflammatory prodrugs with improvement pharmacological properties via glycosylation methods.

Keywords: D-glucose, glycosides, glycosylation, prodrugs, NSAIDs.

Гликозиды (производные сахаров) - широко известные соединения, в частности в химии природных соединений, а гликозидная связь - наиболее часто встречающаяся в биологической химии растений. Большинство активных субстанций, добываемых из растений, существует в форме гликозидов. Однако выделение данных веществ зачастую затруднено в силу их неустойчивости при обработке растительного лекарственного сырья. В связи с этим перед исследователями встает проблема стереоселективного получения активных фармацевтических субстанций, добываемых из растительного сырья, синтетическим путем [1].

Нестероидные противовоспалительные препараты весьма популярны на рынке лекарственных средств, т.к. высокоэффективны и обладают широким спектром действия (противовоспалительная, противоболевая, жаропонижающая активность). Поэтому проблема создания новых препаратов и модификации существующих особенно актуальна в исследованиях НПВС.

Среди ярких примеров можно выделить ранее синтезированные гликозиды ибупрофена, которые обладали меньшей токсичностью и ulcerогенностью (рис. 1). Заметно возросли характеристики биодоступности по сравнению с исходным соединением [2]. Сравнение представлено в табл. 1.

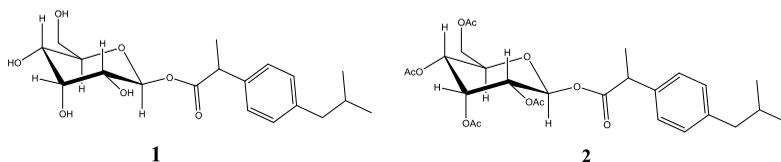


Рис. 1. Гликозид ибупрофена (1) и его 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-глюкопиранозил-производное (2)

Таблица 1. Сравнительная характеристика ибупрофена (1) и (2)

Соединение	Ибупрофен	1	2
Температура плавления, °С	77	112-114	163-164
Дозировка, мг/кг	20	51	36
Противовоспалительная активность, %	66,6	69,3	81,4
Анальгетическая активность, %	60,7	64,8	89,4
Количество индуцированных язв желудка	8	4,5	0,8

В данной работе нами была поставлена цель разработки схемы синтеза пролекарств на основе β -D-глюкозы и лекарственных субстанций, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы, с применением таких реакционноспособных соединений, как ацетобромглюкоза и ацетохлорглюкоза, а также осуществить поиск новых синтетических гликозидов с какой-либо функциональной группой, которые могли бы использоваться для модификации различных биологически активных веществ и улучшения их фармакологических свойств.

Первый этап – установка ацетильной защиты на молекулу глюкозы, которая позволяет проводить галогенирование региоселективно по гликозидному центру моносахарида. Бром- и хлорпроизводные глюкозы

были получены галогенированием пентаацетата глюкозы бромоводородом в уксусной кислоте и тионилхлоридом в дихлорметане соответственно [3]. Гликозилирование проводили по реакции Кеннигса-Кнорра, а также в системе дихлорметан-вода в присутствии солей межфазного катализа. В качестве активных фармацевтических субстанций были взяты (S)-N-[4-(1-адамантил)бензоил]-лейцин и аспирин [4]. Схема синтеза представлена на рис. 2. Таким образом, были получены синтетические гликозиды, которые будут проверены на предмет активности *in vivo*.

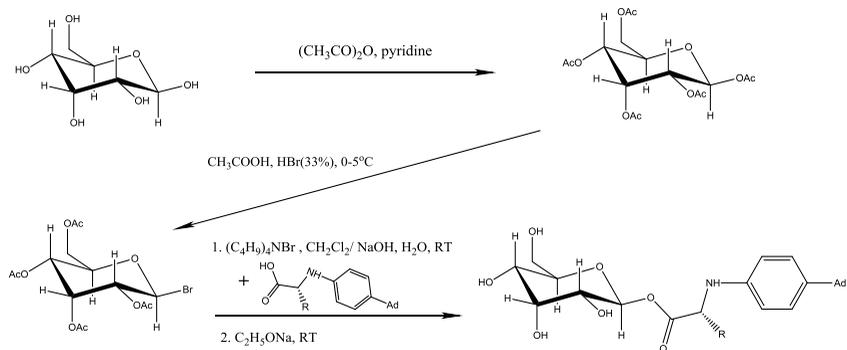


Рис. 2. Схема синтеза гликозидов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочетков Н.К. Химия природных соединений / Н.К. Кочетков, И.В. Торгов, М.М. Ботвинник. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 560 с.
2. Khan M.S. Y. Synthesis of the prodrug ibuprofen β -D-glucopyranoside and its biological evaluation as a better moiety than the parent drug / M.S. Y. Khan, R.M. Khan // Indian Journal of Chemistry. 2002. .Vol 41B. P.1052-1055.
3. Vogel A.I. Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th Edition, Longman Scientific and Technica, 1987. 647 p.
4. Пат. 2417988 РФ, МПК⁷ С 07 D 233/66, С 07 D 233/64. Фармацевтически приемлемые соли (S)-N-[4-(1-адамантил)бензоил]аминокислот и способ их получения. № 2009125310/04; заявл. 02.07.2009; опубл. 10.05.11, Бюл. № 13. 3 с.

**ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ОЛИГОБУТАДИЕНЫ И МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ
С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

М.А. Пырова, К.А. Панталева, А.В. Филатов, Н.С. Минеева

Научный руководитель – Н.С. Минеева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Электрохимическим методом получены металлосодержащие полимерные системы на основе ПФОБД с молочной кислотой. Методами химического анализа, УФ- и ИК-спектроскопии изучена структура полимерных комплексов и установлено, что металлы входят в структуру полимера и связаны с ней химическими связями. На основе металлосодержащих ПФОБД разработаны полимерные композиты с бактерицидными свойствами.

Ключевые слова: ПФОБД, полимерные комплексы, молочная кислота, нейтрализующие агенты, медьсодержащие полимерные композиты, бактерицидные свойства.

**WATER-SOLUBLE POLYFUNCTIONAL OLIGOBUTADIENES
AND METAL-CONTAINING POLYMER COMPLEXES BASED
ON THEM WITH BACTERICIDIAL PROPERTIES**

M.A. Pyrova, K.A. Pantileeva, A.V. Filatov, N.S. Mineeva

Scientific Supervisor - N.S. Mineeva, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Electrochemical method, metal-containing polymer systems based on PFOBD with lactic acid. Methods of chemical analysis, UV- and IR- spectroscopy studied the structure of polymer complexes and found that metals enter the structure of the polymer and are connected with it by chemical bonds. Based on metal containing PFOBD worked out polymeric composites with bactericidal properties.

Keywords: PFOBD, polymer complexes, lactic acid, neutralizing agents, copper-containing polymer composites, bactericidal properties.

Создание экологически полноценных полимерных материалов для различных областей народного хозяйства является исключительно важ-

ной задачей. Эта проблема особенно актуальна для производства материалов, требующих больших количеств органических растворителей. Водорастворимые материалы по свойствам и областям применения аналогичны органорастворимым и в ряде случаев дают покрытия лучшего качества, но требуют высоких температур отверждения и специальной технологии их применения. Однако в настоящее время нельзя говорить о сложившемся ассортименте этих продуктов, нет ясности в требованиях к их структуре, определяющей свойства материалов. В настоящее время ассортимент водорастворимых олигомеров весьма ограничен. Наибольший практический интерес представляют водорастворимые полимеры с комплексообразующими группами, способными формировать устойчивые хелатные комплексные соединения с ионами металлов. Такие лиганды содержат два типа электронодонорных центров с подвижными атомами водорода: А (-COOH, -ОН и др.) и Б (нейтральная группа – NH₂). Важнейшими представителями таких водорастворимых комплексообразующих полимеров являются полиакриловая кислота, полиэтиленимины, поли-N-винилпироллидон и др.

Защита изделий и сооружений от биоповреждений, на долю которых приходится около 20% от всех повреждений, является важной в решении экологических проблем. В настоящее время для биостойкости в материалы вносят чаще всего низкомолекулярные соединения, содержащие металлы (олово, цинк, ртуть, медь и др.). В результате этого с одной стороны улучшаются свойства материалов, а с другой – эти соединения могут мигрировать в окружающую среду и представлять токсикологическую опасность

В связи с этим поиск новых полимерных биоцидов является актуальной задачей. Существуют различные методы получения металлополимерных систем: например, с помощью полимераналогичных превращений, эмульсионной полимеризацией или добавлением зольей металлов [1].

Нами исследована возможность получения металлосодержащих (цинк и медь) полимерных систем на основе водорастворимых полифункциональных олигобутадиенов (ПФОБД), в которых металлы были бы связаны с полимерной матрицей химическими связями. Наличие полимерной цепи ПФОБД донорно-акцепторных центров, обуславливает их способность к взаимодействию с ионами металлов за счет образования координационных связей. Известно, что медь и цинк склонны к комплексообразованию и при взаимодействии с аминокислотами, этиленгликолем, глицерином могут входить в полимерную матрицу по хелатному типу, за счет ковалентного связывания с кислородом гидроксигрупп и координационно с атомом азота. Водорастворимые ПФОБД используются в качестве пленкообразователей для получения покрытий методом

катодного электроосаждения (КЭО). Растворимость в воде таким пленкообразователям придается в результате введения в них нейтрализующих агентов, в качестве которых используются органические и неорганические кислоты различной природы. Водорастворимые ПФОБД, являющиеся карбоцепными олигомерами, по сравнению с другими пленкообразователями обладают повышенной химической стойкостью и образуют покрытия с высокими защитными свойствами [2].

На основании ранее проведенных исследований водных полимерных систем с различными кислотами для проведения эксперимента нами была взята молочная кислота (МК), которая важна для утилизации сточных вод. Водные полимерные системы на основе ПФОБД с МК готовили с параметрами необходимыми для КЭО. Этот метод получения покрытий имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами и широко применяется в автомобильной промышленности. Для придания катафорезным материалам на основе ПФОБД бактерицидных, фунгицидных и грибостойких свойств нами разработан метод введения в полимерные системы небольших количеств металлов за счет электрохимических реакций, протекающих при погружении электродов в раствор. Изучена кинетика анодного растворения металлов, а также свойства полученных полимерных систем, а также влияние напряжения, времени, и других параметров на степень их насыщения металлами [2].

На основании проведенных химических и физико-химических методов исследования, полученных УФ и ИК-спектров, а также наличие в олигомерной цепи наших ПФОБД amino-, эпокси-, кислородных групп дает возможность предполагать вариант образования структуры полимерного комплекса (рис. 1) [3].

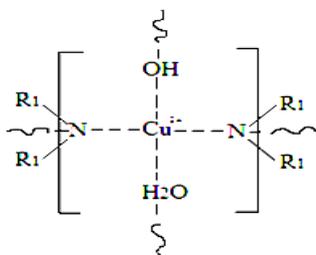


Рис. 1. Предполагаемый вариант образования комплекса

Мы предполагаем, что в результате электрохимического процесса ионы меди участвуют в процессе комплексообразования при взаимодействии с гидроксигруппами с образованием полимерных комплексов. Ве-

роятно, медь участвует в разрушении сложноэфирного фрагмента с высвобождением молочной кислоты, что согласуется с литературными данными на примере аминокислот и глицерина.

Таким образом, полученные металлосодержащие полимерные системы на основе ПФОБД обладают фунгицидными свойствами по отношению к грибным культурам и могут применяться для пропитки древесины, приготовления полимерного цемента, а также в медицине в качестве препаратов биомедицинского назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология материалов микро- и наноэлектроники / Л.В. Кожитов, В.Г. Косушкин, В.В. Крапухин [и др.]. М.: МИСИС, 2007. 544 с.
2. *Ермаков В.А.* Синтез водорастворимых аминированных эпоксиолигобутадиенов в качестве связующих для катафарезных лакокрасочных материалов: дис. ... канд. хим. наук. Ярославль, 2004. 126 с.
3. Полифункциональные олигобутадиены в качестве связующих в катафарезных металлосодержащих полимерных композитах на их основе / Н.С. Минеева, К.А. Пантисеева, А.В. Абрамова, А.В. Филатов // Математика и естественные науки. Теория и практика: межвуз. сб. науч. тр. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2015. Вып. 10. С. 277-281.

**СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ
АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ВЛАЖНОЙ
ГРАНУЛЯЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТВЕРДЫХ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ**

В.А. Цыганова, Н.А. Федорович, И.С. Коротнева

Научный руководитель - И.С. Коротнева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Разработан состав связующего на основе водной дисперсии акриловых сополимеров при получении твердых лекарственных форм. Использование для влажной грануляции синтезированных водных дисперсий значительно снижает выход пылевой фракции, что облегчает дозирование таблеточной смеси в матричные отверстия таблеточной машины.

***Ключевые слова:** эфиры (мет)акриловой кислоты, метакриловая кислота, эмульсионная сополимеризация, гранулят анальгина, влажная грануляция, ситовой анализ.*

**BINDING ON THE BASIS OF WATER DISPERSIONS
OF ACRYLIC COPOLYMERS FOR DAMP GRANULATION
WHEN RECEIVING FIRM DOSAGE FORMS**

V.A. Tsyganova, N.A. Fedorovich, I.S. Korotneva

Scientific Supervisor – I.S. Korotneva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The structure binding on the basis of water dispersion of acrylic copolymers when receiving firm dosage forms is developed. Use for damp granulation of the synthesized water dispersions considerably reduces an exit of dust fraction that facilitates dispensing of tablet mix in matrix openings of the tablet car.

***Keywords:** esters of (meth)acrylic acid, methacrylic acid, emulsion copolymerization, granules of analgin, damp granulation, sitovy analysis.*

Перспективным направлением развития производства твердых лекарственных форм является создание таблеток с пролонгированным действием, так как они обеспечивают терапевтически действующую концен-

трацию лекарственных веществ в организме в течение длительного периода времени, а, следовательно, появляется возможность уменьшения частоты приема, курсовой дозы. Одним из возможных путей решения этой задачи является создание каркасных таблеток с полимерной матрицей.

В настоящее время таблетлируемые лекарственные формы получают путем влажного гранулирования таблеточной массы, поскольку подавляющее большинство порошков имеют не очень хорошую сыпучесть и недостаточную способность к сцеплению между частицами.

Актуальным вопросом в процессе влажного гранулирования является выбор связующего, которое способствует улучшению сцепления частиц порошка и предотвращению нарушения поверхности готовых таблеток, то есть повышению их прочности и устойчивости к разрушению. В основном для производства таблетлируемых лекарственных форм при гранулировании в качестве связующего используют полимеры в виде сухих порошков, водных растворов или растворов в органических растворителях. Для этой цели применяются полимерные продукты зарубежного производства стран США, Германии. Практически полное отсутствие вспомогательных ингредиентов отечественного производства делает задачу создания таких компонентов актуальной и перспективной [1, 2].

Целью настоящего исследования явилась разработка связующего состава для гранулирования при получении твердых лекарственных форм. Исходя из анализа литературных данных, перспективным является применение полимеров, полученных на основе мономеров акрилового ряда для создания таблетлируемых лекарственных форм с пролонгированным высвобождением действующего вещества.

В последние годы большой интерес представляют каркасные таблетки с нерастворимым скелетом - это таблетки с непрерывным, равномерно продленным высвобождением и поддерживающим действием лекарственных веществ. Они относятся к лекарственным формам ретард матричного типа, содержащим полимерную матрицу, в которой распределено лекарственное вещество, и очень часто имеют вид простой таблетки.

Каркасные таблетки с нерастворимым скелетом изготавливают из водонерастворимых порошковых полимеров или с использованием углеводородных растворов этих полимеров. Применение для этих целей водных дисперсий акриловых сополимеров является новым направлением при создании таких лекарственных форм. Для создания модельной таблеточной смеси в работе использовалась сложная композиция порошков, традиционно применяемых в фармацевтической индустрии при создании таблеток: микрокристаллическая целлюлоза, лактоза, аэросил, крахмал кукурузный. Лекарственным веществом выбран аналгин (метамизол

натрия). Микрокристаллическая целлюлоза и лактоза применялись в качестве наполнителя. Их добавляют для получения определенной массы таблетки. Крахмал кукурузный - в качестве разрыхляющего вещества для улучшения распадаемости или растворения таблетки, что необходимо для высвобождения лекарственного вещества. Аэросил - в качестве антифрикционного вещества, адсорбируясь на поверхности частиц, снижает их шероховатость. Для опудривания полученного гранулята применялась смесь порошков, состоящая из крахмала кукурузного, талька и стеарата магния.

На основе таблеточной смеси из указанных компонентов не могут быть получены таблетки методом прямого прессования, поскольку пресуемый материал должен обладать оптимальными технологическими характеристиками, а именно: изодиаметрической формой кристаллов, хорошей сыпучестью, низкой адгезионной способностью к пресс-инструменту таблеточной машины, поэтому получить таблетки возможно только через стадию грануляции.

Для гранулирования таблеточной смеси выбран способ влажной грануляции, обладающий рядом преимуществ: в значительной степени улучшающий равномерность распределения порошков, способствующий понижению вероятности расслаивания таблеточной смеси, увеличивающий ее пластичность и сыпучесть образуемых гранул.

Для проведения влажной грануляции в качестве связующего использовался синтетический латекс сополимера, полученного на основе эфиров (мет)акриловой кислоты и метакриловой кислоты. Соплимер водной дисперсии образует нерастворимую часть скелета при создании таблетлируемой лекарственной формы аналгина.

Синтез водной дисперсии акрилового сополимера осуществлялся сополимеризацией в эмульсии в присутствии анионного эмульгатора, для инициирования процесса использовалось пероксидное соединение. Путем варьирования соотношения мономеров в исходной смеси осуществлялось направленное регулирование гидрофобности связующего, а значит пролонгированности действия лекарственной формы.

Таблеточная смесь для получения гранулята аналгина готовилась на Y-образном смесителе с вращающимся корпусом. Отвешенные ингредиенты таблеточной смеси загружались в смеситель и смешивались при скорости вращения корпуса смесителя 60 мин^{-1} в течение 5 минут до образования однородной массы. Затем полученная смесь увлажнялась связующим составом.

Влажная грануляция осуществлялась путем протирания увлажненной таблеточной смеси до полного ее расходования на установке для влажного гранулирования через сетку с размером ячеек 1,25 мм и скоростью вращения вала 100 мин^{-1} .

В работе установлены концентрация и количество связующей жидкости, обеспечивающие гранулометрический состав с минимальным количеством пылевой фракции.

Полученный гранулят высушивался при температуре 55 °С. После высушивания проводилось повторное протирание полученного гранулята на установке для влажного гранулирования с теми же параметрами, что и при протирании увлажненной таблеточной смеси, с целью разбивания агрегатов гранул, образовавшихся в результате высушивания полупродукта. Ситовой анализ полученных гранулятов аналгина проводился в трех повторностях.

В результате сравнения эффективности разработанного связующего и применяемого в настоящее время коммерческого продукта марки KollidonVA64, установлено, что более однородный фракционный состав имеет гранулят, полученный при использовании водной дисперсии акрилового сополимера с концентрацией 5 % мас. в количестве 13 % к массе гранулируемой смеси. При этом количество мелкодисперсной фракции с размером частиц менее 180 мкм составило 8 % мас., что существенно ниже, чем при применении 5 %-ного водного раствора КоллидонаVA64, выход пылевой фракции при использовании которого составил 27 % мас. Использование синтезированных латексов в качестве связующего, бесспорно, приведет к улучшению сыпучести гранулята, что повысит точность его дозирования в матричные отверстия таблеточной машины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Егошина Ю.А.* Современные вспомогательные вещества в таблеточном производстве / Ю.А. Егошина, Л.А. Поцелуева // Успехи современного естествознания. 2009. № 10. С. 30-33
2. *Меньшутина Н.В.* Инновационные технологии и оборудование фармацевтического производства. Т. 1. / Н.В. Меньшутина, Ю.В. Мишина, С.В. Алвес. М.: Изд-во БИНОМ, 2012. 328 с.

**АКТИВНОСТИ НЕПРЕДЕЛЬНОЙ КАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ И ДИЕНА В ПРОЦЕССЕ ИХ
СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Е.В. Шумилова, Н.В. Аксеновская, С.Л. Сандадзе, А.В. Комин

Научный руководитель – А.В. Комин, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Проведена свободнорадикальная сополимеризация непредельной карбоновой кислоты с диеном, установлено влияние количественного состава исходной мономерной смеси на процесс синтеза сополимеров, определены константы сополимеризации мономеров.

***Ключевые слова:** свободнорадикальная сополимеризация, активности мономеров, непредельные карбоновые кислоты, гидрофобный мономер.*

**ACTIVITY OF UNSATURATED CARBOXYLIC ACID
AND DIENE IN THE PROCESS OF FREE RADICAL
COPOLYMERIZATION**

E.V.Shumilova, N.V. Aksenovskaya, S.L. Sandadze, A.V. Komin

Scientific Supervisor – A.V. Komin, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Free radical copolymerization of unintentional carboxylic acid with diene was carried out, the influence of the quantitative composition of the initial monomer mixture on the synthesis of copolymers was determined, the copolymerization constants of monomers were determined.

***Keywords:** free radical copolymerization, activity of monomers, unsaturated carboxylic acid, a hydrophobic monomer.*

В настоящее время существует большое количество сополимеров синтетического происхождения, получаемых радикальной сополимеризацией, в том числе на основе непредельных карбоновых кислот. Физиологически активные полимеры на основе карбоксилсодержащих кислот находят все большее применение в ветеринарии, биотехнологии, биоинженерии и медицине. Как отмечено в монографии [1], карбоксилсодержащие полимеры являются физиологически активными (интерфероно-

генными) и, кроме этого, могут быть использованы в качестве носителей при создании систем пролонгированной доставки лекарственных веществ и тем самым, позволяют создавать препараты, обладающие повышенной эффективностью. Например, в работе А. Лапрехта [2] описано применение круга карбоксилсодержащих полимеров для получения инновационных систем доставки лекарств, которые представляют собой наноразмерные частицы с инкапсулированным в них лекарственным веществом. Многие из изученных к настоящему времени карбоксилсодержащих сополимеров, имеющих прикладное значение в фармакологии и медицине [2] обладают блочным строением и, в большинстве случаев, их получают многостадийным синтезом. Например, в работе [3] представлен метод получения блок-сополимера, который имеет ряд недостатков: дорогой исходный мономер, многостадийный синтез. Для примера, на рис. 1 приведена наиболее распространенная схема синтеза карбоксилсодержащего сополимера метакриловой кислоты с гидрофобным мономером.

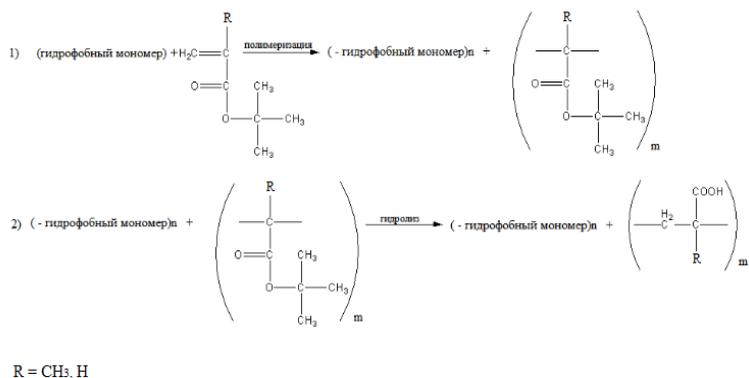


Рис. 1. Схема синтеза карбоксилсодержащего сополимера метакриловой кислоты с гидрофобным мономером

В связи с этим, поиск новых более простых способов получения гидрофобно-гидрофильных (амфифильных) сополимеров, которые обеспечат меньшую трудоемкость процесса с одновременной возможностью целенаправленного регулирования количественного состава макромолекул, а, следовательно, и свойств сополимеров, является актуальной задачей. Объектом исследования настоящей работы являлась свободнорадикальная сополимеризация карбоксилсодержащего мономера (непредельной карбоновой кислоты) и неполярного мономера (диена)- как один из возможных способов получения амфифильного сополимера. В проведенном нами исследовании использовали растворную полимеризацию, которая имеет ряд достоинств перед другими способами. При ее проведении устраняется возможность местных перегревов, уменьшается вязкость

реакционной системы, что облегчает ее перемешивание, а также возможно тонко регулировать концентрацию реагентов, температуру, структуру и состав сополимеров [4]. Состав и микроструктура сополимера, образующегося в условиях свободнорадикальной сополимеризации, определяются активностями сомономеров, которые количественно выражаются в константах сополимеризации (r_1 , r_2) и позволяет подобрать условия синтеза для получения сополимеров заданного состава и строения. Определение активностей заключалось в проведение сополимеризации, количественное выделение сополимера из реакционной смеси осадителем, промывание, высушивание под вакуумом и определение состава полимера. Синтезы вели в одинаковых условиях с различными соотношениями исходных мономеров до степени конверсии $\approx 3-8$ %. Небольшая степень превращения мономеров позволяет исключить влияние концентрационного фактора на состав образующегося сополимера. Время синтеза подбирали индивидуально в зависимости от соотношения карбоновой кислоты и диена в мономерной смеси. Количественное содержание звеньев непредельной кислоты в сополимере определяли методом кислотно-основного титрования навески сополимера в N,N – диметилформамиде (ДМФА). В качестве титранта использовали спиртовой раствором щелочи. Преимущества использования ДМФА как растворителя заключаются не только в его доступности, но и в том, что он усиливает кислотность слабых карбоксилсодержащих кислот, повышает растворимость. В результате проведенных исследований с использованием полученных эмпирических данных были рассчитаны константы сополимеризации (активности) сомономеров методами, в основе которых лежит основное дифференциальное уравнение Майо–Льюиса, связывающие состав сополимера с составом мономерной смеси [5]. Установлено влияние количественного состава исходной мономерной смеси на процесс синтеза сополимеров. Определены константы сополимеризации мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Платэ Н.А.* Физиологически активные полимеры / Н.А. Платэ, А.Е. Васильев. М.: Химия, 1986. 296 с.
2. *Лампрехт Алф.* Нанолечение. Концепции доставки лекарств в нанонауке / пер. с англ. О.В. Таратина, Н.Л. Клячко. М.: Научный мир, 2010. 232 с.
3. Nanoparticles of Block Ionomer Complexes from Double Hydrophilic Poly(acrylic acid)-b-poly(ethylene oxide)-bpoly(acrylic acid) Triblock Copolymer and Oppositely Charged Surfactant / Peng Zhiping, Yuelong Sun, Xinxing Liu, Zhen Tong. received : 5th August 2009, accepted 24th September 2009, published online 6th October 2009. P. 89-95. DOI 10.1007/s11671-009-9448-x.
4. *Шур А.М.* Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. 666 с.
5. *Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения. 2-е изд. М.: Изд-во центр «Академия», 2005. 368 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОЛИГОБУТАДИЕНА С МОЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ

Ю.А. Хмелевская¹, Н.С. Минеева¹, Э.В. Малафеева²,
А.С. Данилова¹

Научный руководитель – Н.С. Минеева, канд. хим. наук, доцент

¹Ярославский государственный технический университет,

²Ярославский государственный медицинский университет

Разработаны новые водорастворимые полимерные системы на основе модифицированного олигобутадиена с молочной кислотой. Методами химического анализа и ИК-спектроскопии изучены свойства опытных образцов полимерных композитов под воздействием УФ-излучения, нормальных и высоких температур, щелочных и нейтральных сред. Показано, что разработанные полимерные системы имеют склонность к биодegradации под действием Gr(-) микроорганизмов и ярко выраженные противогрибковые свойства.

Ключевые слова: полифункциональные олигобутадиен, водорастворимость, молочная кислота, УФ-излучение, ИК-спектроскопия, биодegradация, микроорганизмы, грибы.

PREPARATION OF POLYMER COMPOSITES BASED ON MODIFIED POLYBUTADIENE OLIGOMER WITH LACTIC ACID

Y.A. Khmelevskaya¹, N.S. Mineeva¹, E.V. Malafeeva², A.S. Danilova¹

Scientific Supervisor – N.S. Mineeva, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

¹Yaroslavl State Technical University

²Yaroslavl State Medical University

New water-soluble polymer systems based on modified polybutadiene oligomer with lactic acid have been developed. Using the methods of chemical analysis and IR spectroscopy, the properties of prototypes of polymer composites under the influence of UV radiation, normal and high temperatures, alkaline and neutral media have been studied. It is shown that the developed polymer systems tend to biodegradation under the action of Gy (-) microorganisms and strongly pronounced antifungal properties.

Keywords: polyfunctional oligobutadiene, water solubility, lactic acid, prototypes, UV radiation, IR spectroscopy, biodegradation, microorganisms, fungi.

Объем мирового производства полимерных материалов (ПМ) неуклонно растет, однако, одновременно возникают проблемы, связанные с охраной окружающей среды. Высокие требования экологической безопасности, предъявляемые к полимерам, требуют новых рациональных подходов к получению полимеров. В связи с этим, целью исследования является создание ПМ с определенным сроком эксплуатации и последующим их физико-химическим и биологическим превращениям под влиянием факторов окружающей среды. Продуктами полного разложения в основном являются углекислый газ, вода и гумус.

В последние 25 лет за рубежом и в России проводятся научные исследования по созданию биоразлагаемых полимеров (БП). Одним из путей создания БП является совмещение синтетических полимеров с природными: крахмалом, желатином, целлюлозой, хитозаном, производными оксикислот (молочной, гликолевой и другими). Однако, эти добавки могут подвергаться биодеструкции, не затрагивая основную полимерную цепь. Поэтому обязательным условием биоразлагаемости ПМ является наличие физических и химических связей между компонентами полимерной системы, а также присутствие в их цепях звеньев, склонных к биодegradации.

Наиболее распространенными синтетическими полимерами являются полиуретаны, простые и сложные полиэфиры, непредельные соединения растительного происхождения, которые отвечают требованиям создания на их основе БП, т.к. они содержат фрагменты $-C-O-C-$, $-NH-CO-$, $-O-$ и двойные связи, склонные к биодegradации.

Сведения о применении полифункциональных олигобутадиенов (ПФОБД) в качестве БП неизвестны. Получение ПФОБД базируется на применении жидких отечественных каучуков регулярного строения СКДН-Н (ТУ 38.1035 15-94) и смешанной микроструктуры ПБ-Н (ТУ-38 1036 41-98). В настоящее время более перспективным для модификации следует считать каучук ПБ-Н, так как он наиболее стабильный в отношении реакций гелеобразования [1]. Области его применения могут быть существенно расширены путем введения в полимерную цепь различных реакционноспособных групп. Перспективными методами химической модификации жидких ненасыщенных каучуков является гидропероксидное эпоксилирование и последующее аминирование синтезированных эпоксиолигомеров. Введение в полимерную цепь эпоксиолигобутадиена полярных аминогрупп создает возможность перевода аминированных эпоксиолигобутадиенов (АЭОД) в водорастворимое состояние и тем самым обеспечивает ряд преимуществ материалов на их основе [2]. Растворимость в воде АЭОД обеспечивается в результате введения в них нейтрализующих агентов, в качестве которых используются органические и неорганические кислоты различной природы. В зависимости от типа кислоты можно получать водорастворимые ПМ с различными свойствами.

С учетом вышеизложенного целью настоящей работы является исследование возможности создания нового БП на основе АЭОД, нейтрализованного молочной кислотой (МК). Известно, что циклические лактиды, полученные на ее основе, являются наиболее распространенными БП. Эти полимеры широко применяются в медицине в качестве шовных материалов, а также в пищевой промышленности и других отраслях. Наличие в полимерной цепи водорастворимых АЭОД гидрофильных полярных групп, звеньев с простыми и сложными эфирными, и двойными связями создает предпосылки для создания БП.

Полимерные системы на основе водорастворимого АЭОД с МК получали с различной степенью нейтрализации (СН). С увеличением СН система из термодинамически неустойчивого состояния переходит в состояние, близкое к идеальному раствору. Исследовали влияние количества МК на вязкость и рН систем. Показано, что растворение каучука в воде происходит через стадию студнеобразования с последующим резким спадом вязкости, который наблюдается при различной СН. Каучук приобретает способность к растворению при СН=30%. На основе водных полимерных систем были получены опытные образцы покрытий со степенью СН 50, 70, 90 % и подвергнуты ускоренным испытаниям на изменение массы при нормальной и повышенной температуре (300⁰С), УФ-облучению, выдержке в щелочной и нейтральной средах, а также биологическому воздействию на них различных типов микроорганизмов.

В ходе испытаний наблюдалось изменение массы опытных образцов при выдержке в водных средах, что свидетельствует о протекании реакций гидролиза и деструктивных процессов.

Для подтверждения протекания биодegradируемых процессов образцов АЭОД с МК под воздействием УФ-облучения и повышенной температуры использовали метод ИК-спектроскопии. Снимали ИК-спектры исходных образцов и подвергнутых испытаниям в диапазоне длин волн 4000-400 см⁻¹. В образцах после УФ-облучения обнаружено уменьшение интенсивности полос поглощения в области 690-730 см⁻¹, отнесенных к 1,4- цис-двойным связям, а при воздействии высокой температуры практически полное исчезновение двойных связей в 1,2- , 1,4-транс-формах. При этом наблюдается исчезновение полосы 1070 см⁻¹, отнесенной к аминспиртам и полосы 1595 см⁻¹, отнесенной к карбоксилат-иону. При этом наблюдается появление новой полосы поглощения 1713 см⁻¹, которую, вероятно, можно отнести к циклическим соединениям типа лактидов, связанных с полимерной цепью простыми и сложными эфирными связями.

Таким образом, методами химического анализа и ИК-спектроскопии показано, что под влиянием УФ-облучения, высокой температуры, щелочной и нейтральной сред в олигомерной цепи водорас-

творимых ПФОБД с МК наблюдаются изменения, свидетельствующие о протекании деструктивных процессов.

Проведены поисковые экспериментальные исследования опытных образцов на способность к биодegradации и биологическую активность. Были использованы следующие тест-культуры клинических штаммов: *Staphylococcus aureus*, *E. coli*, дрожжеподобные грибы рода *Candida*, плесневые грибы рода *Mucor*.

Результаты исследований опытных образцов выявили различную активность препаратов в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов и грибов. Показано, что опытные образцы ПФОБД с молочной кислотой имеют ярко выраженные противогрибковые свойства и склонность к биодegradации под воздействием *E. coli* [3].

Исследования по поиску эффективных способов получения биоразлагаемых полимерных композитов на основе водорастворимых ПФОБД в дальнейшем будут продолжены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая модификация олигобутадиенов различной микроструктуры / Т.Е. Абрамова, И.А. Баженов, Н.С. Минеева, Б.С. Туров // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55, № 12. С. 82-86
2. Ермаков В.А. Синтез водорастворимых аминированных эпоксиолигобутадиенов в качестве связующих для катодорезных лакокрасочных материалов: автореферат дис. ... канд. хим. наук. Ярославль, 2004. С. 10-23.
3. Biologically active polymer composites on based water-soluble polyfunctionaloligobutadienesthe / N.S. Mineeva, E.V. Malafeeva, Yu.A. Khmelevskaya, K.V. Michailova, A.S. Danilova // Strategies of Modern Science Development: Proceedings of the XIII International scientific-practical conference. North Charleston, USA, 3-4 October 2017. North Charleston: CreateSpace, 2017. P.18-20.

**БОРСОДЕРЖАЩИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОЛИГОБУТАДИЕНЫ
И ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ
НА ИХ ОСНОВЕ С БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

**Ю.М. Маршинина, К.В. Михайлова, Э.В. Малафеева,
Н.С. Минеева**

Научный руководитель - Н.С. Минеева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Аминированные эпоксиолигобутадиины синтезированы методом химической модификации олигодиенов регулярного строения и смешанной микроструктуры. Определено количество функциональных групп, обеспечивающих растворимость полифункциональных олигобутадиенов в воде в присутствии кислот различной природы. Показана возможность получения на основе водорастворимых аминированных эпоксиолигобутадиенов с борной кислотой препаратов медико-биологического назначения.

Ключевые слова: олигобутадиен, водорастворимость, аминированный эпоксиолигобутадиен, биологически активные полимерные системы

**BORON WATER-SOLUBLE MODIFIED OLIGOBUTADIENES
AND HEAT-RESISTANT POLYMER COMPOSITES
WITH BIOLOGICAL ACTIVITY**

Y.M. Marshinina, K.V. Mikhailova, E.V. Malafeeva, N.S. Mineeva

Scientific Supervisor – N.S. Mineeva, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Aminated epoxy-oligobutadienes were synthesized by chemical modification of oligodienes of regular structure and mixed microstructure. The number of functional groups providing solubility of polyfunctional oligobutadienes in water in the presence of acids of different nature is determined. The possibility of obtaining medicinal-biological preparations based on water-soluble aminated epoxy-oligobutadienes with boric acid is shown.

Keywords: oligobutadiene, water solubility, aminated epoxy-oligobutadiene, biologically active polymeric systems.

Современный уровень развития техники требует создания и массового применения высококачественных, конкурентоспособных, отечественных полимерных материалов (ПМ) различного назначения. ПМ находят все более широкое применение во многих отраслях техники и быту, а также в медицине. В последнее время актуальным современным направлением химико-фармацевтической отрасли является применение ПМ медицинского назначения со специальными свойствами и микробиологической активностью. Полимеры в медицине применяются в качестве конструкционных материалов, носителей лекарственных средств, имплантатов, медицинских нитей, а также для доставки лекарств в организм человека. В связи с этим, создание новых ПМ связанных с решением непрерывно возникающих технических, экономических и экологических проблем является актуальной задачей.

В качестве объектов исследования в данной работе использовали модифицированные органо- и водорастворимые каучуки, полученные на основе олигобутадиена ПБ-Н (ТУ-38. 103641-93) смешанной микроструктуры. Полифункциональные олигобутадиены (ПОФБД) формируют сетчатые структуры с уникальным комплексом свойств, позволяющих применять их в качестве покрытий по металлу, древесине, катодорезных лакокрасочных материалов и других целей.

Известно, что одним из важнейших свойств жидких каучуков является их способность к пленкообразованию. Наличие в олигомерной цепи ПФОБД реакционноспособных функциональных групп (эпокси-, amino-, гидроксигрупп) и двойных связей обуславливает их способность к отверждению под воздействие температуры и отвердителей, способных к взаимодействию с функциональными группами. Наиболее эффективными отвердителями являются кислоты, при выборе которых необходимо учитывать их доступность, технологичность и эффект оказываемый на процесс пленкообразования и свойств полимерных композитов [1].

Для получения ПМ на основе ПФОБД с повышенной термостойкостью и биологической активностью была использована борная кислота (БК), как наиболее эффективная для этих целей. Известно, что БК широко применяется в качестве антисептических средств, мазей, пластырей, инсектицидов для борьбы с насекомыми, плесенью, как антикоррозионных и понижающих горючесть средств.

Как известно, жидкие каучуки горят на воздухе с выделением токсичных веществ. Для снижения горючести в настоящее время в полимеры вводят современные фосфор-, бор-, азотсодержащие соединения, которые наиболее эффективны на стадии разложения полимера, при этом протекают реакции окисления и деструкции с образованием воды, негорючих газов и кокса. Как известно, образующийся кокс выступает в роли теплоизолятора, уменьшающего температуру в зоне горения. Кроме того,

БК образует на поверхности горящего полимера стекловидную пленку, которая препятствует доступу кислорода к очагу горения и выделению вредных газов в окружающую среду. Огнезащитный эффект увеличивается при сочетании в полимерах различных атомов, например фосфора и азота [2].

ПМ на основе ПФОБД с БК мало изучены. И в связи с этим исследование их термостойкости и биологической активности представляет научный и практический интерес. Коксовое число и кислородный индекс, которые характеризуют горючесть для ПФОБД, находятся в пределах 25-30%, что значительно выше по сравнению с исходными данными для углеводородных каучуками (16-20 %) [2].

Методом ИК-спектроскопии исследованы структуры борсодержащих ПФОБД до и после испытаний на горючесть. Показано, что бор и азот входят в состав макромолекул олигомера и способствуют карбонизации ПФОБД и повышению его термостойкости. Таким образом, проведенные исследования показали, что борсодержащие полимерные системы на основе ПФОБД, вероятно, можно отнести к материалам с пониженной горючестью [3].

Впервые проведены поисковые экспериментальные исследования биологического действия опытных образцов ПФОБД с БК на различные виды микроорганизмов. При использовании БК в ПМ учитывали специфические свойства кислоты, а именно ограниченную растворимость в воде и отрицательное влияние на организм человека.

Испытания проводились в плане совместных работ с ЯГМУ, при этом была выявлена устойчивость опытных образцов к различным типам микроорганизмов. Результаты исследований показали, что данные системы можно использовать в качестве препаратов медико-биологического назначения при соблюдении правил асептики при изготовлении образцов. Также проведено изучение антимикробного (антивирусного) действия препаратов на Гр(-) и Гр(+) виды бактерий и грибы. Исследование проводилось методом диффузии в агар-агар. Были использованы тест-культуры клинических штаммов: *Staphylococcus aureus*, *E. coli*, дрожжеподобные грибы рода *Candida*, плесневые грибы рода *Mucor*. Установлено, что полученные системы обладают устойчивостью к грибам типа *Candida*, т. е. обладают фунгицидными свойствами.

Таким образом, показана возможность получения на основе ПФОБД биологически активных полимерных систем, обладающих микробиологической активностью и повышенной термостойкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пленкообразующие полифункциональные олигобутадienes и локальная динамика сшитых структур на их основе / И.А. Баженов, Т.Е. Абрамов, Н.С. Минеева,

М.Е. Соловьев, А.Н. Данилова, А.Г. Родионова // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59, вып. 1. С. 67-72.

2. *Машляковский Л.Н.* Органические покрытия пониженной горючести / Л.Н. Машляковский, А.Д. Лыков, В.Ю. Репкин. Л.: Химия, 1989. С. 184

3. Борсодержащие водорастворимые модифицированные олигобутадienes и термостойкие полимерные композиты на их основе с биологической активностью / Н.С. Минеева, Ю.М. Шевалдина, Ю.А. Хмелевская, М.А. Пырова, К.В. Михайлова, Э.В. Малафеева // Научное знание современности: материалы Междунар. науч.-практ. мероприятий Общества Науки и Творчества (г. Казань), май 2017 года / под общ. ред. С.В. Кузьмина. Казань, 2017. С. 305-307.

НОВЫЙ ПОДХОД К ВЫДЕЛЕНИЮ ИНУЛИНА ИЗ ТОПИНАМБУРА

Т.В. Белова, С.Ю. Васильева, П.А. Егоров, О.Е. Насакин

Научный руководитель – О.Е. Насакин, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова

Рассматриваются технологические вопросы выделения инулина из топинамбура.

Ключевые слова: инулин, сахарный диабет, топинамбур.

NEW APPROACH TO SELECTING INULIN FROM TOPINAMBUR

T.V. Belova, S.Yu. Vasilieva, P.A. Egorov, O.E. Nasakin

Scientific Supervisor - O.E. Nasakin, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The technological issues of inulin isolation from Jerusalem artichoke.

Keywords: inulin, diabetes, Jerusalem artichoke.

Сахарный диабет (СД) актуален для 3 % населения мира, при этом известно, что у детей он встречается несколько реже, определяя средние показатели в пределах 0,3 %. Ежегодный рост соответствует показателям ориентировочно 6-10 %. Примерно каждые 15 лет удваивается число заболевших СД. Общий показатель численности больных СД в мире составляет порядка 200 млн человек. Таким образом, он является одной из важнейших проблем, стоящих перед человечеством в целом и РФ в частности.

Топинамбур - один из немногих природных источников инулина, который с одной стороны имеет высочайшую продуктивность и не чувствительность к качеству почв произрастания и особенно полезен больным СД, как заменитель сахара. Это определяет перспективность использования топинамбура в качестве сырья для производства физиологически ценной продукции – инулина (И). Степень его полимеризации варьирует от 2 до 100, при этом длина цепи и дисперсность зависят от вида растения. В И, выделенном из цикория, степень полимеризации изменяется в пределах от 2 до 60. Особое значение имеет особо чистый - медицинский инулин. Он способствует усвоению витаминов и минералов в организме

улучшает обмен липидов - холестерина, триглицеридов и фосфолипидов в крови. Среднесуточное потребление И и пектина в развитых странах 8-14 г (норма - не менее 6 г). Именно недостатком инулина и его производных в потребительской корзине граждан России можно частично объяснить 10 миллионов больных сахарным диабетом в нашей стране

Мы модифицировали методику получения инулина. Выжимали 500 мл сока на бытовой соковыжималке (рН=6,38), экстрагировали И в проточном ультразвуковом кавитационном реакторе с кольцевыми акустическими трансформаторами. Далее растворяется И в горячей воде к полученному соку прибавляли 600 мл нагретой до кипения воды (1:1), подогревали до 75-80 °С, затем добавляли 65 г карбоната кальция и нагревали при постоянном перемешивании 80 мин при 80-85 °С на масляной бане. Горячую смесь фильтровали через слой бязи. Фильтр промывают 200 мл горячей воды (80°С). Полученный фильтрат упаривали на водяной бане при 70°С или под вакуумом до объема 270 мл (рН=7). Упаренный раствор кристаллизовали в холодильнике при 3-4 °С на 6 суток. В результате выпал осадок серого цвета неочищенного инулина. Влажные выжимки, оставшиеся после отделения сока (около 550 г), экстрагировали дважды водой порциями по 1,6 л при 80 °С в течение 60 мин, и отжимают через бязь в горячем виде. Получали 3,2 л водного извлечения из выжимок (рН=6,6). К горячему упаренному раствору добавляли 55 г карбоната кальция и нагревали при 80-85 °С при постоянном перемешивании 1 час с последующей фильтрацией через слой бязи, фильтр промывают горячей водой 85 °С. Затем опять фильтрат упаривали при 80 °С под вакуумом до объема 300 мл (рН=6,5-7,5). Упаренный и охлажденный до комнатной температуры фильтрат разбавляли 96 %-ный спиртом 1: 1 (инулин не растворяется в спирте) и кристаллизовали в холодильнике при 4°С на 5 суток, получая осадок сырого инулина светло-серого цвета.

Осадки сырого инулина отделяли фильтрованием и объединяли, затем растворяли в минимальном объеме горячей воды при 80 °С. Раствор фильтровали через хлопчатобумажную ткань, осадок на фильтре промывали 35 мл горячей воды (80 °С), охлаждали до 40 °С и пропускали со скоростью 1 капля в секунду через колонку с анионитом в ОН⁻ форме. Колонку брали диаметром 3 см, высотой 20 см. Массу сухого анионита в количестве 50 г, замачивали в 1 н. растворе гидроксида натрия, затем промывали дистиллированной водой, после загружали в колонку в виде суспензии в воде и отмывали до нейтральной реакции по фенолфталеину. Колонку промывали водой при 45 °С, собирали 350 мл элюата (рН=10,2). К элюату прибавляли 125 г оксида алюминия, нагревали на электроплитке с асбестовой сеткой при 75 °С при постоянном перемешивании 30 мин. Фильтровали горячую смесь через слой бязи. Фильтр промывали 100 мл горячей воды при 75 °С. Собирали 350 мл фильтрата 18 г чистого порошка инулина с влажностью 10 % и удельным вращением $D = -36,5$. Выход воздушно-сухого инулина составлял 92 % из расчета на сухое сырье.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В АСПИРИНЕ

**Е.С. Илларионова, Е.В. Турусова, А.Н. Лыщиков,
О.Е. Насакин**

Научный руководитель – О.Е. Насакин, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Рассматриваются возможности доступного фотохимического определения примеси в аспирине, чистота которого является фирменным знаком компании Байер.

***Ключевые слова:** фотохимическое определение, фотогенерированный йод, облучение, аспирин.*

PHOTOCHEMICAL DETERMINATIONS OF MICROPRIMESE OF SALICYLIC ACID IN ASPIRIN

E.S. Illarionova, E.V. Turusova, A.N. Lyshchikov, O.E. Nasakin

Scientific Supervisor – O. E. Nasakin, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The possibility of an available photochemical determination of the impurity in Aspirin is considered, the purity of which is a Bayer trademark.

***Keywords:** photochemical determination, photogenerated iodine, irradiation, aspirin.*

В терапевтической практике широкое применение нашли противовоспалительные и анальгезирующие средства, одним из действующих компонентов которых является ацетилсалициловая кислота (аспирин), которая в результате нарушения условий хранения и транспортировки гидролизуется с образованием салициловой и уксусной кислот. Несмотря на то, что токсичность салициловой кислоты незначительна, критические дозы могут приводить к ряду необратимых последствий [1]. К сожалению, методы определения салициловой кислоты (СК) рекомендованные ГФ [2, 3] характеризуются низкой чувствительностью и селективностью. В связи с чем в аналитической практике для ее количественного определения актуальны методы ВЭЖХ [4] и гальваностатической кулонометрии

[5], возможности которых ограничиваются сложностью аппаратного оформления. Устранить данные недостатки при условии сохранения чувствительности определения позволяет фотохимический способ [6].

Целью настоящего исследования является апробация фотохимического способа определения СК, основанного на титровании образца раствором фотогенерированного йода.

Методика эксперимента

При анализе препарата «Аспирин» навеску порошка массой 0,2000 г, полученного в результате растирания 10 таблеток, количественно переносили в мерную колбу емкостью 50 мл содержащую 1,5 мл ледяной уксусной кислоты и доводили бидистиллированной водой до метки, после чего отфильтровывали, отбрасывая первые 10 мл фильтра.

В сосуд для титрования [7] помещали 40 мл 0,5 М раствора иодида калия, 10 мл раствора эозината натрия, 20 мл ацетатного буферного раствора (рН=5,6). Ячейку продували воздухом и облучали в течение 1–2 минут. Йод генерировали со скоростью $3,28 \cdot 10^{-4}$ ммоль/с до его содержания $3,28 \cdot 10^{-5}$ моль. О концентрации титранта судили по изменению тока в цепи. После генерации йода отключали источник света и вводили 1,0 мл рабочего раствора А, фиксируя при этом изменение показаний гальванометра. После достижения постоянства силы тока ячейку вновь продували воздухом в течение 1–2 минут, облучали светом и измеряли время генерации, необходимое для восполнения убыли титранта. Для проведения последующих определений раствор, находящийся в сосуде для титрования, вновь облучали светом, генерируя в нем определенное количество йода. Один и тот же поглотительный раствор позволяет проводить 10-20 определений. Содержание СК (%) в лекарственной форме (ЛФ) определяли по формуле

$$\omega = \frac{Ц.д. \cdot \Delta \bar{I}(\Delta \bar{\tau}) \cdot M \cdot 10^{-3} \cdot V_K \cdot 100}{m(V) \cdot n \cdot V_{a.ч.}}$$

где m – масса препарата, мг; $Ц.д.$ – цена деления гальванометра по силе тока ($6,67 \cdot 10^{-4}$ ммоль/мА) и времени генерации ($3,28 \cdot 10^{-4}$ ммоль/с); $\Delta \bar{I}$ – изменение силы тока, мкА; $\Delta \bar{\tau}$ – времени генерации титранта, с; M – молярная масса СК (138,12 г/моль); m – масса навески препарата, г; V – исходный объем жидкой лекарственной формы, мл; n – число электронов, принимающих участие в реакции; V_K – емкость мерной колбы, мл; $V_{a.ч.}$ – объем аликвоты.

Предварительно установлено, что обработка аспирина ледяной уксусной кислотой (ГОСТ 61-75) позволяет проводить количественное определение 2 мкг СК в 80 мкг препарата, что соответствует 1,25 % (по массе).

Результаты и их обсуждение

Апробацию фотохимического способа определения примеси СК проводили на образцах препарата «Аспирин-С» производителя ОА «Байер» (Германия). Согласно полученным результатам, содержание СК (в пересчете на проценты) варьируется от 0,08 до 0,11 %, что не превышает нормируемое (0,15 %) (табл. 1). Правильность полученных результатов контролировали по методике, рекомендованной ГФ XIII издания (ФС.2.1.0006.15).

Таблица 1. Результаты определения примеси салициловой кислоты в препарате «Аспирин-С» ($m = 0,2000$ г, $p = 0,98$, $n = 7$)

Серия лекарственного средства	Найдено в препарате, %					
	по $\Delta\Delta\bar{I}$, мА		по $\Delta\bar{\tau}$, с		ФС.2.1.0033.15	
	$\bar{\omega} \pm \Delta\bar{\omega}$	S_r , %	$\bar{\omega} \pm \Delta\bar{\omega}$	S_r , %	$\bar{\omega} \pm \Delta\bar{\omega}$	S_r , %
ВТАFVF0	$0,09 \pm 0,01$	11,11	$0,10 \pm 0,01$	10,00	$0,12 \pm 0,01$	8,33
ВТАНTR0	$0,08 \pm 0,01$	12,50	$0,08 \pm 0,01$	12,50	$0,11 \pm 0,01$	9,09
ВТАFР30	$0,11 \pm 0,01$	9,09	$0,10 \pm 0,01$	10,00	$0,14 \pm 0,01$	7,14

Таким образом, фотохимический способ определения СК, основанный на титровании ее раствором фотогенерированного йода прост в исполнении, не требует дорогостоящего оборудования. Разработанная методика может быть использована для количественного определения, как основного действующего компонента, так и примеси в условиях любой контрольно-аналитической лаборатории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костин А.Н. Разработка методики определения примеси СК в таблетках АСК / А.Н. Костин, К.А. Лушов. Курск: Изд-во Курск. гос. мед. ун-та. 2006. Ч. 2. С. 87.
2. XII Государственная фармакопея РФ (Ч. 1). М.: Из-во Науч. центр экспертизы средств мед. применения, 2008. С. 704.
3. X Государственная фармакопея СССР. М.: Из-во Медицина, 1968. С. 901.
4. Саватеев А.М. Определение примеси салициловой кислоты в новом препарате «Саливертин» методом ВЭЖХ / А.М. Саватеев, В.Л. Белобородов, Н.А. Тюкавкина // Микроэлементы в медицине, 2005. Т. 6, № 3. С. 90-93.
5. Применение гальваностатической кулонометрии для анализа карбоновых кислот / С. Г. Абдуллина [и др.] // Хим.-фарм. журн. 2009. Т. 43, № 6. С.54-56.
6. Пат. 2456580 РФ. Способ определения свободной салициловой кислоты в аспирине / Л.А. Григорьева, Н.Н. Яценко, Н.А. Чернова, Н.Б. Шалунова; заявитель и патентообладатель: ФГОУ ВПО «Чуваш. гос. ун-т им. И.Н. Ульянова». № 20101152936/28, заявл. 23.12.2010; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. 12 с.
7. Додин Е.И. Фотохимический анализ. М.: Из-во Металлургия, 1979. 176 с.

ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫЙ ЙОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ ЕМКОСТИ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Е.В. Турусова, А.Н. Лыщиков, С.Ю. Васильева, О.Е. Насакин

Научный руководитель - О.Е. Насакин, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова

Рассматривается применение фотогенерированного йода для оценки антиоксидантной активности растительного сырья.

Ключевые слова: биоаккумуляция, свободные радикалы, антиоксиданты

PHOTOGENERATED IODINE FOR DETERMINATION OF ANTIOXIDANT CAPACITY OF MEDICINAL RAW

E.V. Turusova, A.N. Lyshchikov, S.Yu. Vasilyeva, O.E. Nasakin

Scientific Supervisor - O.E. Nasakin, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The application of photogenerated iodide to assess the antioxidant activity of plant raw materials is considered.

Keywords: bioaccumulation, free radicals, antioxidants.

Широкое применение в медицинской практике лекарственных средств растительного происхождения, связывают не столько с хорошим терапевтическим эффектом, сколько со стремлением пациентов обезопасить себя от химически синтезированных препаратов. Бурное развитие промышленности способствует биоаккумуляции лекарственными растениями ряда поллютантов, способствующих изменению количественного состава присутствующих в них биологически активных веществ (БАВ). К наиболее важным БАВ присутствующим в растениях относят природные антиоксиданты, все возрастающий интерес к которым в первую очередь связывают с их способностью блокировать воздействие свободных радикалов, вызывающих изменение структуры мембраны клетки, и как следствие различные патологические состояния. В настоящее время для определения компонентов определяющих суммарную антиоксидантную емкость (АОЕ) наибольшее применение получили методики, основанные на

применении ВЭЖХ или капиллярного электрофореза. Кроме того, возможно и спектрофотометрическое определение суммарной АОЕ без разделения смеси восстановителей, в основе расчета результатов которого лежит хемометрический алгоритм. Однако недостаточная изученность природных смесей антиоксидантов и трудоемкость получения многомерных градуировок препятствуют широкому применению таких методик. В связи с чем, все большую популярность приобретает фотометрический метод FRAP (Ferric Reducing/Antioxidant Power). К сожалению возможности метода, ограничиваются длительностью единичного определения [1.30]. Применение фотохимического метода определения антиоксидантов позволяет устранить данный недостаток, а амперометрическое фиксирование точки эквивалентности – исключить визуальную ошибку при проведении определения.

Цель настоящего исследования – разработка фотохимической методики определения суммарной АОЕ растительного сырья, основанная на титрование настоя фотогенерированным йодом. В результате взаимодействия антиоксидантов с йодом происходит уменьшение его количества, что приводит к уменьшению силы тока в амперометрической цепи. Измерение времени генерации йода до достижения первоначального количества при облучении раствора светом позволяет судить о содержании в анализируемой пробе.

Объектом исследования при определении суммарной АОЕ, выступил образец ромашки аптечной приобретенной в аптечной сети «Имплозия» г. Чебоксары. Среднюю пробу готовили методом квартования в соответствии с ГОСТ 24.027.0-80.

Принципиальная схема установки для получения фотогенерированного йода приведена на рис. 1.

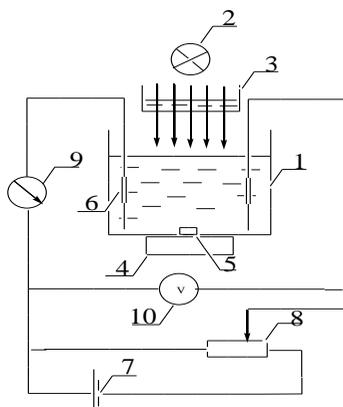


Рис. 1. Установка для титрования веществ фотогенерированным йодом:
 1 - сосуд для титрования; 2 - источник света; 3 – теплозащитный фильтр;
 4 - магнитная мешалка; 5 - магнит;
 6 - электроды; 7 - источник тока;
 8 - делитель напряжения; 9 - гальванометр;
 10 - вольтметр

Сосуд для титрования представляет собой химический стакан емкостью 150 мл (1), в который погружены два платиновых микроэлектроды (6), присоединённых к амперметрической установке (9). На электроды подается разность потенциалов 0,04 В. Сосуд для титрования находится в светонепроницаемом кожухе со стабилизированным источником света (2) мощностью 150 Вт, который отделяется непосредственно от него теплозащитным фильтром (3).

Настой, полученный по методике ОФС.1.4.1.0018.15 (ГФ XIII, часть 2) из 3,00 г растительного сырья, отфильтровывали и количественно переводили в мерную колбу емкостью 100 мл, отбрасывали первые 5,0 мл фильтрата и доводили водой до метки (раствор А). Предварительно в сосуд для фотохимического титрования [2] помещали 40 мл 0,5 М раствора иодида калия, 10 мл раствора эозината натрия, 20 мл ацетатного буферного раствора (рН = 5,6). Ячейку продували воздухом и облучали видимым светом в течение 1–2 минут, фотогенерируя йод до его содержания $3,28 \cdot 10^{-5}$ ммоль. После генерации йода отключали источник света и вводили 1,0 мл раствора А, фиксируя при этом изменение показания гальванометра. После достижения постоянства силы тока, ячейку вновь продували воздухом в течение 1–2 минут, облучали светом и измеряли время генерации, необходимое для восполнения убыли титранта. Для проведения последующих определений раствор, находящийся в сосуде для титрования, вновь облучали светом, генерируя в нем определенное количество йода. Один и тот же поглотительный раствор позволяет проводить 10–20 определений. Согласно полученным результатам установлено, что аскорбиновая кислота (АК) не менее чем на 89 % вносит вклад в значение общей АОЕ приготовленного настоя (табл. 1), а недостающие 21 % определяется присутствием в настое флавоноидов и дубильных веществ (табл. 2).

Таблица 1. Содержание аскорбиновой кислоты в настое и солянокислотной вытяжке цветков *Chamomillae flores* (n = 3, p = 0,95)

Введено АК, мкг	Найдено, мг/кг			
	H ₂ O+ HCl			
	$\Delta \Delta \bar{I}$, мкА		$\Delta \bar{\tau}$, с	
	$\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$	S _r , %	$\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$	S _r , %
0,00	19,50±0,05	2,56	19,59±0,05	2,55
10,00	22,80±0,05	2,19	22,81±0,05	2,19
20,00	26,00±0,06	2,31	25,94±0,06	2,31
	Настой			
0,00	19,50±0,05	2,56	19,59±0,05	2,55
10,00	22,80±0,05	2,19	22,81±0,05	2,19
20,00	26,00±0,06	2,31	25,94±0,06	2,31

Таблица 2. Результаты определения общей АОЕ настоя *Chamomillae flores* (данные за 2015-2016 гг., $n=7, p=0,98$)

Найдено, мг/кг					
фотохимическим методом				кулонометрическим методом [12]	
$\overline{\Delta\Delta I}$, мкА		$\overline{\Delta\tau}$, с			
$\overline{m} \pm \overline{\Delta m}$	$S_r, \%$	$\overline{m} \pm \overline{\Delta m}$	$S_r, \%$	$\overline{m} \pm \overline{\Delta m}$	$S_r, \%$
21,73±0,05	2,30	21,83±0,05	2,29	21,70±0,05	2,30

(данные за 2015-2016 гг., $n = 7, p = 0,98$)

Таким образом, разработана методика количественного определения общей АОЕ растительного сырья экспрессена, не требует дорогостоящего оборудования, что позволяет использовать его в условиях обычной контрольно-аналитической лаборатории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Определение суммарного содержания антиоксидантов методом RFAP / Т.Г. Цюпка, И.С. Петракова, Н.С. Бриленок [и др.] // Аналитика и контроль. 2011. Т 15, № 3. С. 287-298.
2. Додин Е. И. Фотохимический анализ. М.:Металлургия, 1979. 176 с.

ЦИТОСТАТИКИ НА НАНОСИТЕЛЯХ

М.А. Марьясов, В.В. Давыдова, А.В. Еремкин, О.Е. Насакин

Научный руководитель – О.Е. Насакин, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Рассматривается возможность использования углеродных наночастиц (наноалмазов) для использования в качестве переносчиков для новых цианосодержащих цитостатиков.

Ключевые слова: цитостатики, наноалмазы, биологически активные вещества.

CYTOSTATICS ON NANOSITORS

M.A. Maryasov, V.V. Davydova, A.V. Eremkin, O.E. Nasakin

Scientific Supervisor - O.E. Nasakin, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The possibility of using carbon nanoparticles (nanodiamonds) for use as carriers for new cyano-containing cytostatics is considered.

Keywords: cytostatics, nanodiamonds, biologically active substances.

Проблема рака это вопрос существования цивилизации на нашей планете. Прирост числа заболевших в мире в 2017 г. составляет 4 % ежегодно, а это 17 млн. заболевших и 8 млн. умерших [1]. Поиск принципиально новых, щадящих лекарств – приоритетная задача медицины и фармакологии. Известно, что 30 % препаратов применяемых для лечения раков – это лекарства алкилирующего действия. Не случайно первый препарат алкилатор, который получил распространение – боевое отравляющее вещество (БОВ) - азотистый иприт, остальная линейка алкилаторов - также яды, обладающие террогенным и канцерогенным действием. Эти вещества эффективно воздействуют на опухолевые клетки. К сожалению и на здоровые – тоже, что не случайно, т.к. ведут свою родословную от БОВ. Мы синтезируем и исследуем воздействие принципиально иной группы алкилаторов – молекул, содержащих в своем составе поли-

цианоорганические группировки (ПГ). Считаем, что они являются новыми хромафорными группами [2].

Цианирование лекарственных средств, практически не исследованное направление, но и чрезвычайно перспективное. Так, например, на основе противоопухолевого антибиотика адриамицина получен морфолиноадриамин, цианопроизводное которого - цианоморфолиноадриамин на два порядка активнее предшественника [1,2]. Известно, что лекарства в организме расходуются крайне неэффективно - в обычных лекарствах только одна молекула из 10000 достигает цели, а остальные нейтрализуются организмом или вредят ему. В связи с вышеуказанным, мы обратили свое внимание на углеродные наночастицы (УНЧ). Известно, что УНЧ, например нано: трубки (УНТ) и алмазы (НА) [3, 4] способны аккумулировать на своей поверхности лекарства, при этом КПД использования последних увеличивается на 1-2 порядка. НА и УНТ [5-7] являются одними из основных претендентов на роль «идеальных» носителей для систем доставки ЛВ, так как их поверхность легко можно направленно функционализировать для создания ковалентных связей или адсорбционной иммобилизации биологически активных (БАВ) или лекарственных веществ (ЛВ). Они могут пассивно проникать через мембраны различных типов клеток. Мы провели испытания закрепления препаратов на поверхности УНЧ, ковалентно, для одной партии, например, для наноалмазов и закрепление (иммобилизацию) за счет уникальных свойств полицианоорганических соединений - большим количеством слабых водородных связей наших субстанций с поверхностями УНТ и НА. По привесу массы, определенному на прецизионных аналитических весах, определяли процент закрепленных субстанций. Как оказалось в обоих случаях он составляет 6-10% от массы наноносителей. Испытания на чистых линиях клеток опухолей проводили в NCI, Мериленд, США, некоторых образцов - в НОЦ «Фармацевтики» г.Казань. Были испытаны следующие субстанции: 3-((R-гидразоно)метил)циклобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы, 3((2-R-гидразо-но)метил)-6-метилциклогес-4-ен-1,1,2,2-тетра-карбонитрилы, 1,1,2,2-тетрацианоциклопентаны, 1,3,5-триарил-2,4-диаза-пентан-1,4-диены, трицианобициклоимины, цианопираны, цианотетрагидропиридины, гексацианопренидные соли пиридинкарбальдегида. Результаты исследования антипролиферативной активности соединений в концентрации 10^{-5} моля по программе Onne-Dose Screeen на клетках, полученных из опухолей легких, толстой кишки, мозга, яичников, почек, предстательной железы, молочной железы, а также лейкемии и меланомы человека. При концентрации 10 мкМ было выявлено значительное ингибирование опухолевых клеток. Особенно это проявляется в отношении лейкемии, так как подавляется рост тестовых культур (CCRF-CEM, YL-60(TB), K-562< MOLT-4, RPMI-8226, SR).

Среднее значение ингибирования данных линий составляет 88,4 %, максимальное - 95,4 % (SR). Обнаружено, что вещества, содержащие в своем составе остатки пиридинкарбальдегида, тиосемикарбазида и фрагмент природного терпенового альдегида - миртеналя, более активно захватываются клетками и проявляют выраженное цитотоксическое действие.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №15-13-10029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Olson N. O. The prevention agenda // Nature. 2011. Vol. 471-S2-S42.
2. Шевердов В.П. Проблема рака и карбонитрилы / В.П. Шевердов, О.Е. Насакин, В.В. Давыдова. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2017. 176 с.
3. Single walled carbon nanotubes as drug delivery vehicles: targeting doxorubicin to tumors / L. Meng [et al.] // Biomaterials. 2012. Vol. 33, №. 6. P. 1689-1698.
4. Supramolecular chemistry on water-soluble carbon nanotubes for drug loading and delivery / Z. Liu [et al.] // ACS Nano. 2007. Vol. 1, № 1. P. 50-56.
5. Демина Н.Б. Стратегии развития и биофармацевтические аспекты систем доставки лекарств / Н.Б. Демина, С.А. Скатков // Рос. хим. журн. 2012. Т. 56, № 3-4. С. 5-10.
6. Bianco A. Making carbon nanotubes biocompatible and biodegradable / A. Bianco, K. Kostarelos, M. Prato // Chem. Commun. 2011. Vol. 47, № 37. P. 10182-10188.6.
7. Krueger A. Functionality is key: recent progress in the surface modification of nano-diamond / A. Krueger, D. Lang // Adv. Funct. Mater. 2012. Vol. 22. P. 890-906.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОРЫ ОЛЬХИ

А.Г. Бовшис, Е.Д. Южик, М.А. Кушнер, Т.С. Селиверстова

Научные руководители – М.А. Кушнер, канд. хим. наук, доцент;
Т.С. Селиверстова, канд. хим. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Рассматривается экстракция коры ольхи с последующим выделением комплекса природных веществ таких как пектиновые вещества, пентациклические тритерпеноиды ряда лупана и диарилгептаноиды.

Ключевые слова: кора ольхи, аппарат Сокслета, экстракция гексаном, диарилгептаноиды, пектиновые вещества, бетулин.

BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS OF THE BARK OF ALDER

A.G. Bovshis, E.D. Yuzhik, M.A. Kushner, T.S. Seliverstova

Scientific Supervisors – M.A. Kushner, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor; T.S. Seliverstova, Candidate of Chemical
Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

The paper examines extraction of alder bark with the isolation of a complex of natural substances such as pectin substances, pentacyclic triterpenoids of the lupane series and diarylheptanoids.

Keywords: alder bark, apparatus of Soxhlet, hexane extraction, diarylheptanoids, pectin substances, betulin.

В Республике Беларусь, ольха издавна применялась и применяется в настоящее время для производства фанеры. Ещё до Великой Отечественной войны все фанерные заводы в БССР работали преимущественно на ольхе. Известно, что сразу после революции и окончания гражданской войны, когда ещё страна находилась в состоянии разрухи, начались поставки фанеры на экспорт. Так в 1921-1922 операционном году на экспорт было поставлено 4038 м³ фанеры, а в 1925-1926 операционном году

было экспортировано почти 10 тыс. м³ фанеры. И из них почти 50 % приходилось на ольховую фанеру. Ольховая фанера по выделке, сортировке и качеству предпочитается во многих случаях берёзовой фанере. Основной страной-получателем была Англия [1].

В лесном фонде Беларуси черноольховые леса занимают 694,5 тыс. га, что составляет 8,6 % от лесопокрытой площади. В силу того, что древесина ольхи черной является ценным сырьем для выработки фанеры, древостои этой породы интенсивно вырубаются, начиная со второй половины XIX века [2]. В результате на предприятиях деревообрабатывающей промышленности скапливается кора ольхи в виде отходов, количество которых достигает 15 % от перерабатываемой древесины. Как известно, основная масса древесной коры сжигается или вывозится в отвалы, хотя, как показывают исследования, такая утилизация крайне нерентабельна, т. к. высокая влажность отходов обуславливает низкую теплоту сгорания. Кроме того, образующиеся продукты сгорания и несгоревшие частицы оказывают негативное влияние на окружающую среду [3].

В тоже время, очевидно, что по своему химическому составу кора является уникальным возобновляемым сырьем для получения многих востребованных натуральных продуктов. В коре, наряду с полисахаридами и лигнином, находятся флавоноиды, красящие, пектиновые, смолистые и другие вещества. Важно отметить, что кору ольхи, благодаря наличию в ней биологически активных соединений, издавна применяли в народной медицине для лечения различных заболеваний.

Как с технологической, так и с экономической точек зрения весьма насущной задачей на современном этапе развития деревоперерабатывающих отраслей промышленности является необходимость более рационального использования такого природного сырья, как древесная кора, чему в последнее время посвящено много исследований.

Однако анализ литературы показывает, что большинство исследований по использованию коры ольхи различных видов, преимущественно посвящено выделению какого-то одного, реже двух, целевых компонентов одной природы.

Нами предложена и опробована схема последовательной экстракции коры ольхи (рис.1), что позволило выделить комплекс природных веществ – пектиновые вещества, пентациклические тритерпеноиды ряда лупана и диарилгептаноиды (орегонин и др.).

В качестве объекта исследования использовалась кора ольхи черной (*Alnus glutinosa*) промышленной окорки, отбор которой осуществлялся из отвалов деревообрабатывающего предприятия «Борисовдрев». Кора высушивалась и измельчалась на фракции размером до 2 мм.

Измельченную кору подвергали экстракции малополярным растворителем гексаном в аппарате Сокслета в течение 6 ч. При охлаждении

экстракта был получен осадок. После вакуумной отгонки растворителя выделена маслообразная фракция экстрактивных веществ. Осадок в основном на наш взгляд представлен тритерпеноидом ряда лупана бетулином, что подтверждают его $T_{пл.}$ (251°C) и спектральные характеристики (ИК и УФ), аналогичные литературным данным [4]. Основной компонент маслообразной фракции в соответствии с полученными нами спектральными характеристиками представлен диарилгептаноидом орегонином (1,7-ди-(3,4-дигидроксифенил)-3-оксогепт-5-ил- β -D-ксилопиранозидом) [5].

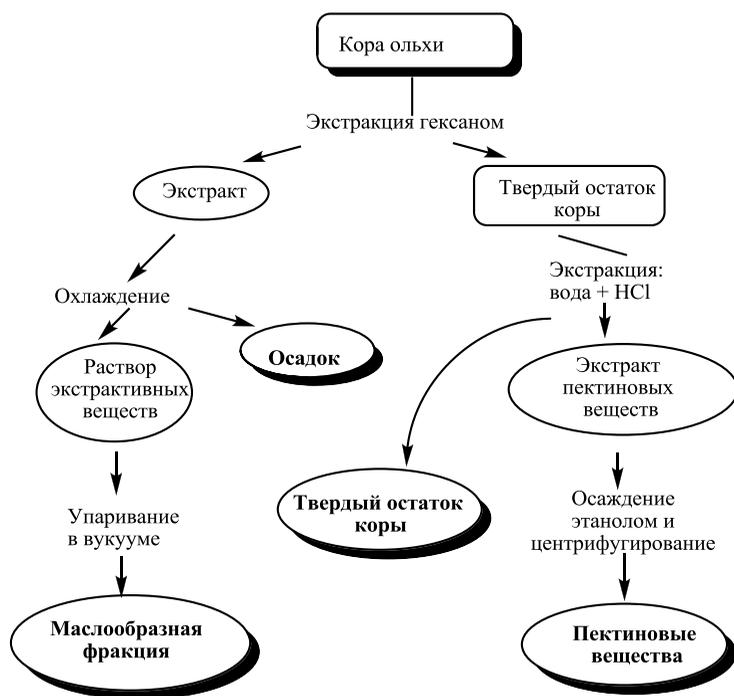


Рис. 1. Схема последовательной экстракции коры ольхи

Для извлечения пектиновых веществ кору подвергали водной экстракции-гидролизу. Из экстракта продукт осаждали этанолом, осадок отделяли от раствора центрифугированием.

Водные растворы выделенных пектиновых веществ имеют кислую среду по лакмусу, на вкус кисло-сладкие. ИК-спектр пектиновых веществ коры аналогичен ИК-спектру яблочного пектина [6], который является наиболее востребованным в пищевой промышленности

Таким образом, в результате исследования из коры ольхи выделены и охарактеризованы спектральными методами некоторые экстрактивные вещества – тритерпеноиды (бетулин и др.), диарилгептаноиды (орегонин) и пектиновые вещества.

Выделенные вещества, полученные последовательной экстракцией коры ольхи, имеют широкую и доказанную биологическую активность и фармакологическую ценность. Такая утилизация коры ольхи создает возможность исключать или уменьшать ущерб, наносимый окружающей среде в результате выбросов отходов производства в воздух, воду и почву.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. URL: <http://www.allfanera.ru/productions/view/1.htm>
2. *Русаленко А.И.* Возобновление леса в черноольшаниках Беларуси // Тр. БГТУ. Лесное хозяйство. 2014. № 1. С. 167–170.
3. Комплексная химическая переработка древесины / И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, С.И. Третьяков [и др.]. Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та. 2002. 347 с.
4. *Якубовский С.Ф.* Влияние природы растворителя на выход экстрактов, содержащих бетулин / С.Ф. Якубовский, В.Н. Линник // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, 2016. С. 108-114.
5. *Lee M.W.* Diarylheptanoids from leaves of *Alnus hirsute* Turch // *Arh. Parm. Res.*. 2000. Vol. 23, № 7. P. 50-53.
6. Пектины из нетрадиционных источников: технология, структура, свойства и биологическая активность / С. Т. Минзанова, В. Ф. Миронов, А. И. Коновалов [и др.]. Казань: Изд-во «Печать-Сервис-XXI век». 2011. 224 с.

ОСОБЕННОСТИ ПОРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

М.Н. Каюмов, О.О. Сазонов, С.Э. Дулмаев, И.М. Давлетбаева

Научный руководитель - И.М. Давлетбаева, д-р хим. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

Получены гиперразветвленные аминоэфиры борной кислоты (АЭБК), содержащие объемные заместители в одном из ответвлений. С использованием атомно-силовой микроскопии и капиллярной потоковой порометрии изучены закономерности изменения размеров пор полиуретанов, полученных на основе модифицированных АЭБК

Ключевые слова: гиперразветвленные аминоэфиры борной кислоты, порометрия, паропроницаемость.

PORE FORMATION FEATURES OF THE POLYURETHANS ON THE BASIS OF HYPERBRANCHED AMINOETHERS OF BORIC ACID

M.N. Kayumov, O.O. Sazonov, S.E. Dulmaev, I.M. Davletbaeva

Scientific Supervisor - I.M. Davletbaeva, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Kazan National Research Technological University

The hyperbranched aminoethers of boric acid (AEBA), containing volumetric substituents in one of the branches was obtained. Using the atomic-force microscopy and capillary flow porometry, regularities in the variation of the pore size of polyurethanes on the basis of modified AEBA was obtained.

Keywords: hyperbranched amino ethers of boric acid, porometry, water vapour permeability.

В настоящее время существует повышенный интерес к пористым материалам с регулируемым размером пор и химическим строением их внутренней полости. Области применения таких материалов связаны с

микрофильтрацией, созданием высокоэффективных и селективных газоразделительных мембран, подложек для функциональных органических соединений (красители, люминофоры, металлоиндикаторы, ионные жидкости) и в качестве полимерной матрицы в регенерационной хирургии.

Целью данного исследования явилась модификация гиперразветвленной макромолекулярной структуры аминоэфиров борной кислоты [1-3] объемными пространственными элементами и исследование особенностей порообразования полиуретанов на их основе.

Для синтеза полиуретанов (ПУ) на основе АЭБК в качестве гликолевой составляющей был использован полиоксиэтиленгликоль (АЭБК-ПЭГ) с числом оксиэтиленовых звеньев 9 (ПЭГ). Мольное соотношение $[ТЭА] : [H_3BO_3] : [ПЭГ]$ при этом составляло 1 : 3 : 6. АЭБК-ПЭГ был использован в качестве основы для последующего дизайна его макромолекулярной структуры.

Для создания стерических затруднений и разделенных в пространстве ионных пар в составе АЭБК-ПЭГ предварительно были получены как бифункциональные, так и трехфункциональные аддукты (ЭМ), основанные на двух стадийном взаимодействии диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (эпоксидной смолы ЭД-20) с моноэтаноламином (МЭА).

Затем на основе АЭБК-ПЭГ и ЭМ были получены аминоэфиры борной кислоты (АЭБК-ЭМ), содержащие в одном из ответвлений ЭМ. Наличие свободных групп В-ОН в составе АЭБК-ЭМ (установленных с использованием спектроскопии ЯМР ^{11}B) и вторичного амина ведет к образованию бората вторичного аммония. Наличие значительных пространственных затруднений в АЭБК-ЭМ должно стать причиной разделения в пространстве аниона и протона.

Морфология поверхности образцов была изучена с использованием АСМ (рис. 1). Снимки АСМ подтверждают формирование пор в исследуемых полиуретанах. Наибольшие размеры пор достигаются для АЭБК-ЭМБ-ПУ. Действительно, для АЭБК-ЭМБ-ПУ характерными являются наибольшие размеры пор.

Показано, что содержание аддукта оказывает значительное влияние на закономерности порообразования полиуретанов, получаемых с использованием АЭБК в качестве гидроксилсодержащего компонента.

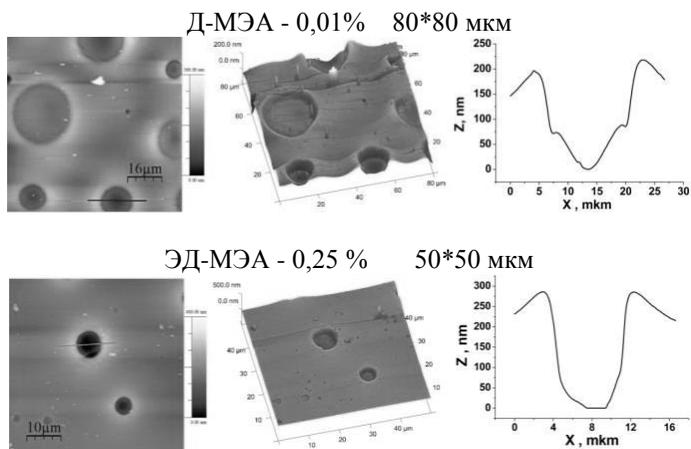


Рис. 1. АСМ–снимки поверхности образцов АЭБК – ЭМ - ПУ, полученных при различном содержании ЭМ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ: проект № 4.5135.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Газотранспортные свойства полимеров на основе аминоэфиров борной кислоты / Р.С. Давлетбаев, О.Ю. Емелина, И.В. Воротынцев, И.М. Давлетбаева, Т.Н. Абдрахманов // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2012. № 10. С.114-116
2. Внутримолекулярные комплексы аминоэфиров борной кислоты / И.М. Давлетбаева, О.Ю. Емелина, Р.С. Давлетбаев, И.А. Мельникова, Л.Я. Захарова // Вестн. Казан. гос. технол. ун-та. 2012. № 10. С.117-119
3. Synthesis and properties of novel polyurethanes based on amino ethers of boron acid for gas separation membranes / I. M. Davletbaeva, O. Yu. Emelina, I. V. Vorotyntsev, R. S. Davletbaev, E. S. Grebennikova, A. N. Petukhov, A. I. Ahkmetshina, T. S. Sazonova, V. V. Loskutov // RSC Adv. 2015. Vol. 5. Pp. 65674-65683.

ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРОВ НА ВУЛКАНИЗАЦИЮ НЕНАПОЛНЕННЫХ СМЕСЕЙ НАТУРАЛЬНОГО И ЦИС-БУТАДИЕНОвого КАУЧУКОВ

А.А. Дюмина, Г.С. Ванян, Г.И. Кострыкина

Научный руководитель – Г.И. Кострыкина, канд. техн. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

На виброреометре MDR–2000 определены вулканизационные характеристики композиций на основе смеси натурального и цис-бутадиенового каучуков

Ключевые слова: *натуральный каучук, цис-полибутадиен, маленизированный олигомер СКДН–М, олигомер СКДН–Н.*

INFLUENCE OF OLIGOMERS ON THE CURING OF GAP- FILLING BLENDS OF NATURAL AND CIS- BUTADIENE RUBBERS

A.A. Dumina, G.S. Vanyan, G. I. Kostrykina

Scientific Supervisor – G. I. Kostrykina Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

On the vibroreometre MDR–2000 identified the vulcanization descriptions of the gap- filling rubber mixtures

Keywords: *natural rubber, cis-polybutadiene, maleated oligomer CKDN – M, oligomer CKDN-N.*

Натуральный каучук и его смеси с цис-полибутадиеном широко используется в производстве шин. Для обеспечения необходимого комплекса свойств (хороших тягово-сцепных по мокрой дороге, износостойкости, низкого сопротивления качению) композиции на их основе содержат достаточное количество кремнекислотных наполнителей [1]. Однако при их использовании необходимо применять модифицирующие добавки, исполняющие роль агентов сочетания между неполярными каучуками и полярной поверхностью наполнителя. Чаще всего эту роль играют силаны различной структуры. Одним из способов отказа от применения силанов (в силу их некоторых недостатков) является повышение поляр-

ности натурального каучука за счет его модификации низкомолекулярными веществами, в состав которых входят полярные группы. К таким соединениям можно отнести и олигомер бутадиена, содержащий до 18 % связанного малеинового ангидрида. Формирование структуры композита начинается на стадии смешения компонентов и завершается при высокотемпературном прогреве - вулканизации. Ранее было показано, что малеинизированный олигомер оказывает положительное влияние на взаимодействие натурального каучука с кремнеземом, в частности уменьшает эффект флокуляции частиц наполнителя в начальный момент вулканизации и изменяет вулканизационные характеристики композиций. Согласно современным представлениям о структуре наполненных резин [2, с. 112], наблюдаемые эффекты могут быть связаны либо с действием модификатора в полимерной среде, либо с его действием в качестве агентов сочетания на границе раздела «полимер-наполнитель». Для выявления действия малеинизированного олигомера в качестве модифицирующего агента полимера, определяли вулканизационные характеристики ненаполненные композиции.

Смеси на основе комбинаций эластомеров НК и СКД, в соотношении 75:25 содержали вулканизирующие группы, включающие серу, ускорители и другие целевые ингредиенты. Для модификации каучуков был выбран малеинизированный олигомер цис-полибутадиена (СКДН-М), содержащий 18 % связанного малеинового ангидрида, в количестве от 0 до 10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуков. Для сравнения параллельно готовили смеси, с немалеинизированным олигомером цис-полибутадиена марки СКДН-Н. Смешение ингредиентов, осуществляли на лабораторных вальцах Лб 320 160/160. Температура валков при смешении составляла (50 ± 5) °С. Олигомеры наносили на предварительно развальцованный в течение 2 минут натуральный каучук, далее вводили остальные ингредиенты. Определение кинетики изотермической вулканизации осуществляли на виброреометре MDR-2000 в диапазоне температур от 155 до 170 °С.

Из кинетической кривой вулканизации определяли показатели:

M_L - минимальный крутящий момент, характеризующий вязкость смеси перед началом вулканизации ($dN \cdot m$);

M_H - максимальный крутящий момент ($dN \cdot m$);

t_{s1} - время, в течение которого крутящий момент увеличивался от минимума на 1 единицу; ее принимают за индукционный период вулканизации;

t_{90} - время достижения оптимума вулканизации, время при котором достигается $0,9 M_H$;

Rh - максимальная скорость вулканизации, $dN/\text{мин}$.

В соответствии с кинетическим уравнением вулканизации, была определена константа скорости k и порядок реакции n в главном периоде,

а по уравнению Аррениуса был проведен расчет энергии активации в индукционном ($E_{и}$) и главном ($E_{г}$) периодах [2, с. 67].

Тип олигомера и его содержание оказывает влияние на все вулканизационные характеристики.

На рис. 1 и в табл. 1 представлены показатели, характеризующие влияние содержания и типа олигомера на вулканизацию композиций.

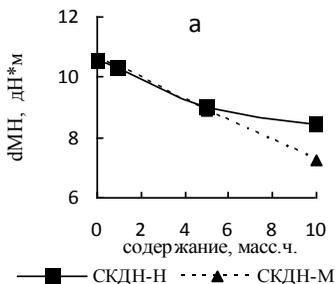


Рис. 1. Влияние содержания и типа олигомера на величину dM при температуре вулканизации 155 °С

Можно отметить, что по сравнению с композицией без олигомера введение олигомеров в смесь без корректировки вулканизирующей группы приводит к снижению степени вулканизации (dM), увеличению индукционного периода и оптимального времени вулканизации, снижению константы скорости в главном периоде. Эти данные подтверждают участие диеновых олигомеров в процессе вулканизации [3, с. 139]. Следует отметить, что тип олигомера оказывает заметное влияние на вулканизационные характеристики, начиная с 5 мас. ч. продукта на 100 мас. ч. высокомолекулярных каучуков. Малеинизированный олигомер в большей мере снижает степень и скорость вулканизации, увеличивает индукционный период процесса сшивания и повышает энергию активации процесса вулканизации в индукционном и главном периодах вулканизации.

Таблица 1. Относительные кинетические характеристики ненаполненных композиций

Свойство	Олигомер							
	СКДН-М				СКДН-Н			
	Содержание олигомера, мас. ч.							
	0	1	5	10	0	1	5	10
$ts1_i/ts1_0$	1	1,23	2,01	2,94	1	1,03	1,03	1,02
$t90_i/t90_0$	1	1,22	1,88	2,86	1	1,02	1,01	1,02
k_i/k_0	1	0,83	0,59	0,36	1	0,96	0,68	0,40
$E_{иi}/E_{и0}$	1	1,04	1,11	1,17	1	0,98	0,97	0,99
$E_{гi}/E_{г0}$	1	1,19	1,20	1,15	1	1,10	1,08	1,09

При повышенных температурах наблюдаемый эффект снижения степени и скорости вулканизации усиливается, но качественная картина по влиянию содержания и типа олигомера сохраняется. Влияние температуры можно оценить показателем «степени деструкции Сд», рассчитанным по соотношению: $S_d = [(P_{170} - P_{155}) / P_{155}] * 100$. Как следует из рисунка 1б, тип олигомера практически не влияет что при введении до 5 мас. ч., но при большем содержании заметен выигрыш при использовании малеинизированного продукта.

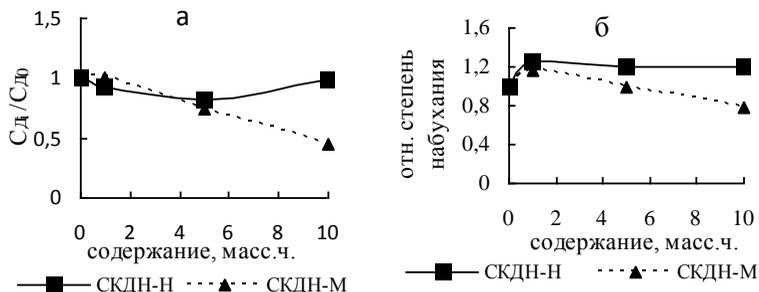


Рис. 2. Влияние содержания и типа олигомера на относительную степень деструкции при длительном воздействии (60 мин) температуры (170°С) (а), на относительную степень набухания при 170°С (б)

При длительном воздействии (60 мин) температуры степень деструкции при введении немалеинизированного олигомера практически не изменяется, в то время как малеинизированный олигомер, заметно снижает относительную степень деструкции (рис. 2, а).

Наблюдаемый эффект может быть связан с модификацией сетки композиций, а именно с образованием солевых связей. В пользу этого предположения свидетельствует и повышение маслостойкости композиций модифицированным олигомером СКДН-М (рис. 2, б)

Таким образом, в качестве положительных моментов можно отметить расширение набора связей разной энергии, обеспечивающих большую устойчивость к действию высоких температур и агрессивных сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: НТЦ «НИИШП», 2008. 383 с.
2. Кострыкина Г.И. Материаловедение в производстве ЦМК шин: учебное пособие / Г.И. Кострыкина, О.Ю. Соловьева. Ярославль, ЯГТУ, 2015. 216 с.
3. Жидкие углеводородные каучуки / М.М. Могилевич, Б.С. Турова, Ю.Л. Морозова, Б.Ф. Уставщикова. М.: Химия, 1983. 200 с.

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ ГРУППЫ НА СТРУКТУРУ ОЛИГОМЕРОВ

Г.С. Ванян, А.А. Дюмина, Г.И. Кострыкина

Научный руководитель – Г.И. Кострыкина, канд. техн. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Методом ИК-спектроскопии изучено влияние компонентов вулканизирующей группы на структуру олигомеров СКДН-Н и СКДН-М.

Ключевые слова: маленизированный олигомер СКДН-М, олигомер СКДН-Н, сера, сульфенамид Ц, оксид цинка, ИК-спектроскопия.

THE INFLUENCE OF COMPONENTS CURING GROUP ON THE STRUCTURE OF THE OLIGOMERS,

G.S. Vanyan, A.A. Dumina, G.I. Kostrykina

Scientific Supervisor – G.I. Kostrykina Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The influence of the components of the curing group on the structure oligomers CKDN-N and CKDN-M was studied by IR spectroscopy.

Keywords: maleated oligomer CKDN-M, oligomer CKDN-N, Sulphur, Santocure CBS, oxide zinc, IR spectroscopy.

Жидкие углеводородные каучуки, в частности олигобутадиены, широко применяются в лакокрасочной промышленности. Модификация олигобутадиенов малеиновым ангидридом приводит к повышению адгезии к металлу, росту атмосферостойкости и химической стойкости покрытий [1, с. 139]. Использование модифицированных олигомеров в качестве добавок к смесям на основе высокомолекулярных каучуков с серной вулканизирующей группой также оказывает положительное влияние на свойства композиций, наполненных техническим углеродом и кремнеземом. Для выявления причин этого явления было проведено исследование взаимодействия олигомеров на основе цис-полибутадиена с компонентами серной вулканизирующей группы.

Объектами исследования были выбраны олигомер марки СКДН-Н и его малеинизированный продукт марки СКДН-М. В качестве компонентов вулканизирующей группы использовали серу, сульфенамид Ц (N-циклогексил-2-бензтриазолилсульфенамид), оксид цинка и стеариновую кислоту. Взаимодействие олигомеров с вулканизирующей группой оценивали по растворимости в толуоле и по изменению ИК спектра смесей олигомеров с вулканизирующей группой. ИК спектры исходных продуктов и их смесей определяли на спектрофотометре ИК-Фурье RX1 фирмы Perkin Elmer. Для количественной оценки использовали программу “Spectrum”, с помощью которой определяли абсорбцию (A) аналитических полос поглощения.

На рис. 1 представлены ИК спектры олигомеров.

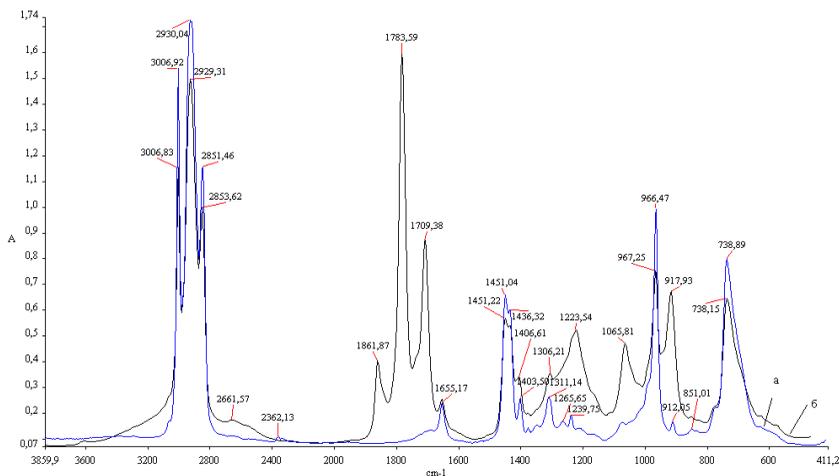


Рис. 1. ИК-спектры олигомеров СКДН-Н (a) и СКДН-М (б)

Малеинизированный олигомер отличается от продукта СКДН-Н наличием карбонила (C=O) в ангидридных (1783, 1862 cm^{-1}) и карбоксильных группах (1709 cm^{-1}) и заметно меньшей регулярностью, за счет большей доли звеньев в положении 1,2.

Окисление олигомера СКДН-Н в среде воздуха при 80 °С в течение 30 минут практически не изменяет микроструктуру звеньев, но в случае СКДН-М окисление приводит к перераспределению абсорбции полос поглощения ангидридных и карбоксильных групп: доля ангидридных групп заметно уменьшается при одновременном росте карбоксильных. Следует отметить заметное уменьшение абсорбции полосы 912 cm^{-1} , что связано, вероятно, с участием винильных звеньев при окислении. По-

следнее приводит к повышению доли звеньев в положении 1,4 *цис*-, т.е. росту регулярности. Содержание геля после окисления олигомеров незначительно возрастает (табл. 1).

Таблица 1. Влияние окисления на микроструктуру, соотношение полос поглощения 1783/1709 и содержание геля (Г) в олигомерах СКДН-Н и СКДН-М

Показатель		СКДН-Н		СКДН-М	
		До окисления	После окисления	До окисления	После окисления
Относительное содержание, %	1,4 <i>цис</i> -	71,9	72,0	63,9	80,4
	1,4 <i>транс</i> -	27,0	26,7	21,0	13,2
	1,2-	1,1	1,2	15,1	6,4
A_{1783}/A_{1709}		отс	отс	2,14	0,81
Содержание геля, %		0	2,8	0	4,1

Взаимодействие олигомеров с компонентами серной вулканизирующей группы на стадии смешения определяется типом олигомера. В немодифицированном олигомере СКДН-Н действие серы и компонентов вулканизирующей группы практически не проявляется. В малеинизированном олигомере СКДН-М сера и другие компоненты оказывают влияние аналогичное влиянию окисления: уменьшают долю винильных звеньев, увеличивают долю карбоксильных групп и повышают содержание геля (табл. 2).

Можно также отметить изомеризирующее действие серы: в исходном олигомере метиленовые группы располагаются преимущественно в *гош*-конформации (полоса поглощения метиленовой группы при 1451 см^{-1}). При смешении с серой доля *гош*-конформаций уменьшается за счет роста *транс*-конформации (полоса поглощения при 1436 см^{-1}).

Таблица 2. Влияние компонентов вулканизирующей группы на микроструктуру, соотношение полос поглощения 1783/1709 и содержание геля (Г) в олигомерах СКДН-Н и СКДН-М

Показатель		Олигомер					
		СКДН-Н			СКДН-М		
		исходный	+ сера	+ вулк. группа	исходный	+ сера	+ вулк. группа
1,4 <i>цис</i> -		71,9	69,8	71,2	63,9	70,4	76,5
1,4 <i>транс</i> -		27,0	28,4	26,6	21,0	23,2	20,6
1,2-		1,1	1,7	2,1	15,1	2,1	2,9
A_{1783}/A_{1709}		отс	отс	отс	2,14	0,56	0,556
Г, %	До прогрева	0	4,6	14,9	0	9,4	29,5
	После прогрева	3,1	11,8	13	4,4	13,3	34,7

Прогрев композиций «олигомер - компонент вулканизирующей группы» в воздушном термостате в условиях, близких к условиям вулканизации (150 °С, 10 мин), сопровождается ростом содержания геля (см. табл. 2).

При использовании полной вулканизирующей группы (сера, сульфенамид Ц, оксид цинка и стеариновая кислота) наблюдается образование средних солей цинка [2] (рис. 2).

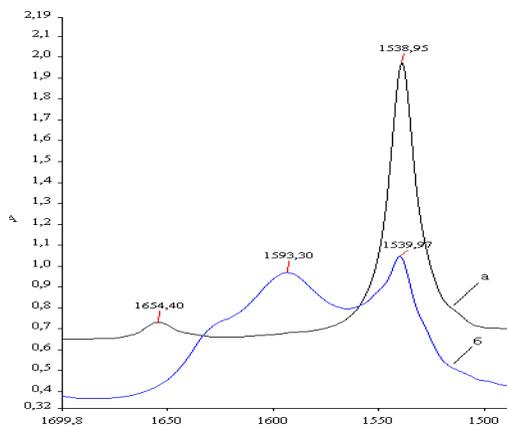


Рис. 2. ИК-спектр олигомера СКДН-Н (а) и СКДН-М (б) с вулканизирующей группой после прогрева

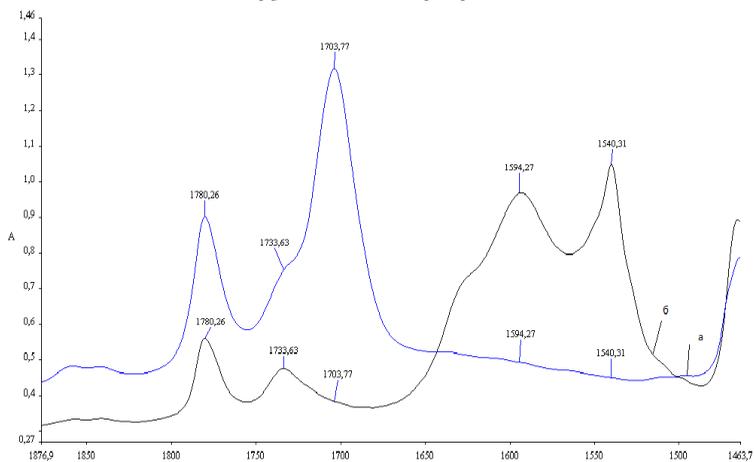


Рис. 3. ИК-спектр олигомера СКДН-М с вулканизирующей группой до (а) и после прогрева (б)

Обращает на себя внимание, что в малеинизированном олигомере появляются две полосы поглощения при 1539 и 1590 см^{-1} , характерные для ионизированной карбоксильной группы COO^- . Первая может быть связана с образованием стеарата цинка, а вторая - с образованием соли с участием малеинового фрагмента цепи. Высокотемпературное воздействие приводит практически к полному расходу карбоксильных групп малеинового фрагмента (1703 см^{-1}) и образованию сложноэфирных групп (1733 см^{-1}) (рис. 3).

Таким образом, можно считать, что при вулканизации малеинизированного олигомера СКДН-М серной вулканизирующей группой наряду с узлами, образованными комплексом ДАВ (сера, ускоритель, активатор), образуются дополнительные «солевые» поперечные связи типа $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Zn}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ с участием малеинизированного фрагмента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкие углеводородные каучуки / М.М. Могилевич, Б.С. Турова, Ю.Л. Морозова, Б.Ф. Уставщикова. М.: Химия, 1983. 200 с.
2. Нельсон К.В. Исследование природы вулканизационной сетки карбоксилсодержащих каучуков методом инфракрасной спектроскопии / К.В. Нельсон, А.Б. Кулькова. М.Л.: Химия, 1965. С. 108-126.

УДК 678.7

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

М.М. Осипова, М.Е. Соловьев, А.Б. Раухваргер, В.В. Власов

Научный руководитель – М.Е. Соловьев, д-р физ.-мат. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Предложена математическая модель вулканизации резиновых смесей на основе каучуков общего назначения, включающая систему кинетических уравнений, описывающую изменение концентраций компонентов вулканизирующей группы в процессе вулканизации.

Ключевые слова: резиновые смеси, серная вулканизация, моделирование

MODELING OF KINETICS OF SULFUR VULCANIZATION OF RUBBER COMPOUNDS ON THE BASIS OF GENERAL RUBBERS

M.M. Osipova, M.Ye. Soloviev, A.B. Raukhvarger, V.V. Vlasov

Scientific Supervisor – M.Ye. Soloviev, Doctor of Physics and
Mathematics Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

A mathematical model of rubber vulcanization on the basis of general rubbers is proposed, which includes a system of kinetic equations describing the variation in the concentrations of the components of the curing group during the vulcanization process.

Keywords: rubber products, sulfur vulcanization, modeling.

При проектировании резиновых изделий на основе моделей "состав - свойства" [1-5] важным этим является оптимизация технологии вулканизации изделия. В работах [6-9] была предложена математическая модель серной вулканизации ненасыщенных каучуков, включающая систему кинетических уравнений реакций образования действительного агента вулканизации (ДАВ), а также формирования и деструкции поперечных связей.

Целью настоящей работы явилось совершенствование данной модели и ее экспериментальная проверка на примере кинетики вулканизации резиновых смесей на основе изопренового, бутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков. В основу метода моделирования положен подход, в соответствии с которым для описания кинетики

вулканизации используется система дифференциальных уравнений химической кинетики, основанная на анализе схемы химических реакций, протекающих в процессе вулканизации, в отличие от традиционного метода, при котором кинетика вулканизации описывается одним эмпирическим уравнением. Предложенная схема реакций включает шесть стадий, каждая из которых является формальным обобщением нескольких реакций (гомогенных и гетерогенных), которые могут быть объединены в один совокупный процесс в соответствии с ролью данной стадии в общем процессе вулканизации.

Математическая модель кинетики вулканизации резиновой смеси, включала систему обыкновенных дифференциальных уравнений химической кинетики, соответствующую схеме реакций и выражения для зависимостей констант скорости реакций от температуры в форме уравнения Аррениуса.

Сравнение экспериментальных и расчетных кинетических кривых вулканизации показало их хорошую сходимость, что позволяет рекомендовать данную модель для корректировки и оптимизации режима вулканизации резиновых изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галушко А.Г.* Корреляция параметров простого упругого потенциала эластомера со структурой сетки и составом резин / А.Г. Галушко, М.Е. Соловьев. // Каучук и резина. 1998. № 6. С. 16.
2. *Соловьев М.Е.* Локальная динамика и вязкоупругие свойства бутадиен-нитрильных резин. Международная политехническая наука и техника / М.Е. Соловьев, О.Ю. Соловьева, А.В. Гопцев // Каучук и резина. 2005. № 3. С. 11-15.
3. *Каранец А.О.* Применение моделей состав-свойства при автоматизации проектирования резинотехнических изделий / А.О. Каранец, М.Е. Соловьев // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2013. Т.56, № 6. С. 107-110.
4. Оптимизация упруго-деформационных параметров деталей шины с применением моделей "состав - свойства" / М.Е. Соловьев, А.В. Мазин, А.А. Капустин, А.О. Каранец // Каучук и резина. 2014. № 2. С. 50-53.
5. Rubber composition-properties relationships during tire numerical simulation and design optimization / А. Mazin, А. Kapustin, М. Soloviev, А. Karanets // Tire Science and Technology. 2017. Т. 45, № 1. С. 71-84.
6. *Маркелов В.Г.* Моделирование процесса вулканизации толстостенных резиновых изделий / В.Г. Маркелов, М.Е. Соловьев // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, № 4. С. 95-98.
7. *Маркелов В.Г.* Оценка параметров модели реакции вулканизации шинных резин в рамках формальной кинетической схемы / В.Г. Маркелов, М.Е. Соловьев // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, № 4. С. 40-41.
8. *Маркелов В.Г.* Исследование комплексов ускорителей и активаторов серной вулканизации ненасыщенных каучуков / В.Г. Маркелов, А.Б. Раухваргер, М.Е. Соловьев // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52, № 5. С. 119-121.
9. *Соловьев М.Е.* Моделирование серной вулканизации резиновых изделий на основе ненасыщенных каучуков / М.Е. Соловьев, В.В. Власов, А.Б. Раухваргер // Мат. методы в технике и технологиях. ММТТ-2017. Т.3. С. 81-85.

**ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ
НА ОСНОВЕ КАУЧУКА СКИ-3 С КОМПОНЕНТАМИ,
ПОДВЕРГНУТЫМИ МЕХАНО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**

**А.А. Саповский, В.М. Макаров, Е.Л. Никитина,
О.Ю. Соловьева, А.Н. Цыбанов**

Научные руководители - В.М. Макаров, д-р техн. наук, профессор;
О.Ю. Соловьева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Выявлено, что предварительная механохимическая обработка компонентов серной вулканизирующей группы в электромагнитном аппарате позволяет снизить механические потери в резинах на основе СКИ-3, содержащих активный теухглерод. Продолжительность хранения, активированных ингредиентов до момента введения в резиновую смесь в течение 30 суток не оказывает заметного влияния на физико-механические свойства резин.

Ключевые слова: механохимическая обработка, электромагнитный аппарат, сера, ускорители и активаторы серной вулканизации, резиновая смесь, вулканизат, вязкоупругие свойства, эффект Пейна.

**VISCOELASTIC PROPERTIES OF VULCANIZATES
ON THE BASIS OF SKI-3 WITH COMPONENTS, SUBJECTED
TO MECHANOCHEMICAL ACTIVATION**

**A.A. Sapovskiy, V.M. Makarov, E.L. Nikitina,
O.Y. Solovyeva, A.N. Tsibanov**

Scientific Supervisors - V.M. Makarov, Doctor of Technical Sciences,
Professor, O.Y. Solovyeva, Candidate of Technical Sciences, Associate
Professor

Yaroslavl State Technical University

It is revealed that prior mechanochemically processing components agents sulfuric group vulcanizing in an electromagnetic device allows to reduce mechanical losses in rubbers based on SKI-3, containing the active carbon black. Storage time, processed ingredients prior to introduction into the rubber mixture for 30 days has no significant impact on the physico-mechanical properties of rubber compounds.

Keywords: mechanochemical activation, electromagnetic device, sulfur, accelerators and activators of sulfur vulcanization, rubber compound, vulcanizate, viscoelastic properties, Payne effect.

Предварительная механохимическая обработка ингредиентов резиновых смесей является эффективным способом повышения их вулканизационной активности и улучшения ряда приоритетных свойств [1].

Целью настоящей работы явилась оценка влияния продолжительности хранения ингредиентов, подвергнутых механохимической обработке (МХО) до введения в резиновую смесь, на вязкоупругие свойства вулканизатов СКИ-3.

Вязкоупругие свойства во многом определяют работоспособность эластомерных композитов в условиях многократных деформаций. Классическим примером являются шинные резины, при создании которых в настоящее время особое внимание уделяется рецептурно-технологическим приемам, обеспечивающим снижение гистерезисных потерь.

Объектами настоящего исследования служили наполненные резиновые смеси на основе каучука СКИ-3. Состав вулканизирующей группы (ВГ), мас. ч. на 100 мас. ч. каучука: сера – 1,0; альтакс - 0,6; дифенилгуанидин - 3,0; цинковые белила – 5,0; стеарин – 3,0. В качестве наполнителя использовали техуглерод N 330 в дозировке 40 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Обработку ингредиентов ВГ перед введением в резиновые смеси осуществляли за счет воздействия на сыпучие химикалии намагниченных частиц сферической формы из магнитотвердого материала, интенсивно движущихся под действием электромагнитного поля. Время обработки составляло 1 мин.

Обработке подвергали компоненты ВГ в следующих сочетаниях:

- белила цинковые (резиновой смеси, содержащей такой продукт, был присвоен шифр 2);
- ускорители альтакс и дифенилгуанидин (шифр смеси 3);
- сера, альтакс, дифенилгуанидин, белила цинковые, стеарин (шифр смеси 4).

Обработанные таким образом ингредиенты вводили в резиновые смеси в процессе изготовления их на лабораторных вальцах. Для сравнения готовили смесь с ингредиентами, не подвергнутыми обработке (эталон – шифр смеси 1).

Для оценки влияния продолжительности хранения обработанных ингредиентов было рассмотрено 3 серии смесей, отличавшихся тем, что ингредиенты ВГ вводились в них:

- 1) непосредственно после обработки в электромагнитном аппарате (смеси обозначены шифрами 1, 2, 3, 4);
- 2) через 7 суток после обработки (смеси шифров 1-7, 2-7, 3-7, 4-7);
- 3) через 30 суток после обработки (смеси шифров 1-30, 2-30, 3-30, 4-30).

Вулканизацию смесей осуществляли в процессе испытания образцов на приборе RPA-2000 в рамках режима АУ-1 при 155 °С в течение 20 минут. Судя по характеру кривых зависимости действительной части крутящего момента от времени испытания, реверсии свойств при вулканизации не наблюдалось.

Вязкоупругие свойства вулканизатов определяли при температуре 60 °С, частоте 10 Гц и амплитуде деформации ϵ до 20 %. В качестве контролируемых параметров использовали модуль накопления G' , модуль потерь G'' , комплексный динамический модуль G^* и тангенс угла механических потерь $tg\delta$.

Согласно полученным данным (рисунок), использование компонентов ВГ, подвергнутых предварительной МХО, обуславливает повышение G' , G'' и G^* при одной и той же амплитуде деформации, причем для модуля накопления характерен опережающий рост значений по сравнению с модулем потерь, что ведет к снижению тангенса угла механических потерь, особенно заметному при большой амплитуде деформации.

Подобная картина имеет место в пределах каждой из трех серий смесей. Можно отметить тенденцию к усилению отмеченных эффектов в тех случаях, когда совместной обработке подвергались все компоненты ВГ (смесь 4).

По всей вероятности, предварительная обработка компонентов ВН обуславливает повышение доли химических поперечных связей в резинах. В пользу этого свидетельствует уменьшение коэффициента b (таблица) в эмпирическом соотношении $G = G_0 \cdot \epsilon^{-b}$, которое используется для характеристики зависимости комплексного динамического модуля и его составляющих от амплитуды деформации [2, с. 244]. По существу коэффициент b количественно характеризует эффект Пейна, выражающийся в резком снижении G' и в одновременном изменении G'' по кривой с максимумом при достижении определенной ($\sim 2-3$ %) амплитуды деформации.

Как известно [3, с. 39-41], эффект Пейна обусловлен перестройкой структур, в образовании которых участвует наполнитель. Перестройка структур связана с разрушением и образованием, прежде всего, физических узлов.

Коэффициент b численно определялся как взятый с противоположным знаком тангенс угла наклона прямолинейного участка зависимости « $\lg G - \lg \epsilon$ », соответствующего снижению G' и G'' . Чем больше устойчивость структур, образованных с участием наполнителя, то есть чем меньше в системе доля слабых связей, тем меньше коэффициент b .

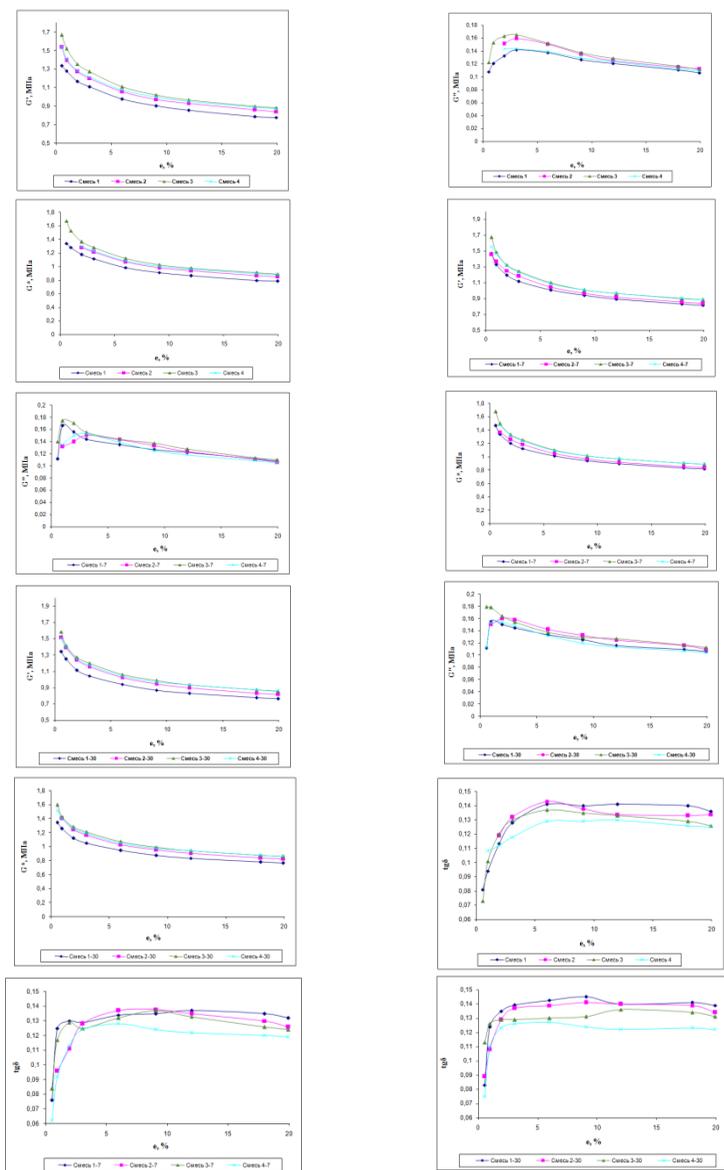


Рис.1. Влияние предварительной механохимической обработки компонентов серной вулканизирующей группы, на вязкоупругие свойства наполненных вулканизатов SKI-3

Согласно полученным данным (табл. 1) хранение обработанных компонентов ВГ до введения в резиновые смеси в пределах 30 суток не приводит к заметному нежелательному изменению вязкоупругих свойств резин. Прослеживается небольшая тенденция к снижению G' и G'' резин с компонентами ВГ, хранившимися после обработки в течение 30 суток. Можно также отметить, что по мере увеличения срока хранения компонентов ВГ после обработки доля узлов физической сетки, подверженных разрушению при перестройке структуры резины, вначале несколько уменьшается, а затем вновь возрастает (см. табл.1).

Таблица 1. Влияние механохимической обработки ингредиентов на эффект Пейна в вулканизатах СКИ-3, содержащих техуглерод N 330

Показатель	Шифр смеси											
	1	2	3	4	1-7	2-7	3-7	4-7	1-30	2-30	3-30	4-30
b по G'	0,195	0,188	0,185	0,177	0,185	0,178	0,174	0,169	0,196	0,187	0,179	0,172
b по G''	0,208	0,196	0,190	0,187	0,192	0,189	0,186	0,182	0,210	0,192	0,190	0,184

Таким образом, предварительная механохимическая обработка компонентов серной вулканизирующей группы в электромагнитном аппарате позволяет снизить механические потери в резинах на основе каучука СКИ-3, содержащих активный техуглерод. Показано, что из всех опробованных вариантов больший эффект достигается при совместной обработке вулканизирующего агента, ускорителей и активаторов. Хранение активированных компонентов ВГ в течение месяца перед введением в резиновую смесь не оказывает заметного негативного влияния на вязкоупругие свойства вулканизатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Повышение экологической безопасности резин / А.Н. Цыбанов А.А. Саповский, В.М. Макаров, Е.Л. Никитина, О.Ю. Соловьева // Шестьдесят девятая все-рос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием: сб. материалов конф. [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2016. С. 459-462.
2. Резниковский М.М. Механические испытания каучука и резины / М.М. Резниковский, А.И. Лукомская. М.: Химия, 1968. 500 с.
- 3 Куперман Ф.Е. Новые каучуки для шин. Приоритетные требования. Методы оценки. М., 2005. 329 с.

**ВЛИЯНИЕ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО СИЛАНА
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА
И КРЕМНЕКИСЛОТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

И.Ю. Дмитриев, Н.С. Михайлова, О.Ю. Соловьева

Научный руководитель – О.Ю. Соловьева, канд. техн. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Исследовано влияние дозировки аминосодержащего органосилана в качестве агента сочетания на свойства резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28АМН и кремнекислотного наполнителя марки Росил-175. Показано, что с увеличением содержания органосилана с 0,8 до 2,3 мас. ч. снижается способность частиц наполнителя к флокуляции в невулканизованных смесях, в том числе в индукционном периоде вулканизации, заметно увеличивается скорость структурирования каучука в главном периоде и сокращается время достижения технологического оптимума вулканизации.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, кремнекислотный наполнитель, флокуляция, агент сочетания, резиновая смесь, скорость структурирования.

**INFLUENCE OF AMINE-CONTAINING SILANE
ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITIONS
BASED ON BUTADIEN-NITRILE RUBBER
AND SILICA FILLER**

I.Yu. Dmitriev, N.S. Mikhailova, O.Yu. Solovyeva

Scientific Supervisor – O.Yu. Solovyeva, Candidate of Technical
Sciences, Associate professor

Yaroslavl State Technical University

The paper reveals the influence of the dosage of amine-containing organosilane as a coupling agent on the properties of rubber mixtures based on BNAS-28AMN butadiene-nitrile rubber and Rosil-175 silicic filler. It is shown that with the increase of organosilane content from 0.8 to 2.3 wt. the ability of filler particles to flocculate in non-vulcanized mixtures decreases, including the induction period of vulcanization, the rate of structuring rubber in the main period significantly increases and the time to achieve the technological optimum of vulcanization is shortened.

Keywords: butadiene-nitrile rubber, silica filler, flocculation, coupling agent, rubber mixture, rate of structuring.

Основные особенности формирования структуры и свойств смесей и резин на основе диеновых каучуков и кремнекислотных наполнителей (ККН) общеизвестны [1, 2]: высокая полярность поверхности частиц ККН обуславливает их высокую склонность к агломерации (флокуляции) при распределении в каучуковой матрице и адсорбцию на этой поверхности компонентов вулканизирующей группы. Следствием является, соответственно, повышение вязкости резиновых смесей и замедление процесса вулканизации. К действенным способам нивелирования этих нежелательных эффектов относится использование органосилов в качестве агентов сочетания, обеспечивающих повышение уровня взаимодействия между матрицей каучука и ККН и тем самым заметно снижающих склонность частиц ККН к агломерации, а также оказывающих положительное влияние, при соблюдении определенных условий, на кинетику вулканизации резиновых смесей.

В настоящее время в шинных рецептурах, содержащих кремнекислотный наполнитель, как правило, в качестве агента сочетания используют продукты на основе бис(триэтоксисилилпропил)тетрасульфида (TESPT), изготавливаемые разными производителями. Чаще всего в таких продуктах действующее вещество TESPT осаждено на поверхности частиц технического углерода N 330 (X50-S, ф. Evonik; OFS-6945, ф. XIAMETER; JH-S69C, ф. Jingzhou Jiangnan Fine Chemical Co., LTD и др.).

Авторами [3, 4] показана целесообразность силанизации ККН и в смесях на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК), предназначенных для различных РТИ. При этом также использовались продукты на основе TESPT. Однако следует принять во внимание, что многие РТИ изготавливаются в цветном исполнении. В этом случае техуглеродсодержащие модификаторы оказываются не вполне пригодными для введения в рецептуру смесей. С учетом этого в целях расширения ассортимента модификаторов, способных выполнять агентов сочетания в смесях на основе БНК и ККН, опробовано применение аминопропилтриэтоксисилана (торговая марка продукта OFS 6011).

Объектами исследования явились смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28АМН и кремнекислотного наполнителя марки Росил-175, взятого в дозировке 40 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Содержание силанизирующего агента составляло 0,8; 1,6 и 2,3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В качестве эталона использовалась смесь без органосилана. Состав вулканизирующей группы (ВГ), мас. ч. на 100 мас. ч. каучука: сера – 1,5; сульфенамид Ц – 1,4; цинковые белила – 3,0; стеарин – 1,0. Изготовление смесей осуществляли на лабораторных вальцах. Агент сочетания вводили в предварительно смешанные каучук и наполнитель с последующим прогревом смеси в режиме 140 °С x 7 мин, соответствующем условиям, при которых органосилан присоединяется к поверхности частиц ККН, обуславливая их гидрофобизацию [5]. В охлаж-

денные смеси вводили компоненты вулканизирующей группы. Вязкоупругие свойства смесей определяли на приборе RPA-2000 до и после введения компонентов ВГ. Испытание проводили при температуре 100 °С и частоте 0,1 Гц.

Согласно полученным данным (табл. 1) с увеличением дозировки органосилана уменьшается модуль накопления $G'_{0,98}$ при малой амплитуде деформации и эффект Пейна в невулканизованных смесях без ВГ, который оценивали по разности значений модуля накопления при малой и большой амплитудах деформации ($G'_{0,98\%} - G'_{100\%}$) (см. табл. 1). Это свидетельствует о снижении склонности частиц ККН к флокуляции вследствие протекания реакций силинизации их поверхности.

Таблица 1. Влияние дозировки аминоксодержащего органосилана OFS 6011 на вязкоупругие свойства резиновых смесей на основе каучука БНКС-28АН и Росила-175

Показатель	Без органосилана	Дозировка органосилана OFS 6011, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука		
		0,8	1,6	2,3
Резиновая смесь без ВГ				
$G'_{0,98\%}$, кПа	584	541	520	494
$(G'_{0,98\%} - G'_{100\%})$, кПа	488	426	416	386
$\Delta G'_{0,98\%}$	-	0,074	0,110	0,154
Резиновая смесь с ВГ				
$G'_{0,98\%}$, кПа	396	282	284	275
$(G'_{0,98\%} - G'_{100\%})$, кПа	324	207	199	198
$\Delta G'_{0,98\%}$	-	0,288	0,283	0,306

После введения компонентов вулканизирующей группы значения $G'_{0,98}$ и разности ($G'_{0,98\%} - G'_{100\%}$) уменьшаются при всех дозировках органосилана, по-видимому, прежде всего, вследствие механодеструкции каучука и одновременного протекания окислительных процессов с образованием в макромолекулах кислородсодержащих групп, повышающих сродство между каучуком и ККН. Обращает на себя внимание тот факт, что эффект силинизации наполнителя, который можно оценить по отношению к изменению Δ , например, показателя $G'_{0,98\%}$:

$$\Delta G'_{0,98\%} = (G'_{0,98\%}{}^{немод} - G'_{100\%}{}^{мод}) / G'_{0,98\%}{}^{немод},$$

в большей мере проявляется после введения вулканизирующей группы.

Вулканизационные характеристики смесей определяли на безроторном виброреометре MDR-2000 при температурах 143, 155 и 170 °С, время испытания составляло 20 мин. В рассматриваемом случае принимали во внимание две выходные характеристики: кривые зависимости от времени испытания действительной части крутящего момента M , и скорости ее изменения dM/dt .

Вследствие перестройки структуры при нагревании смеси в процессе испытания индукционный период, столь характерный для ускорителей серной вулканизации сульфенамидного типа, искажается: практически в самом его начале происходит скачок вязкости, который количественно оценивали по разности ($M_{Li} - M_L$), где M_L – минимальное значение, которое принимает M_t в процессе испытания, а M_{Li} – значение M_t , соответствующее времени окончания процесса флокуляции частиц ККН. Окончанием процесса флокуляции считали время, когда скорость изменения крутящего момента, обусловленного агломерацией частиц, после достижения максимума снижается до минимальных значений. Согласно данным, приведенным на рис. 1, а, с увеличением дозировки аминокислотосодержащего органосилана величина скачка вязкости уменьшается при всех температурах испытания. Одновременно растет максимальная скорость сшивания R_h (рис. 1, б) и сокращается время до достижения технологического оптимума вулканизации t_{90} .

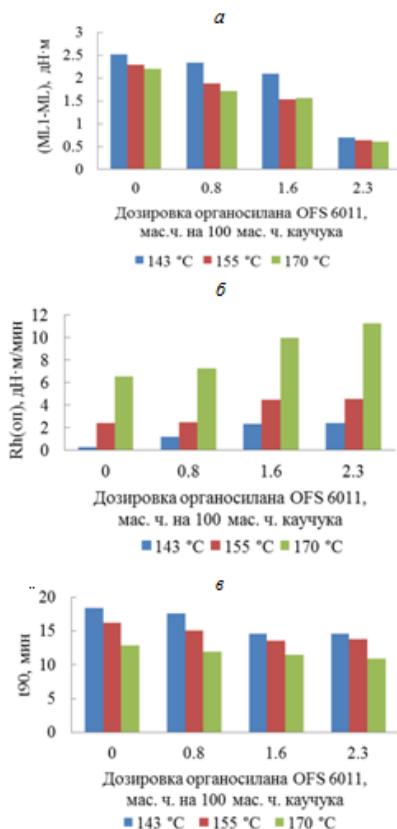


Рис. 1. Влияние дозировки органосилана OFS 6011 на реокинетические свойства резиновых смесей на основе БНКС-28АМН и Росила-175

Таким образом, с точки зрения влияния на процессы флокуляции частиц наполнителя, аминокислотосодержащий органосилан является достаточно эффективным агентом сочетания в смесях на основе бутадиеннитрильного каучука БНКС-28АМН и кремнекислотного наполнителя Росила-175. Ввиду заметного ускорения процессов сшивания в присутст-

вии этого модификатора его дозировка в рецептуре смеси будет определяться требованиями к периоду времени, в течение которого резиновая смесь должна находиться в вязкотекучем состоянии. Кроме того, необходимо учитывать уровень физико-механических показателей вулканизатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 1, 2. 1127 с.
2. *Кандырин К.Л.* Белая сажа для шинных резин: получение, свойства и применение // Промыш. производство и использование эластомеров. 2014. № 1. С. 24-33.
3. *Овсянникова Д.В.* Модификация композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков и кремнекислотных наполнителей: дис. ... канд. хим. наук. Ярославль, 2015. 181 с.
4. Влияние органосиланов на свойства смесей и резин на основе БНКС-40АМН и кремнекислотного наполнителя / Д.В. Овсянникова, О.Ю. Соловьева, М.Е. Соловьев, Е.А. Лущицкая // Каучук и резина. 2013. № 5. С. 24-28.
5. Increasing the silanisation efficiency of silica compounds / W. Dierkes, J.W.M. Noordermeer, C. van de Pol, M. Rinker, K.-U. Kelting // Kautschuk und Gummi, Kunststoffe. 2003. Bd. 56, № 6. P. 338-344.

**ВЛИЯНИЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА
НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИКАТОВ**

**С.А. Иванов, И.Н. Харитонов*, М.Ш. Гаситашвили,
О.Ю. Соловьева, В.В. Власов**

Научный руководитель – О.Ю. Соловьева, канд. техн. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет
*Акционерное общество «Ярославль-Резинотехника»

Исследовано влияние соотношения бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40АМ, поливинилхлорида и дибутилфталата на свойства получаемого полимерного композиционного материала (ПКМ). Получены данные, позволяющие определить минимальное содержание каучука, при котором возможно изготовление ПКМ на резиноперерабатывающем оборудовании.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, поливинилхлорид, ПВХ-пластизоль, пластификатор, полимерная композиция.

**THE IMPACT OF NITRILE BUTADIENE RUBBER (NBR)
ON THE PROPERTIES OF POLYMER COMPOUNDS BASED
ON THE PLASTICIZED POLYVINYLCHLORIDE(PVC) MIX**

**S.A. Ivanov, I.N. Kharitonov*, M.Sh. Gasitiashvily,
O.Yu. Solovyeva, V.V. Vlasov**

Scientific Supervisor – O.Yu.Solovyeva, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University
*Joint Stock Company «Yaroslavl-Rezinotehnika»

The influence of butadiene-nitrile rubber BNKS-40AM, polyvinylchloride and dibutylphthalate ratio on the properties of the resulting polymer composite material (PCM) is researched. Obtained the data, which allows to determine the minimum content of rubber, which makes it possible to manufacture resulting polymer composite material (PCM) on the rubber-processing equipment.

Keywords: butadiene-nitrile rubber, polyvinylchloride, PVC paste, plasticizer, polymer mix.

В настоящее время эластомерным материалам конкурентноспособную альтернативу все чаще начинают составлять поливинилхлоридные пластикаты, в частности при изготовлении покрытий для ткани. Преимущественное использование ПВХ как исходного сырья в этом случае объясняется его стойкостью к действию многих химически и физически агрессивных сред, низкой горючестью, широкими возможностями изменения свойств, относительно низкой стоимостью, легкостью переработки, возможностью окрашивания в разные цвета и т.д.

Одним из основных способов варьирования свойств ПВХ является его пластификация. Количество вводимого пластификатора определяется требованиями к конечному материалу. В результате из ПВХ получают как жесткие ПКМ, так и мягкие эластичные материалы [1, с. 191-193]. Пластификацией ПВХ занимаются практически с начала его производства. Поэтому ассортимент пластификаторов, используемых в ПВХ-композициях, весьма широк [2]. Он включает в себя низко- и высокомолекулярные пластификаторы. В настоящее время промышленность освоила выпуск более трехсот марок пластифицирующих агентов [3]. Низкомолекулярные пластификаторы имеют существенный недостаток - повышенную летучесть, обуславливающую нежелательное изменение свойств композиций, сокращение их срока эксплуатации и ухудшение экологической обстановки. Поэтому такие пластификаторы и содержащие их композиции подвергаются резкой критике со стороны различных природоохранительных и экологических организаций. Нивелировать указанные недостатки позволяет применение высокомолекулярных пластификаторов ПВХ. Однако при всей привлекательности последних от низкомолекулярных пластифицирующих агентов часто бывает сложно отказаться, поэтому принимаются компромиссные решения.

Такой подход был использован и в настоящей работе. Основные задачи на данном этапе исследования сводились к поиску состава базовой композиции на основе ПВХ, низкомолекулярного пластификатора и бутадиен-нитрильного каучука, имеющей заданный комплекс деформационно-прочностных свойств, и одновременно минимального содержания каучука, позволяющего изготавливать композицию на резиноперерабатывающем оборудовании с последующим нанесением ее на тканевую основу.

Объектами исследования явились полимерные композиции на основе поливинилхлорида (ПВХ SG-3) и бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40АН, содержащие дибутилфталат (ДБФ) и серную вулканизирующую группу для сшивания фазы каучука.

Поставленную задачу решали методом планирования эксперимента с использованием ортогонального центрального плана второго порядка. Содержание каучука принимали равным 100 мас. ч. Содержание ПВХ

и ДБФ варьировали в пределах от 100 до 240 мас. ч. и от 30 до 230 мас. ч. соответственно на 100 мас. ч. каучука. Схема планирования эксперимента приведена в таблице 1.

Таблица 1. Схема планирования эксперимента

№ опы та (u)	Условные единицы		Натуральные единицы		Результаты эксперимента			
	x_1	x_2	x_1 (ПВХ)	x_2 (ДБФ)	f_{100} , МПа	f_p , МПа	ε_p , %	θ , %
1	-1	-1	100	30	8,47	9,0	113	8,0
2	1	-1	240	30	19,19	19,2	100	29,3
3	-1	1	100	230	1,08	1,6	227	4,0
4	1	1	240	230	2,13	6,7	327	10,7
5	0	1	170	230	1,05	4,5	363	5,3
6	0	-1	170	30	18,41	18,4	100	36,0
7	1	0	240	130	5,03	11,8	247	5,3
8	-1	0	100	130	1,38	3,4	207	2,7
9	0	0	170	130	2,87	6,4	227	4,0

Композиционные смеси готовились на вальцах при введении в каучук ПВХ, предварительного набухшего в дибутилфталате и компонентов вулканизирующей группы. Далее смеси подвергали прогреву в вулканизационном прессе.

Дан анализ влияния содержания ПВХ и пластификатора на деформационно-прочностные свойства полимерного композиционного материала (ПКМ).

На рис. 1 приведены совмещенные контурные кривые зависимости условной прочности при растяжении (f_p) и относительного удлинения при разрыве (ε_p) образцов композиций от дозировки ПВХ и ДБФ. Первоначально приняты следующие допустимые значения деформационно-прочностных свойств: f_p – не менее 8 МПа; ε_p – не менее 200 %. ПКМ, соответствующий этим требованиям, должен содержать ПВХ в количестве 142÷240 мас. ч., ДБФ - 100÷140 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

На основе полученных данных можно определить минимальное содержание каучука, при котором возможно изготовление ПКМ на резиноперерабатывающем оборудовании. Выбрано несколько вариантов базовых составов ПКМ для проведения дальнейших исследований.

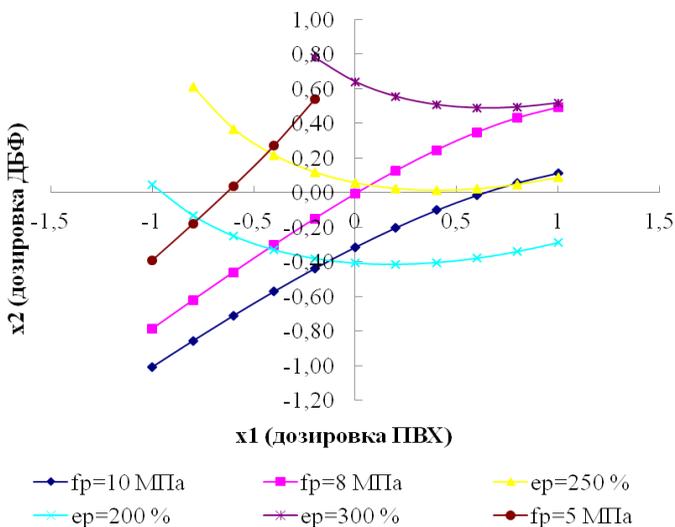


Рис 1. Совмещенные контурные кривые зависимости f_p и ϵ_p от дозировки ПВХ и ДБФ

Опробовано применение для изготовления ПКМ базовых составов промышленно выпускаемого пластизола ПВХ. Показано, что композиции технологичны, а их вулканизаты характеризуются достаточно высоким уровнем прочности, деформационной способности и морозостойкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поливинилхлорид / В.М. Ульянов, Э.П. Рыбкин, А.Д. Гуткович [и др.]. М.: Химия, 1992. 288 с.
2. Сыкалов Г.В. Разработка композиций поливинилхлорида с полимерными пластификаторами / Г.В. Сыкалов, В.Н. Красовский, В.И. Клочков // Изв. Волгоград. техн. ун-та. 2004. № 2. С. 99-101.
3. Поливинилхлоридные композиции отделочного назначения с улучшенными показателями термостабильности и цветостабильности / А.К. Мазитов, Л.Б. Степанова, Г.Ф. Аминова [и др.] // Электрон. науч. журн. «Нефтегазовое дело». 2014. № 3. С. 457-475.

УДК 67.05

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.М. Осипова, В.В. Власов, М.Е. Соловьев

Научный руководитель - В.В. Власов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Предлагается методика определения коэффициента теплопроводности полимерных композиционных материалов на разработанном и сконструированном авторами приборе.

Ключевые слова: коэффициент теплопроводности, полимерный композиционный материал

METHODOLOGY FOR DETERMINING OF THE THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

M.M. Osipova, V.V. Vlasov, M.E. Soloviev

Scientific Supervisor - V.V. Vlasov, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

A technique is proposed for determining of the coefficient of thermal conductivity of polymeric composite materials on a device designed and constructed by the authors.

Keywords: thermal conductivity coefficient, polymer composite material.

Теплопроводность и температуропроводность является одними из главных свойств материалов изделий, температура которых изменяется в процессе эксплуатации. Особенно это важно для резинотехнических изделий и автомобильных шин [1-4]. При циклических нагрузках происходит разогрев изделий, вызванный внутренним трением материалов. В большинстве случаев, локальный перегрев изделия является одним из факторов преждевременного выхода из эксплуатации. Поэтому при расчетах и конструировании резинотехнических изделий и автомобильных шин исследуются потенциально опасные зоны в изделии с точки зрения теплообразования и принимаются решения для их локализации методом рассеивания тепла в другие части изделия или окружающую среду. Для решения этой задачи, требуются знания

теплофизических свойств материалов - коэффициента теплопроводности и температуропроводности, определяемых на специальных приборах. Однако, ввиду достаточно узкой специализации и, как следствие, высокой стоимости, такое оборудование могут позволить себе только крупные исследовательские центры.

Для лабораторного исследования теплофизических характеристик полимерных композиционных материалов, на кафедре "Химическая технология биологически активных веществ и полимерных композитов" ФГБОУ ВО ЯГТУ был разработан и сконструирован специальный прибор, схема которого предоставлена на рис. 1.

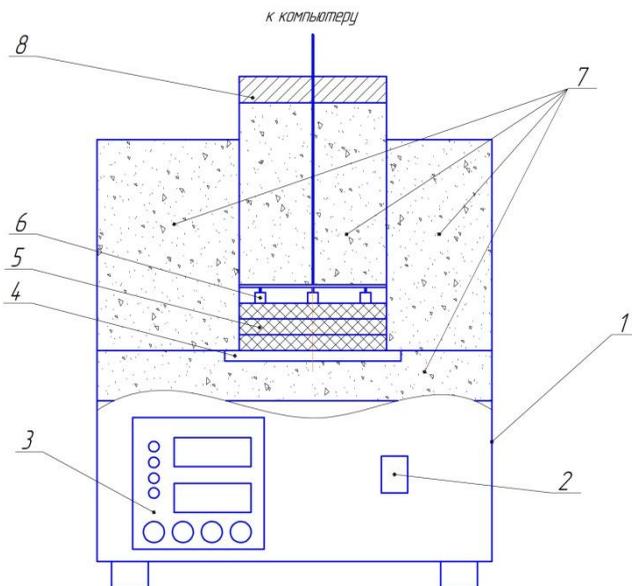


Рис. 1. Схема прибора для определения теплофизических свойств ПКМ:
1 – корпус; 2 – выключатель; 3 - ПИД-регулятор; 4 - нагревательный элемент;
5 - испытуемый образец; 6 - датчики температуры; 7 – теплоизолятор; 8 - груз

Прибор представляет собой металлический корпус 1 размерами 140x150x160 мм. Для проведения испытания используются образцы в виде цилиндра диаметром 50 мм и толщиной 5...20 мм. Испытуемый образец или несколько наложенных друг на друга образцов 5 помещаются на нагревательный элемент 4, на котором с помощью ПИД регулятора поддерживается постоянная температура испытаний с точностью $\pm 0,5$ °С. Теплоизолятор 7 препятствует теплоотдаче через боковые поверхности прибора, нагревательного элемента и испытываемого образца (образцов) 5.

С помощью установки регистрирующего элемента с термодатчиками *b* происходит замер температуры верхней поверхности образца (образцов), сигнал от которых передается с помощью интерфейса на компьютер, где происходит дальнейшая обработка полученных данных. Для более плотного прилегания датчиков к образцу, в регистрирующем элементе, через теплоизолятор установлен прижимной груз 8.

Распространение тепла в приборе подчиняется одномерному уравнению теплопроводности при постоянной температуре на нижней границе и отсутствии теплоотдачи на верхней границе. При этих условиях уравнение теплопроводности имеет аналитическое решение в виде тригонометрических рядов, которое приводит к выражению для температуры на верхней границе [5].

Для обработки экспериментов создано специальное приложение на базе пакета LibreOffice Calc, обеспечивающее возможность быстрого ввода исходных данных и расчета определяемых параметров. Входными параметрами является температура нагревателя, а также набор значений времени и температуры для различных параллельных опытов. Для каждого значения времени и температуры по всем опытам автоматически производится вычисление коэффициента теплоотдачи по формуле, затем автоматически вычисляется среднее значение.

На основании численного решения уравнения теплопроводности, программа выдает результат - значение коэффициентов теплопроводности и температуропроводности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маркелов В.Г.* Моделирование процесса вулканизации толсто стенных резиновых изделий / В.Г. Маркелов, М.Е. Соловьев // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2007. Т 50, № 4. С. 95-99
2. *Маркелов В.Г.* Оценка параметров модели реакции вулканизации шинных резин в рамках формальной кинетической схемы / В.Г. Маркелов, М.Е. Соловьев // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2008. Т 51, № 4. С. 40-42
3. Моделирование вулканизации резиновых изделий / М.Е. Соловьев, В.Г. Маркелов, А.Б. Раухваргер. Saarbrucken: LAP Lambert Academic Publishing. 2013. 297 с.
4. *Власов В.В.* Фрикционное взаимодействие эластомерных композитов с твердой поверхностью в присутствии воды / В.В. Власов, М.Е. Соловьев. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. 175 с.
5. *Соловьев М.Е.* Аналитическое решение уравнения диффузии в пакете Maple: учеб. пособие / М.Е. Соловьев, А.Б. Раухваргер. Ярославль, 2004. 95 с.

РОТАЦИОННОЕ ФОРМОВАНИЕ – КАК МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л.В. Ляшук, Р.М. Долинская

Научный руководитель – Р.М. Долинская, канд. хим. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Ротационное формование является одним из наиболее быстро развивающихся методов изготовления изделий из полимеров. Этот метод позволяет производить высококачественную конкурентоспособную товарную продукцию для различных сфер применения.

***Ключевые слова:** ротационное формование, метод, товарная продукция.*

ROTARY FORMING - AS A METHOD OF MANUFACTURE OF PRODUCTS FROM POLYMER MATERIALS

L.V. Lyashuk, R.M. Dolinskaya

Scientific Supervisor - R.M. Dolinskaya, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

Rotational molding is one of the fastest growing methods of manufacturing products from polymers. This method allows to produce high-quality competitive marketable products for various applications.

***Keywords:** rotational molding, method, commercial products.*

Ротационное формование (rotomolding), называемое также ротационным литьем, было изобретено более 50 лет назад. Процесс ротационного формования относительно прост, что позволяет получать высококачественные изделия. Ротационное формование является одним из наиболее быстро развивающихся методов изготовления изделий из полимеров. Данная технология применяется для получения крупногабаритных изделий, а также товаров народного потребления и деталей машиностроения, деталей приборов и корпусных деталей мебели, лодок и многого другого. Однако основным преимуществом является возможность изготавливать бочки, баки, цистерны, поддоны (паллеты), контейнеры, коробки, дорожные тумбы, втулки, трубы и многое другое.

Методом ротационного формования можно получать изделия с многослойными стенками из нескольких полимеров, а также заформовывать в изделия различные детали и высококачественные графические изображения. Ротационное формование позволяет производить изделия объемом до 10 000 л с толщиной стенок 0,8-20 мм.

Методом ротационного формования можно перерабатывать практически любое сырье, которое переходит в вязкотекучее состояние, является жидкостью или же пастой (пластизоли). Для переработки используют порошки или гранулы термопластов и реактопластов, терморактивные олигомеры и даже мономерные композиции с инициаторами или катализаторами полимеризации. В настоящее время для переработки методом ротационного формования используются в основном несколько видов термопластов: наполненный техническим углеродом полиэтилен (ПЭ), полиамид (ПА), поликарбонат (ПК), полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ, ПЭТ). Доминирующую роль среди материалов для ротационного формования играет полиэтилен.

Применяется ПЭ низкого, среднего, высокого давления, пространственносшиваемый ПЭ. Наибольшее количество изделий выпускается из линейного полиэтилена низкого давления. Достоинства ПЭ — высокая термостабильность, легкая перерабатываемость гранул в порошок, относительно низкая стоимость. На долю других полимеров приходится от 5 до 15 %.

Процесс ротационного формования отличается простотой и включает три основных стадии:

I – дозирование сырья;

II – нагревание формы и формование изделия;

III – охлаждение и извлечение изделия.

На первой стадии в холодную форму, представляющую собой полную раковинобразную конструкцию, загружается определенное количество полимерного материала.

Далее (стадия II) герметично закрытую форму помещают в камеру нагрева, где и происходит собственно процесс формования. При этом с помощью соответствующих устройств форма приводится во вращение относительно двух осей. При вращении с относительно невысокой частотой расплавленный полимер распределяется по стенкам формы, а одновременный нагрев формы способствует его расплавлению с образованием тонкого покрытия в виде оболочки. Выбор частоты вращения формы необходимо согласовывать со скоростью нарастания вязкости, иначе возможно образование так называемого «болота» - скопление расплава полимера в нижней части формы. Если скорость полимеризации, а, следовательно, скорость нарастания вязкости велики, то при низких частотах

вращения весь полимер не сумеет из «болота» равномерно распределиться по поверхности формы. Как правило, частота вращения форм при использовании жидких компонентов в 1,5-2 раза выше, чем при формовании изделий из твердых веществ.

Последняя стадия III заключается в охлаждении формы с отформованным изделием, которое может осуществляться с помощью холодного воздуха или водяного тумана; при этом форма продолжает вращаться для полного и равномерного затвердевания полимера по всей поверхности формы. После завершения охлаждения форма раскрывается и готовое изделие извлекается из нее; благодаря усадке материала при охлаждении изделия процесс извлечения не вызывает затруднений. Процесс происходит при атмосферном давлении, условия формования исключают значительные нагрузки на стенки оснастки, поэтому формы для ротационного формования могут иметь тонкие стенки и относительно дешевы. Для обогрева форм используется горячий воздух (электрические нагреватели) или сжигаемый природный газ.

Выбор оборудования для ротационного формования определяется конфигурацией и размерами изделия, типом материала и серийностью производства. Оборудование для ротационного формования весьма разнообразно – от простых устройств типа стаканов с одной осью вращения, служащих, как правило, для изготовления емкостей с открытой горловиной из смесей жидкости и порошка, до карусельных систем с большим количеством форм, служащих для изготовления небольших изделий, или челночного оборудования для изготовления крупногабаритных изделий. Наиболее широко применяются одно-, трех- и четырехшпиндельные установки непрерывного и периодического действия. Формы крепятся на рычагах, так называемой «руках», которые осуществляют вращение формы и перемещают ее из одной зоны в другую. Чаще всего для повышения производительности используют многогнездные машины карусельного типа с тремя или четырьмя «руками». Это позволяет увеличить производительность, сократить расход тепла и получать несколько разных изделий одновременно. Предусмотрена возможность подачи сжатого воздуха или инертного газа в форму через валы «руки». Каждая «рука», на которой смонтировано несколько форм, находится в соответствующей зоне технологического цикла: на первой позиции происходит подготовка формы и загрузка исходного материала. В камере нагрева осуществляется формование изделия и его выдержка, после чего форма, пройдя промежуточную позицию, поступает в камеру на охлаждение. Время нахождения «руки» в определенной зоне определяется временем формования самого трудоемкого изделия, после чего производится одновременное перемещение «рук» в следующую зону технологического цикла. Такая конструкция позволяет добиться производительности до 500 изделий в час.

Для получения длинномерных изделий, когда длина изделия существенно больше ширины, например, лодок, используют машины типа «rock&roll». В таких машинах одна из осей совершает колебательное (качательное) движение, а вторая - вращательное. Качательный процесс вместо полноценного вращательного значительно снижает мобильность порошкового сырья внутри формы, для более эффективного использования энергии проектируются в виде горячевоздушных печей.

К преимуществам ротационного формования, по сравнению с другими методами получения полых изделий, относятся простота изготовления и дешевизна оснастки, возможность варьирования толщины стенки (вплоть до 15-20 мм), возможность образования отверстий в стенке изделий или локальное изменение толщины стенки за счет изменения теплопроводности стенки формы, очень низкий уровень остаточных напряжений в готовом изделии, практически полное отсутствие отходов и затрат на дополнительную механическую обработку готовых изделий, низкая стоимость оснастки и, как следствие, экономичность процесса. Отформованные изделия имеют гладкую поверхность без сварных швов, снижающих прочность изделий. При этом наиболее прочными являются углы и кромки изделия, которые обладают наименьшей прочностью при раздувом и пневмовакуумном формовании.

Недостатками процесса являются длительность цикла формования и трудоемкость извлечения полученного изделия из формы, ограниченный выбор материалов и их относительно высокая стоимость (необходимость размолла, дополнительные требования по упаковке и др.), низкий уровень размерной точности готовых изделий и сложности в формировании ребер жесткости изделия.

Ротационное формование является универсальным способом переработки полимерных материалов, позволяющим производить высококачественную конкурентоспособную товарную продукцию для различных сфер применения. Промышленность ротационного формования находится в стадии роста. Возможности ротационного формования, потребительские свойства изделий, получаемых ротационным формованием малоизвестны.

**ВЛИЯНИЕ ПЕРОКСИДОВ НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ
НА ОСНОВЕ ГИДРИРОВАННОГО
БУТАДИЕН–НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА**

**А.А. Андреева, И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин,
Н.И. Кольцов**

Научный руководитель – Н.И. Кольцов, д-р хим. наук,
профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследовано влияние пероксидов на физико–механические и эксплуатационные свойства резины на основе гидрированного бутадиен–нитрильного каучука.

Ключевые слова: резина, пероксиды, термоагрессивостойкость, физико–механические и эксплуатационные свойства.

**INFLUENCE OF PEROXIDES ON PROPERTIES
OF RUBBER ON BASIS HNBR**

A.A. Andreeva, I.S. Spiridonov, N.F. Ushmarin, N.I. Koltsov

Scientific Supervisor – N.I. Koltsov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The influence of peroxides in various quantities on the physical–mechanical and performance properties of rubber on the base of HNBR.

Keywords: rubber, peroxides, thermo and aggressive fortitude, physical–mechanical and performance properties.

В нефтегазодобывающей промышленности для герметизации обсадных колонн в составе пакерно–якорного оборудования используются резиновые уплотнительные элементы. Эти уплотнительные элементы должны работать при высоких температурах в условиях воздействия агрессивных сред (высокосернистая нефть, сероводород, многофазный флюид нефть – газ – вода). Для изготовления таких уплотнительных элементов используются резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков

(БНК). В работе [1] показано, что применение пероксидов по сравнению с серной вулканизирующей системой обеспечивает получение резин на основе БНК с более высокими физико-механическими показателями и стойкостью к термическому старению. Однако такие резины не выдерживают требуемых сроков эксплуатации и не могут использоваться при температурах выше 100 °С. В работе [2] показана возможность увеличения физико-механических свойств и термостойкости резин на основе гидрированных БНК (ГБНК) с пероксидной вулканизирующей системой. В связи с этим нами исследовано влияние пероксидов на свойства резины на основе ГБНК.

Резиновая смесь изготавливалась на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150. В состав исследуемой резиновой смеси входили каучук - ZN 35056; вулканизирующие агенты - Новоперокс БП-40, Perkadox BC-FF; ускорители и активаторы вулканизации, противостарители, модификаторы, наполнители. В вариантах 1-3 (1 – 10,00 мас. ч., 2 – 8,00 мас. ч., 3 – 6,00 мас. ч.) резиновой смеси использовался Новоперокс БП-40, в вариантах 4 и 5 применялся Perkadox BC-FF (4 – 6,00 мас. ч., 5 – 4,00 мас. ч.). Эффективность использования пероксидов для каждого варианта оценивали по реометрическим свойствам резиновой смеси (150°С, 30 мин), физико-механическим показателям вулканизатов (150°С, 30 мин) и изменениям этих показателей после выдержки вулканизатов в агрессивной среде СЖР-1 при 125 °С в течение 24 часов и в смеси изооктан+толуол (70 : 30) при 23 °С в течение 24 часов.

На рис. 1 приведены результаты исследования влияния пероксидов на реометрические свойства резиновой смеси.

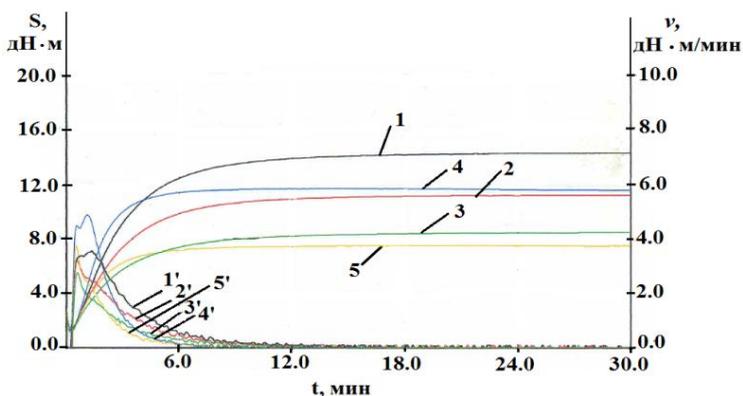


Рис. 1. Зависимости крутящего момента (1-5) и скорости вулканизации (1'-5') резиновой смеси от времени (номера кривых соответствуют номерам вариантов резиновой смеси)

Из рис. 1 следует, что для пятого варианта резиновой смеси, содержащего Perkadox BC-FF в количестве 4,00 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, наблюдаются наименьшие максимальный и минимальный крутящие моменты. Наибольшее время начала вулканизации наблюдается для первого варианта резиновой смеси, содержащего Новоперокс БП-40 в количестве 10,00 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, а наименьшее время оптимума вулканизации - для четвертого варианта резиновой смеси.

В табл. 1 приведены результаты исследования влияния пероксидов на физико-механические и эксплуатационные свойства вулканизатов.

Таблица 1. Свойства вулканизатов

Показатели	Варианты резиновой смеси				
	1	2	3	4	5
f_p , МПа	15,0	15,6	12,3	17,1	15,1
ε_p , %	410	330	340	520	410
H, ед. Шор А	60	60	65	64	61
Изменение свойств вулканизатов в среде СЖР-1 (режим 150 °С × 24 ч)					
Δf_p , %	+32	+14,1	+28,5	+17,0	+25,2
$\Delta \varepsilon_p$, %	-19,5	-11,3	-19,5	-15,3	0
ΔH , усл. ед. ИСО	+13	+7	+7	+6	+11
Степень набухания вулканизатов в агрессивных средах					
СЖР-1 (150 °С×24 ч)	2,2	11,7	4,2	4,4	3,7
И+Т (23 °С×24 ч)	25,5	26,1	26,8	24,7	25,5
Примечание: f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; Δf_p , $\Delta \varepsilon_p$ – относительное изменение условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве; ΔH – разность твердостей вулканизатов после и до выдержки в нефти.					

Как видно, условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве достигают наибольших значений для вулканизата четвертого варианта резиновой смеси. Наименьшими изменениями физико-механических свойств после суточной выдержки в СЖР-1 и смеси И+Т характеризуется также вулканизат четвертого варианта резиновой смеси. Степень набухания вулканизатов всех вариантов резиновой смеси практически одинакова в смеси И+Т и незначительно отличается после выдержки в СЖР-1.

Таким образом, резина, содержащая Perkadox BC-FF в количестве 6,00 мас. ч. на 100 мас. ч. ГБНК, может применяться для изготовления уплотнительных элементов, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами.

Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор №03.G25.31.0227.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оценка эффективности применения пероксидов в эластомерных композиционных материалах на основе бутадиен-нитрильных каучуков / А.Ю. Юрченко, А.А. Канаузова, Ю.Л.Морозов, С.В. Резниченко // Каучук и резина – 2017: традиции и новации: сб. материалов VII Всерос. конф. М., 2017. С. 50-51.
2. Разработка термоагрессивостойкой резины для пакерующих элементов / С.И. Сандалов, М.С. Резников, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т.17, № 9. С. 129–132.
3. Влияние гидрированных бутадиен–нитрильных каучуков на физико-механические свойства резины / И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов // Науч.-техн. и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем: сб. материалов Юбилейной семидесятой Всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием. Ч. 1. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. С. 326-328.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ *ТРАНС*-ПОЛИНОРБОРНЕНА НА СВОЙСТВА НЕФТЕНАБУХАЮЩЕЙ РЕЗИНЫ

А.С. Васильева, Е.Н. Егоров, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов

Научный руководитель – Н.И. Кольцов, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследовано влияние транс-полинорборнена на свойства нефтенабухающей резины, содержащей 70,0 мас. ч. изопренового и 30,0 мас. ч. бутадиен-нитрильного каучуков, которая может быть использована для изготовления нефтенабухающих уплотнительных элементов в нефтегазодобывающей промышленности.

Ключевые слова: резина, набухание, нефть, уплотнительные элементы, транс-полинорборнен, физико-механические и эксплуатационные свойства.

THE INFLUENCE OF *TRANS*-POLYNORBORNENE ON PROPERTIES OF OIL-SWELLING RUBBER

A.S. Vasileva, E.N. Egorov, N.F. Ushmarin, N.I. Kol'tsov

Scientific Supervisor – N.I. Kol'tsov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The influence of trans-polynorbornene on the properties of oil-swelling rubber containing 70,0 mass parts of isoprene and 30.0 mass parts butadiene-nitrile caoutchoucs. This rubber can be used for the manufacture of sealing elements.

Keywords: rubber, swelling, oil, sealing elements, trans-polynorbornene, physical–mechanical and operational properties.

В нефтегазодобывающей промышленности актуальной проблемой является создание уплотнительных элементов пакеров. Такие пакеры используются для герметизации интервала между скважиной и грунтом при добыче нефти [1]. В настоящее время применяются гидравлические пакеры, состоящие из нескольких уплотнительных элементов, монтаж и ремонт которых достаточно дорог и трудоёмок. В связи с этим представляет интерес разработка нефтенабухающих резиновых

уплотнительных элементов, которые увеличиваются в объеме, вступая в контакт с определенными жидкостями – нефтью, растворами на углеводородной основе, буровыми растворами на углеводородной основе, дизельным топливом и конденсатом [2]. Вследствие увеличения объема уплотнительного элемента закупоривается затрубное пространство в обсаженных и необсаженных стволах скважин, обеспечивая тем самым герметизацию зонального межстволового пространства между скважиной и грунтом. В работе [3] исследованы свойства нефтенабухающей резины на основе изопренового СКИ-3 и бутадиен-нитрильных каучуков с различным содержанием нитрилакриловой кислоты. В продолжение этой работы нами исследовано влияние *транс*-полинонборнена на свойства нефтенабухающей резины, на основе каучуков СКИ-3 и БНКС-18АМН.

В состав резиновой смеси входили каучуки СКИ-3 и БНКС-18АМН, *транс*-полинонборнен, сера, тиазол 2 МБС, дифенилгуанидин, цинковые белила, технический углерод Т 900 и другие ингредиенты. Резиновую смесь готовили путем смешения каучуков с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 в течение 30 мин. В дальнейшем проводилась вулканизация резиновой смеси при температуре 150°С в течение 30 минут в двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом вулканизационном прессе ВП-400-2Э. Для полученных в форме стандартных образцов вулканизатов определялись физико-механические показатели, а также степень набухания после выдержки в нефти. В таблице приведены варианты резиновой смеси на основе комбинации каучуков БНКС-18АМН : СКИ-3 = 30 : 70 мас. ч. с различным содержанием *транс*-полинонборнена, а также результаты исследования физико-механических и эксплуатационных свойств вулканизатов. На рисунке представлены значения степени набухания вулканизатов в нефти.

Данные табл. 1 показывают, что при увеличении содержания *транс*-полинонборнена происходит понижение условной прочности при растяжении, твёрдости по Шору А и эластичности по отскоку вулканизатов резиновой смеси. Вулканизат 2 варианта резиновой смеси обладает наибольшими величинами относительного удлинения при разрыве и сопротивлением раздиру. Из результатов исследования изменений физико-механических свойств вулканизатов после суточной выдержки при 100°С в нефти следует, что среди вариантов 2-4 наименьшими изменениями условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости характеризуется вулканизат 2 варианта резиновой смеси, содержащий 5,0 мас. ч. *транс*-полинонборнена. Этот вулканизат обладает наибольшей степенью набухания в нефти (до 280 % в течение 10 суток) (рис. 1).

Таблица 1. Варианты резиновой смеси и свойства вулканизатов на их основе

Ингредиенты, показатели	Варианты (мас. ч.)			
	1	2	3	4
<i>Транс</i> -полинонборбрен	–	5,0	10,0	15,0
Физико-механические свойства вулканизатов (150°C, 30 мин)				
f_p , МПа	5,0	4,5	3,5	3,8
ε_p , %	410	450	350	390
H , ед. Шор А	51	47	48	45
B , кН/м	13	17	16	12
S , %	46	42	40	38
Изменение свойств вулканизатов после выдержки в нефти (100 °С, 24 ч)				
Δf_p , %	-69,1	-74,6	-78,2	-81,4
$\Delta \varepsilon_p$, %	-19,5	-33,3	-33,8	-34,3
ΔH , ед Шор А	-1	-2	-3	-3
<i>Примечание:</i> f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; B – сопротивление раздиру; S – эластичность по отскоку; Δf_p , $\Delta \varepsilon_p$ – относительное изменение условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве; ΔH – разность твердостей вулканизатов после и до выдержки в нефти.				

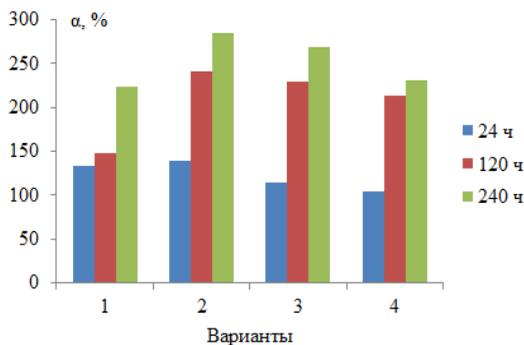


Рис. 1. Степень набухания вулканизатов резиновой смеси в зависимости от продолжительности выдержки в нефти при 100 °С: 1 - 1 сутки; 2 - 5 суток; 3 - 10 суток

Таким образом, резина, содержащая 70,0 мас. ч. изопренового СКИ-3 и 30,0 мас. ч. бутадиен-нитрильного БНКС-18АМН каучуков и 5,0 мас. ч. *транс*-полинонборбрена, характеризуется достаточными физико-механическими показателями, высокой абсорбционной способностью к нефти и может быть использована в качестве основы для изготовления ограниченно нефтенабухающих уплотнительных элементов.

Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор №03.G25.31.0227.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обзор конструкций набухающих пакеров и возможности их применения на месторождениях Азербайджана / Ш.П. Казымов, Э.С. Абдуллаева, Н.М. Раджабов, Ш.П. Казымов // Научные труды. 2015. № 3. С. 43-51.
2. Разработка резины для водонефтенабухающих пакеров / Н.Ф. Ушмарин, Д.В. Пелипенко, С.И. Сандалов, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов // Каучук и Резина – 2017: традиции и инновации: сб. материалов VII Всерос. конф. М., 2017. С. 56-57.
3. Исследование нефтенабухающей резины на основе изопренового и бутадиен-нитрильных каучуков / А.С. Васильева, Е.Н. Егоров, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Науч.-техн. и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем: сб. материалов Юбилейной семидесятой всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием. Ч.1. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. С. 323-325.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ**

К.Ю. Егорова, М.В. Кузьмин

Научный руководитель – М.В. Кузьмин, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова

Исследовано влияние различных растворителей на физико-механические свойства пленок на основе модифицированного поливинилового спирта

Ключевые слова: полимерный гидрогель, поливиниловый спирт, модификация полимерных гидрогелей.

**INFLUENCE OF NATURAL SOLVENTS
ON THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES
OF POLYMER HYDROGELS BASED
ON POLYVINYL ALCOHOL**

K.Y. Egorova, M.V. Kuzmin

Scientific Supervisor – M.V. Kuzmin, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The influence of various solvents on the physico-mechanical properties of membrane based on modified polyvinyl alcohol was studied.

Keywords: polymeric hydrogel, polyvinyl alcohol, modification of polymeric hydrogels.

На сегодняшний день существует не так много физиологически индифферентных к кожным покровам полимеров. Один из таких полимеров – поливиниловый спирт, гидрогели на его основе образуют прочную пленку, которая совместно с бактерицидом не пропускает бактерии извне, и не дает им развиваться под пленкой. При внедрении в смесь гидрогеля ПВС дополнительных растворителей можно придать пленке определенные свойства, такие как эластичность, прочность при растяжении, устойчивость к различным растворителям [1]. Физико-механические

свойства полимеров являются одними из основных видов испытаний пленочных материалов. При этих исследованиях наиболее точно определяются механические характеристики, такие как прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве пленки (ГОСТ 11262-80). Составы полимерных гидрогелей готовили на лабораторном диспергаторе при постоянстве температуры и оборотов режущей насадке мешалки. После получения однородного геля добавляли различные растворители или смесь растворителей, таких как диметилсульфоксид (ДМСО), этанол, фенкосиэтанол (ФЭ), в различном соотношении не более 5 % от общей массы гидрогеля. После полного смешения всех компонентов, температуру гидрогеля доводили до комнатной и наносили образцы на стекло тонким слоем (2-3 мм), и давали полностью высохнуть. Затем при помощи разрывной электромеханической машины (РЭМ 10-а-2) проводили эксперимент на определение относительного удлинения полученных образцов. Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Относительное удлинение полученных полимерных пленок

Состав		F , кН	ε , %
1	ПВС/Вода	0,11	103
2	ПВС/Вода/ДМСО	0,06	540
3	ПВС/Вода/Этанол	0,10	325
4	ПВС(25 %)/Вода/ДМСО/ Этанол/ФЭ	0,07	276
5	ПВС(15 %)/Вода/ДМСО/ Этанол/ФЭ	0,005	277

Как видно из табл. 1, введение в состав гидрогеля пластифицирующих добавок, таких как этанол, диметилсульфоксид и фенкосиэтанол сказывается на их прочности при растяжении и на относительном удлинении при разрыве готовых пленок. Например, при введении 5 %-ного раствора этанола в состав геля незначительно уменьшается прочность при растяжении, но резко увеличивается относительное удлинение при разрыве. Введение диметилсульфоксида в два раза уменьшает прочность, но в пять раз увеличивает эластичность. При этом введение фенкосиэтанола совместно с диметилсульфоксидом приводит к увеличению упругости. Совместное использование всех модифицирующих добавок с различным содержанием полимера приводит к незначительному увеличению прочности при сохранении эластичности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Криштафович В.И. Физико-химические методы исследования: Учебник. М.: Дашков и К, 2015. 208 с.

МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА РАЗЛИЧНЫМИ МАРКАМИ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНГЛЕКОЛЕЙ

К.Ю. Егорова, М.В. Кузьмин

Научный руководитель – М.В. Кузьмин, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова

Проведена модификация гидрогелей поливинилового спирта различными полиэфирами. Исследованы физико-химические и реологические свойства полученных составов.

***Ключевые слова:** полимерный гидрогель, поливиниловый спирт, модификация полимерных гидрогелей, полиэфиры, вязкость, время отвержения, пленки поливинилового спирта*

MODIFICATION OF HYDROGELS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL BY VARIOUS BRANDES OF POLYOXYETHYLENE GLUEBLES

K.Y. Egorova, M.V. Kuzmin

Scientific Supervisor – M.V. Kuzmin, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The modification of hydrogels of polyvinyl alcohol with various polyesters was carried out. The physico-chemical and rheological properties of the obtained compositions were studied.

***Keywords:** polymer hydrogel, polyvinyl alcohol, modification of polymer hydrogels, polyesters, viscosity, rejection time, polyvinyl alcohol films*

Модификация полимерных гидрогелей на сегодняшний день является одним из актуальнейших направлений в химии высокомолекулярных соединений. Пенки, полученные на основе гидрогелей поливинилового спирта имеют ряд уникальных свойств, таких как устойчивость к большинству растворителей, отличную адгезию, они физиологически нейтральны, то есть подходят для использования в качестве основ раз-

личных лечебных гелей в ветеринарии и медицине. Единственный недостаток данных пленок, это недостаточная эластичность и пластичность, также гидрогели сравнительно быстро набирают вязкость. Именно эти характеристики мы попытались улучшить путем введения в состав гидрогелей поливинилового спирта различных марок полиоксиэтиленгликолей, в количестве 1 к 1 с поливиниловым спиртом.

Таблица 1. Технологические, кинетические и физико-механические свойства полученных полимерных пленок

Составы гидрогелей с	Вязкость, мПа	Время отверждения пленок	Степень набухания, %	ϵ , %
Л-373	31150	9	209	153
Л-502	41994	10	179	178
Л-1052	126044	13	143	279
Л-3003	247902	23	115	127
Л-6003	499032	30	67	54
Чистый гидрогель	20000	5	220	103

Исходя из данных табл. 1 видно, что введение в состав гидрогеля поливинилового спирта различных марок Лапрола увеличивает время высыхания, Л-373, Л-502 и Л-1052 увеличивают относительное удлинение при растяжении, более высокомолекулярные полиэферы уменьшают относительное удлинение при растяжении. Установлено, что с увеличением молекулярной массы полиоксиэтиленгликолей увеличивается вязкость гидрогелей, тем самым способствует увеличению количества внедряемых добавок (антисептики, антибиотики, анальгетики) в конечный продукт. Степень набухания один из основных параметров подобных пленок, чем меньше степень набухания, тем больше адгезия. Из полученных результатов видно, что с увеличением молекулярной массы Лапролов устойчивость к набуханию заметно увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев В.В. Физика и химия полимеров : учеб. пособие / В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. 45 с.

ВЛИЯНИЕ СЭВИЛЕНОВ НА СВОЙСТВА НЕФТЕНАБУХАЮЩЕЙ РЕЗИНЫ

К.В. Ефимов, Д.В. Пелипенко, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов

Научный руководитель – Н.И. Кольцов, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследовано влияние сополимеров этилена с винилацетатом на физико–механические и эксплуатационные свойства резины на основе комбинации бутадиен–нитрильного и изопренового каучуков.

Ключевые слова: резина, сэвилены, нефтенабухающая резина, физико–механические и эксплуатационные свойства.

INFLUENCE OF SEVILENES ON PROPERTIES OF OIL-SWELLING RUBBER

K.V. Efimov, D.V. Pelipenko, N.F. Ushmarin, N.I. Kol'tsov

Scientific Supervisor – N.I. Koltsov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

Influence copolymers of ethylene with vinyl acetate on the physical–mechanical and performance properties of rubber on the basis of combination of butadiene–nitrile and isoprene caoutchoucs was investigated.

Keywords: rubber, sevilenes, oil-swelling rubber, physical–mechanical and performance properties.

Для повышения эксплуатационных свойств резинотехнических изделий в резиновые смеси вводятся различные технологические добавки [1]. Такими добавками могут служить сополимеры этилена с винилацетатом (сэвилены), которые способствуют повышению прочностных и эксплуатационных свойств резин за счет хорошей совместимости с молекулами карбоцепных каучуков. В работе [2] исследовано влияние сэвилена в смеси с транс-полиноборненом на свойства резин, основой которых являлась комбинация каучуков СКИ-3 и СКМС-30 АРК. Показано, что введение сэвилена в состав резиновой смеси приводит к увеличению сорбционной способности резины. В связи с этим в данной работе исследовано влияние различных марок сэвиленов

на свойства резины, применяемой для изготовления нефтенабухающих уплотнительных элементов.

Резиновая смесь изготавливалась путём смешения комбинации каучуков БНКС-18АМН и СКИ-3 с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150. В исследованные варианты резиновой смеси, за исключением её базового варианта, вводились сэвилены, которые характеризуются различным содержанием винилацетата в своем составе и разным показателем текучести: сэвилен 11104-030 - содержание винилацетата 5-7 %, показатель текучести равен 1-5 г/10 мин при температуре 190 °С; сэвилен 11808-340 - содержание винилацетата 26-30 % показатель текучести 28-40 г/10 мин при 125°С; ЭВА MarPol 1802 - содержание винилацетата 16-20 %, показатель текучести 2-3 г/10 мин при 190 °С. Вулканизацию стандартных образцов резиновых смесей проводили при температуре 150 °С в течение 30 мин в двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом вулканизационном прессе ВП-400-2Э.

Физико-механические показатели вулканизатов определялись согласно действующим стандартам. В табл. 1 приведены результаты исследования влияния сэвиленов на физико-механические и эксплуатационные свойства резины.

Таблица 1. Варианты, свойства резиновой смеси и вулканизатов

Сэвилены, показатели	НТД	Варианты резиновой смеси						
		1	2	3	4	5	6	7
Сэвилен 11104-030	-	-	5,0	10,0	-	-	-	-
Сэвилен 11808-340	-	-	-	-	5,0	10,0	-	-
ЭВА MarPol 1802	-	-	-	-	-	-	5,0	10,0
Физико-механические свойства резины								
f_p , МПа	$\geq 10,0$	17,3	14,0	14,2	17,9	16,1	14,4	10,7
ε_p , %	≥ 200	510	420	490	520	570	500	460
B , кН/м	-	27,0	34,0	29,3	36,2	32,5	30,2	35,0
S , %	-	44	42	42	44	42	40	42
H , ед. Шор А	-	56	62	63	62	60	59	62
Степень набухания (α) вулканизатов по массе после их выдержки в нефти при 100 °С, %								
α (24 ч.)		+100,3	+93,4	+92,4	+95,5	+92,2	+86,1	+88,0
α (48 ч.)		+114,4	+107,4	+108,2	+117,2	+114,0	+112,3	+112,8
α (72 ч.)		+189,7	+172,4	+167,5	+212,8	+148,9	+124,0	+143,9
α (240 ч.)		+114,0	+121,5	+129,6	+190,2	+133,2	+131,4	+122,0
Изменение свойств вулканизатов после выдержки в нефти (100 °С x 24 ч.)								
Δf_p , %		-35,5	-40,1	-44,0	-34,0	-39,8	-36,9	-47,0
$\Delta \varepsilon_p$, %		-17,0	-24,3	-25,6	-10,9	-12,3	-13,7	-28,6
ΔH , усл. ед.		0	-6	-4	-2	-0	-3	-7
<p><i>Примечание:</i> f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; H – твёрдость; B – сопротивление раздиру; S – эластичность по отскоку; Δf_p, $\Delta \varepsilon_p$ – относительное изменение показателя после выдержки вулканизата в агрессивной среде; ΔH – разность значений твердости после и до старения.</p>								

Как видно, вулканизаты всех вариантов резиновой смеси удовлетворяют требованиям нормативно-технической документации (НТД). Однако введение сэвиленов приводит к уменьшению предела прочности при растяжении, сопротивлению истиранию, но увеличению относительного удлинения при разрыве и сопротивления раздиру вулканизатов. Вулканизат, содержащий 5,0 мас. ч. сэвилена 11808-340, характеризуется наибольшей степенью набухания и наименьшими изменениями условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости.

Таким образом, введение сэвиленов приводит к удовлетворительному понижению физико-механических показателей и повышению эксплуатационных свойств нефтенабухающей резины на основе комбинации каучуков БНКС-18АМН и СКИ-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кошелев Ф.Ф.* Общая технология резины / Ф.Ф. Кошелев, А.Е. Корнев, А.М. Буканов. М.: Химия, 1978. 528 с.
2. Разработка и исследование свойств нефтенабухающей резины / Н.Ф. Ушмарин, Д.В. Пелипенко, С.И. Сандалов, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: сб. тр. участников XXII науч.-практ. конф. М., 2017. С. 132-133.

ВЛИЯНИЕ СЭВИЛЕНОВ НА СВОЙСТВА ТЕРМОАГРЕССИВОСТОЙКОЙ РЕЗИНЫ

М.С. Илларионова, И.С. Спиридонов, Н.И. Кольцов

Научный руководитель – Н.И. Кольцов, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследовано влияние сополимеров этилена с винилацетатом на физико–механические и эксплуатационные свойства резины на основе бутадиен–нитрильного каучука.

Ключевые слова: резина, вулканизаты, бутадиен-нитрильный каучук, сэвилены 11104-030, MarPol и 11808-340.

THE INFLUENCE OF SEVILENES ON PROPERTIES OF THERMO-AGGRESSIVE RESISTANT RUBBER

M.S. Ilarionova, I.S. Spiridonov, N.I. Kol'tsov

Scientific Supervisor – N.I. Kol'tsov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

Influence of copolymers of ethylene with vinyl acetate on the physico–mechanical and performance properties of rubber on the basis of butadiene–nitrile caoutchoucs was investigated.

Keywords: rubber, vulcanizates, butadiene-nitrile caoutchouc, sevilenes 11104-030, MarPol 1802 and 11808-340.

В настоящее время предъявляются повышенные требования к термо- и агрессивостойким резинам, применяемым для изготовления резинотехнических изделий (РТИ) нефтегазовой промышленности. Для этих целей используются резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, которые обладают высокой прочностью при растяжении, относительным удлинением и сопротивлением раздиру [1]. Недостатком этих резин является низкая стойкость к действию углеводородных сред при повышенных температурах. Перспективными добавками, способными увеличить масло- и бензостойкость резин под воздействием

высоких температур, являются сополимеры этилена с винилацетатом (сэвилены). В работах [2-4] изучено влияние сэвиленов на термо- и маслостойкость различных резин и показано, что содержание сэвиленов в определенных количествах приводит к заметному повышению термостойкости, масло- и влагостойкости вулканизатов с сохранением их упруго-прочностных характеристик. В связи с этим в данной работе исследовано влияние сэвиленов на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука, применяемой для изготовления термоагрессивостойких РТИ для нефтегазодобывающей промышленности.

Исследованная резиновая смесь готовилась путем смешения бутадиен-нитрильного каучука СКН-2645 с перекисной системой вулканизации, активаторами вулканизации монометакрилатом цинка, стеарином и другими ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150. В резиновую смесь вводились сэвилены, характеризующиеся различным содержанием винилацетата: сэвилен 11104-030 – 5-7 %, сэвилен MarPol 1802 – 18 %, сэвилена 11808-340 – 26-30 %. Содержание сэвиленов в различных вариантах резиновой смеси варьировалось от 5 до 10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Всего исследовалось семь вариантов резиновой смеси, причем базовым являлся вариант 1, не содержащий выше упомянутые сэвилены. Резиновую смесь вулканизировали в двухэтажном электрообогреваемом прессе марки ВП 400-2Э при 150 °С в течение 25 мин. Эффективность действия добавок сэвиленов оценивали по физико-механическим свойствам вулканизатов, изменению этих свойств после воздействия на вулканизаты стандартной жидкости СЖР-1 при повышенных температурах, а также стойкости к действию агрессивных сред согласно действующим стандартам.

В табл. 1 представлены варианты резиновой смеси и результаты исследования влияния сэвиленов на физико-механические и эксплуатационные свойства вулканизатов.

Согласно данным таблицы, повышение содержания сэвиленов в резиновой смеси приводит к возрастанию величин условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и уменьшению величин относительной остаточной деформации сжатия. Это происходит за счёт хорошего совмещения сэвиленов с бутадиен-нитрильными каучуками и образованию координационных связей между α -звеньями молекул каучука и полярными группами сэвиленов, что способствует повышению прочностных свойств резины. Максимальными значениями условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве обладают вулканизаты вариантов 6 и 7 резиновой смеси за счет большего содержания винилацетата в сэвилене 11808-340 по сравнению с другими сэвиленами. Величины эластичности по отскоку и твердости

отличаются незначительно для вулканизатов всех вариантов резиновой смеси.

Таблица 1. Варианты и свойства резиновой смеси вулканизатов

Сэвилены и показатели	Варианты резиновой смеси						
	1	2	3	4	5	6	7
Сэвилен 11104-030	–	5	10	–	–	–	–
MarPol 1802	–	–	–	5	10	–	–
Сэвилен 11808-340	–	–	–	–	–	5	10
Физико-механические свойства вулканизатов (режим вулканизации 150°C, 25 мин)							
f_p , МПа	12,5	14,3	15,2	14,6	15,9	16,1	16,9
ε_p , %	170	170	180	170	200	210	260
S , %	22	24	24	22	24	20	24
H , ед. Шор А	76	75	76	78	80	78	79
ОДС (125°C, 72 ч), %	28,8	28,0	28,5	23,9	28,0	16,1	18,6
Степень набухания вулканизатов по массе после их выдержки в жидкостях, Δm , %							
СЖР-1 (при 125 °С, 24 ч)	+1,0	+0,4	+1,0	+0,3	+1,2	+0,2	+1,5
Изооктан+толуол (при 23 °С, 24 ч)	+24,1	+26,3	+29,7	+25,9	+27,7	+24,4	+25,4
Изменение свойств вулканизатов после воздействия СЖР-1 (при 125°C, 24 ч)							
Δf_p , %	-21,5	-18,5	-18,0	-12,0	-11,0	-5,0	-2,0
$\Delta \varepsilon_p$, %	-26,0	-15,0	-24,0	-11,1	-23,3	-15,0	-15,0
ΔH , ед. Шор А	-4	-3	-6	-3	-7	-1	-4
<p><i>Примечание:</i> f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; S – эластичность по отскоку; H – твёрдость; ОДС – относительная остаточная деформация при 25% сжатии; Δm, Δf_p, $\Delta \varepsilon_p$ – относительное изменение показателя после выдержки вулканизата в агрессивной среде; ΔH – разность твердостей резины после и до старения.</p>							

Исследования эксплуатационных свойств показали, что вулканизаты резиновой смеси, содержащие 5,0 мас. ч. сэвиленов, характеризуются малыми величинами степени набухания в СЖР-1 и достаточно большими величинами степени набухания в смеси изооктан+толуол. Причем возрастание степени набухания вулканизатов в СЖР-1 и смеси изооктан+толуол наблюдается с увеличением содержания сэвиленов. По сравнению с вулканизатом базового варианта, вулканизаты резиновой смеси, содержащие сэвилены в количестве 5 мас. ч., имеют

меньшие изменения физико-механических свойств и степень набухания после выдержки вулканизатов в СЖР-1. Таким образом, вулканизат варианта 6 резиновой смеси, содержащий 5,0 мас. ч. сэйлена 11808-340, обладает повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор №03.G25.31.0227.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кошелев Ф.Ф.* Общая технология резины / Ф.Ф. Кошелев, А.Е. Корнев, А.М. Буканов. М.: Химия, 1978. 528 с.
2. Пат. 2200742 РФ. Резиновая смесь / Р.М. Грайф, Н.И. Лихтарович, Л.Н. Бочкарева. Опубл. 20.03.2003.
3. Разработка и исследование свойств нефтенабухающей резины / Н.Ф. Ушмарин, Д.В. Пелипенко, С.И. Сандалов, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: сб. тр. участников XXII науч.-практ. конф. М., 2017. С. 132-133.
4. Модификация резин на основе бутадиен-нитрильного каучука сополимером этилена с винилацетатом / М.В. Сяйлева, А.М. Буканов, К.А. Звезденков, В.Н. Волошин, Т.А. Меркулова // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: сб. тр. участников XXI науч.-практ. конф. М., 2016. С. 71-72.

ВЛИЯНИЕ ШУНГИТОВ НА СВОЙСТВА МАСЛОБЕНЗОСТОЙКОЙ РЕЗИНЫ

А.П. Петькова, Е.Г. Ефимовский, И.Б. Исаева, Н.И. Кольцов

Научный руководитель – Н.И. Кольцов, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследовано влияние порошковых шунгитов таурита ТС-Д, ПШ-5 и ПШ-20 на свойства маслобензостойкой резины 7НО-68-1СК. Установлено улучшение реометрических показателей, физико-механических и эксплуатационных свойств резины при частичной замене технического углерода П 803 на шунгит ПШ-5.

Ключевые слова: порошковые шунгиты, маслобензостойкая резина 7НО-68-1СК, реометрические и физико-механические свойства.

INFLUENCE OF SHUNGYTES ON PROPERTIES OF OIL-BENZO-SUSTAINABIALE RUBBER

A.P. Pet'kova, E.G. Efimovskiy, I.B. Isaeva, N.I. Kol'tsov

Scientific Supervisor – N.I. Kol'tsov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The influence of powder schungites of taurite TS-D, PSH-5 and PSH-20 on the properties of oil-resistant rubber 7NO-68-1SK was investigated. The improvement of rheometric parameters, physicomachanical and operational properties of rubber at partial replacement of technical carbon P 803 with shungite PSH-5 was established.

Keywords: powder schungites, oil and petrol resistant rubber 7NO-68-1SK, rheometric and physical-mechanical properties.

Для повышения физико-механических и эксплуатационных свойств резинотехнических изделий в резиновые смеси вводятся различные наполнители. Среди них перспективными являются шунгиты [1, 2]. В связи с этим нами исследовано влияние шунгитов на свойства маслобензостойкой резиновой смеси 7НО-68-1СК на основе комбинации бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АМН с хлоропреновым каучуком. В резиновую смесь вводили порошковые шунгиты (ПШ)

марок таурит ТС-Д (фракция 20 мкм), ПШ-5 (фракция 5 мкм) и ПШ-20 (фракция 20 мкм). Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150, после чего исследовались её реометрические свойства. В дальнейшем резиновую смесь вулканизовали при 150°С в течение 30 мин и определяли физико-механические свойства полученных вулканизатов, а также их стойкость к термическому старению к действию агрессивных сред. Базовым являлся вариант 1, содержащий технический углерод ТУ П 803, который частично был заменен на шунгиты в вариантах 2-6 резиновой смеси. Реометрические кривые исследованных вариантов резиновой смеси, снятые на реометре MDR-3000, приведены на рис. 1.

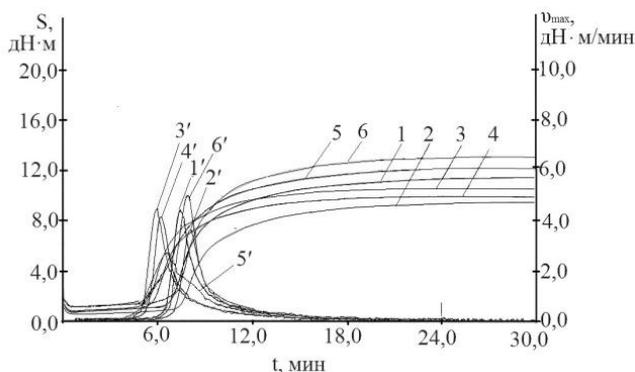


Рис. 1. Реометрические кривые различных вариантов резиновой смеси при температуре 160°С:
1-6 - крутящий момент; 1'-6' - скорость вулканизации

Из приведённых кривых следует, что увеличение содержания шунгитов приводит к понижению максимального и минимального крутящих моментов, а также оптимального времени вулканизации и времени достижения максимальной скорости вулканизации. Варианты резиновой смеси, содержащие шунгиты ПШ-5 и ПШ-20, по сравнению с вариантом, содержащим шунгит марки Таурит ТС-Д, обладают большими величинами крутящих моментов и меньшими значениями времен оптимального времени и достижения максимальной скорости вулканизации.

В табл. 1 приведены результаты исследования физико-механических и эксплуатационных показателей вулканизатов различных вариантов резиновой смеси.

Как видно, частичная замена технического углерода П 803 на шунгиты приводит к повышению деформационно-прочностных свойств вулканизатов. При этом происходит уменьшение изменений

деформационно-прочностных свойств вулканизатов после воздействия воздуха при температуре 100 °С в течение 3 суток, а также их степени набухания в жидкости СЖР-1 при 100 °С и смеси изооктан+толуол при 3 °С в течение суток.

Таблица 1. Свойства вулканизатов резиновой смеси

Наполнители, показатели	Варианты (мас. ч.)					
	1	2	3	4	5	6
ТУ П 803	75	50	50	50	60	60
Таурит ТС-Д		25				
ПШ-5			25		-	15
ПШ-20				25	15	-
Свойства вулканизатов						
Условная прочность при растяжении f_p , МПа	9,5	7,4	8,5	7,7	8,8	9,9
Относительное удлинение при разрыве ϵ_{p2} , %	320	450	350	400	370	410
Твердость H , ед. Шор А	59	55	54	53	55	56
Изменение свойств вулканизатов после термостарения на воздухе						
Δf_p , %	+10,3	+1,3	+10,1	+18,7	+11,1	+13,3
$\Delta \epsilon_{p2}$, %	-26,4	-38,0	-33,3	-30,3	-33,9	-24,9
Степень набухания вулканизатов агрессивных жидкостях α, %						
СЖР-1	-2,2	-1,7	-0,6	-1,5	-1,6	-1,1
Изооктан+ толуол	49,5	51,1	49,4	49,1	45,6	43,7

Таким образом, резиновая смесь 7НО-68-1СК обладают улучшенными реометрическими и повышенными эксплуатационными свойствами при частичной замене техуглерода П 803 на шунгит ПШ-5 в количестве 15 мас. ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ушмарин Н.Ф. Освоение новых шунгитовых наполнителей в производстве РТИ / Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Каучук и резина. 2008. № 4. С. 26-30.
2. Нурмухаметова А.Н. Влияние шунгита на свойства резиновых смесей на основе СКЭПТ / А.Н. Нурмухаметова, Л.А. Зенитова // Каучук и резина. 2010. № 1. С. 25-27.

ВЛИЯНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ НА СВОЙСТВА НЕФТЕ-ВОДОНАБУХАЮЩЕЙ РЕЗИНЫ

И.А. Федоров, Н.А. Семенова, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов

Научный руководитель – Н.И. Кольцов, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследовано влияние синтетических тканей на свойства и набухание резины в нефти и пластовой воде для уплотнительных элементов нефтесборывающей промышленности

Ключевые слова: нефте-водонабухающая резина, синтетические ткани, физико-механические и эксплуатационные свойства.

INFLUENCE OF SYNTHETIC TISSUES ON PROPERTIES FOR SWELLABLE RUBBER IN OIL AND WATER

I.A. Fedorov, N.A. Semenova, N.F. Ushmarin, N.I. Kol'tsov

Scientific Supervisor – N.I. Kol'tsov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The influence of synthetic tissues on the properties and swelling of rubber in oil and formation water for the sealing elements of the oil industry.

Keywords: oil-water-swelling rubber, synthetic tissues, physical-mechanical and operational properties.

В последнее время для герметизации скважин в нефтегазодобывающей промышленности начали применять резиновые нефтенабухающие уплотнительные элементы, способные надежно герметизировать скважины при добыче нефти. Принцип их работы основан на абсорбции нефти. Для изготовления таких уплотнительных элементов используются резины на основе комбинаций бутадиен–нитрильных каучуков и каучуков общего назначения [1, 2]. В работе [3] проведены исследования по разработке водонабухающих резин за счет введения в их состав гидросорбционных добавок. Представляет интерес разработка резин, одновременно набухающих в нефти и воде [4]. В ходе

эксплуатации резиновые уплотнительные элементы теряют первоначальные физико-механические свойства под действием агрессивных сред, высокой температуры и давления. Поэтому встает задача сохранения свойств резин при воздействии агрессивных сред. Одним из приемов, позволяющих решить эту задачу, является армирование резин различными волокносодержащими материалами [5]. В связи с этим нами исследована возможность получения нефтеводонабухающей резины на основе каучуков общего назначения с использованием гигроскопических добавок и различных синтетических тканей.

Основой исследованной резиновой смеси являлась комбинация каучуков СКИ-3, СКМС-30АРК и сэвилена 11808-340, вулканизирующим агентом служила сера, активаторами и ускорителями вулканизации - цинковые белила, альтакс (дибензотиазолдисульфид), гуанид Ф и стеариновая кислота, стабилизатором являлся ацетонанил Н, наполнителем - технический углерод П 514, гигроскопическими добавками - полиакрилат натрия и перлит. В качестве синтетических тканей использовались кевлар, стеклоткань, иглопробивная ткань (акрофтил), оксипановая ткань и ватин. Резиновая смесь изготавливалась на вальцах ЛБ 320 150/150 в две стадии. На первой стадии готовилась маточная резиновая смесь, содержащая каучуки, активатор, технический углерод, гигроскопические добавки. На второй стадии в маточную смесь добавлялись ткани. В дальнейшем проводилась вулканизация резиновой смеси при температуре 150°C в течение 30 мин на двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом вулканизационном прессе ВП-400-2Э.

В табл. 1 приведены варианты резиновой смеси, содержащие различные ткани, а также физико-механические свойства образцов резины и их изменения после выдержки в нефти и пластовой воде. Здесь же приведены данные по термостойкости вулканизатов различных вариантов резиновой смеси. Из таблицы следует, что наибольшими физико-механическими свойствами обладают вулканизаты вариантов 1 и 3 резиновой смеси, содержащие кевлар и стеклоткань. Вулканизаты этих вариантов также имеют наилучшие показатели по набуханию в нефти и пластовой воде. Причем, наименьшими изменениями физико-механических свойств обладают вулканизаты, содержащие кевлар и стеклоткань. Повышенные физико-механические свойства и небольшие их изменения под тепловым воздействием для вулканизатов, содержащих кевлар и стеклоткань, объясняются лучшим распределением этих тканей в матрице каучуков, а также особенностями физико-механических свойств самих тканей.

Таблица 1. Содержание тканей и свойства вулканизатов

Ткани, показатели	Варианты (мас. ч.)				
	1	2	3	4	5
Кевлар	12,50	-	-	-	-
Оксиановая ткань	-	12,50	-	-	-
Стеклоткань	-	-	12,50	-	-
Акрофтил	-	-	-	12,50	-
Ватин	-	-	-	-	12,50
Физико-механические свойства вулканизатов					
f_p , МПа	5,9	4,9	6,1	5,0	5,0
ε_p , %	480	500	540	500	310
H , ед. Шор А	86	67	68	75	77
Изменение массы вулканизатов в нефти при 100°C					
Δm (24 ч.), %	+63,7	+78,9	+65,8	+82,0	+50,8
Δm (7 дней), %	+127,3	+83,5	+116,7	+104,8	+104,2
Δm (12 дней), %	+152,5	+120,0	+145,7	+115,9	+125,0
Изменение массы вулканизатов в пластовой воде при 70°C					
Δm (24 ч.), %	+2,6	+0,3	+4,3	+0,3	+0,9
Δm (7 дней), %	+9,5	+4,4	+15,5	+11,9	+14,5
Δm (12 дней), %	+15,8	+7,2	+17,7	+14,0	+15,5
Изменение показателей после старения на воздухе (125°C, 72 ч)					
Δf_p , %	+7,0	-57,4	-50,9	-64,0	-56,5
$\Delta \varepsilon_p$, %	+26,5	-80,0	-64,0	-92,6	-87,1
<p><i>Примечание:</i> f_p - условная прочность при растяжении; ε_p - относительное удлинение при разрыве; H - твердость по Шор А; Δf_p, $\Delta \varepsilon_p$ и Δm – относительные изменения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и массы.</p>					

Таким образом, резина на основе комбинации СКИ-3, СКМС-30АРК и сэвилена 11808-340, усиленная кевларом и стеклотканью, может применяться для изготовления нефте-водонабухающих уплотнительных элементов, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами.

Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор №03.G25.31.0227.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние бутадиен-нитрильных каучуков на свойства нефтенбухающей резины / А.С. Васильева, Д.В. Пелипенко, Е.Н. Егоров, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // XII Междунар. молодеж. науч. конф. по естест. науч. и техн. дисциплинам: сб. материалов. Ч. 1. Йошкар-Ола, 2017. С. 156-158.
2. Исследование нефтенбухающей резины на основе изопренового и бутадиен-нитрильных каучуков / А.С. Васильева, Е.Н. Егоров, Н.Ф. Ушмарин, Н.И.

Кольцов // Науч.-техн. и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем : сб. материалов Юбилейной семидесятой всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием. Ч. 1. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. С. 323-325.

3. Исследование влияния метилцеллюлозы и полиакрилата натрия на гидросорбционные свойства резины на основе хлоропренового каучука / А.В. Иванова, Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов // Каучук и резина. 2017. Т. 76, № 4. С. 236-239.

4. Разработка резины для водонефтенабухающих пакеров / Н.Ф. Ушмарин, Д.В. Пелипенко, Е.Н. Егоров, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов // Каучук и резина-2017: традиции и новации: материалы докл. VII Всерос. конф. М., 2017. С. 56-57.

5. Влияние арамидного волокна на свойства резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков / И.С. Спиридонов, В.А. Суркова, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // 69-я Всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов с междунар. участием: сб. материалов. Ч. 1. Ярославль, 2016. С. 347-349.

**ВЛИЯНИЕ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР НА РЕОМЕТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ
БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА**

**О.А. Лаврентьев, Е.Г. Ефимовский, Н.Ф. Ушмарин,
Н.И. Кольцов**

Научный руководитель – Н.И. Кольцов, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследовано влияние полых микросфер на реометрические свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука, используемой для изготовления маслобензостойких резинотехнических изделий.

Ключевые слова: полые микросферы, бутадиен-нитрильный каучук, реометрические свойства, маслобензостойкая резина.

**INFLUENCE OF HOLLOW MICROSPHERES
ON REOMETRIC PROPERTIES OF RUBBER MIXTURE
BASED ON BUTADIEN-NITRIL CAOUTCHOUC**

O.A. Lavrent'ev, E.G. Efimovskiy, N.F. Ushmarin, N.I. Kol'tsov

Scientific Supervisor – N.I. Kol'tsov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The effect of hollow microspheres on the rheometric properties of rubber based on butadiene-nitrile caoutchouc used for the manufacture of oil-resistant rubber-technical products was studied.

Keywords: hollow microspheres, butadiene-nitrile caoutchouc, rheometric properties, oil-resistant rubber.

В последнее время в качестве эффективных наполнителей, повышающих эксплуатационные свойства резин, используются полые микросферы: керамические, гранатовые, стеклянные [1-3]. Введение полых микросфер в резины позволяет снизить их вес, улучшить некоторые физико-механические свойства и износостойкость. В работе [4] было изучено влияние полых корундовых микросфер НСМ-L и

гранатовых керамических микросфер на физико-механические свойства резины марки В-14 на основе бутадиен-нитрильного каучука. БНКС-18АМН. Показано, что с увеличением содержания микросфер повышается относительное удлинение при разрыве, уменьшение прочности при растяжении и показателя истирания резины. Из исследованных вариантов наиболее предпочтительным по стойкости к истиранию и сопротивлению раздиру является вариант резины, содержащий гранатовые керамические микросферы. Представляет интерес исследовать реометрические свойства данной резиновой смеси, т.к. получаемые при этом результаты позволяют судить о кинетике её вулканизации. В связи с этим нами исследовано влияние микросфер на реометрические свойства резины В-14, используемой для изготовления уплотнительных элементов и других изделий (колец, прокладок), работоспособных в среде масел и топлив.

Основой резиновой смеси служил бутадиен-нитрильный каучук БНКС-18АМН, вулканизирующим агентом являлась сера, активаторами и ускорителями вулканизации - цинковые белила, альтакс (дибензотиазолдисульфид) и дифенилгуанидин, наполнителями – технический углерод (ТУ П 803), антиоксидантами - комбинация диафена ФП (N-фенил-N-изопропил-n-фенилендиамин) с нафтамом-2 (фенил-2-нафталамин). В качестве полых микросфер использовались корундовые микросферы НСМ-Л (размер сферических частиц от 70 до 180 микрон) и гранатовые керамические микросферы (ГКС) (размер сферических частиц от 30 до 500 микрон).

Резиновую смесь готовили путем смешения каучука с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 в течение 45 мин. Микросферы в количестве от 3,33 до 6,67 мас. ч. на 100,00 мас. ч. каучуков вводились в начале цикла смешения резиновой смеси путем частичной замены технического углерода ТУ П 803. Охлаждение резиновой смеси производили на металлическом столе не менее 24 час.

В дальнейшем проводилась вулканизация резиновой смеси при температуре 150°С в течение 30 мин в двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом вулканизационном прессе ВП-400-2Э. Результаты исследования физико-механических свойств полученных вулканизатов приведены в [4].

Для резиновой смеси определялись реометрические показатели. На рис. 1 приведены реометрические кривые, снятые для различных вариантов резиновой смеси на реометре MDR 3000 при температуре 150 °С в течение 30 мин.

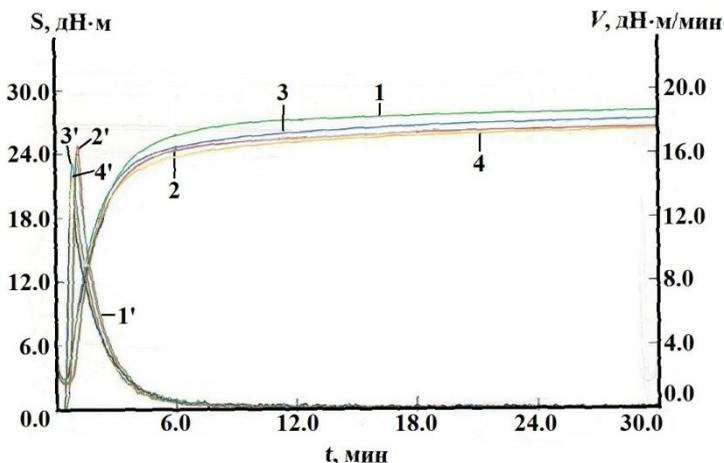


Рис. 1. Реометрические кривые резиновой смеси (номера кривых соответствуют номерам вариантов):
1-4 - крутящий момент; 1'-4' - скорость вулканизации

В табл. 1 представлены реометрические свойства, следующие из рисунка.

Таблица 1. Варианты и реометрические свойства резиновой смеси

Ингредиенты, показатели	Варианты (мас. ч.)			
	1	2	3	4
ТУ П 803	130,00	126,67	123,33	123,33
НСМ-L	-	3,33	6,67	-
ГКС	-	-	-	6,67
Реометрические свойства резиновой смеси				
S_{\max} , дН·м	28,14	26,54	27,40	26,40
S_{\min} , дН·м	2,88	2,72	3,22	3,06
t_s , мин	0,98	1,01	0,79	0,78
t_{90} , мин	5,53	5,40	6,42	6,33
t_{\max} , мин	1,07	1,13	0,86	0,84
v_{\max} , дН·м/мин	0,26	0,28	0,26	0,24
<i>Примечание:</i> S_{\max} – максимальный крутящий момент; S_{\min} – минимальный крутящий момент; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации; t_{\max} – время достижения максимальной скорости вулканизации; v_{\max} – максимальная скорость вулканизации.				

Из приведенных в таблице данных следует, что по сравнению с базовым вариантом в вариантах 2-4 резиновой смеси с повышением содержания микросфер уменьшаются максимальный крутящий момент и

время начала вулканизации. При этом увеличивается минимальный крутящий момент и оптимальное время вулканизации. Варианты 3 и 4 резиновой смеси, содержащие 6,67 мас. ч. микросфер, обладают наименьшими величинами максимального крутящего момента и наибольшими величинами минимального крутящего момента. Для них наблюдаются практически одинаковые времена начала и оптимума вулканизации. Увеличение содержания микросфер приводит к уменьшению времени достижения максимальной скорости вулканизации и практически не влияет на максимальную скорость вулканизации резиновой смеси. Таким образом, микросферы оказывают влияние не только на физико-механические свойства, но и на кинетику вулканизации резиновой смеси В-14. Из исследованных вариантов лучшими реометрическими свойствами обладает вариант резиновой смеси, содержащий 6,67 мас. ч. гранатовых керамических микросфер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование влияния полых корундовых микросфер на свойства протекторных резин грузовых шин / Т.В. Титова, А.Е. Золкина, А.М. Пичугин, М.Н. Кудряш [и др.] // Резиновая пром-сть. Сырье, материалы, технологии: тез. докл. XXI Междунар. науч.-практич. конф. М., 2016. С. 82-84.
2. Исследование влияния полых корундовых микросфер на свойства резины на основе карбоцепных каучуков / Е.В. Краснова, Е.Н. Егоров, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Наука. Студент. Университет: сб. тр. Всерос. 51-й науч. студ. конф. Чебоксары, 2016. С. 139-140.
3. Влияние полых корундовых микросфер на свойства подошвенной обувной резины / Н.Ф. Ушмарин, Д.В. Пелипенко, С.И. Сандалов Е.Н. Егоров // Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии: тез. докл. XXII Междунар. науч.-практ. конф. М., 2017. С.122-124.
4. *Ефимовский Е.Г.* Влияние полых микросфер на физико-механические показатели резины на основе бутадиен-нитрильного каучука / Е.Г. Ефимовский, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров: сб. тез.в докл. V Всерос. науч. конф. Уфа: Изд-во Башкир. ун-та, 2017. С.73-74.

ВЛИЯНИЕ СЭВИЛЕНОВ НА СВОЙСТВА ОБУВНОЙ РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ

И.В. Тимофеев, Е.Г. Ефимовский, Н.И. Кольцов

Научный руководитель – Н.И. Кольцов, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследовано влияние сополимеров этилена и винилацетата на реометрические и физико-механические свойства резины на основе бутадиен-нитрильного и метилстирольного каучуков, которая может быть использована для изготовления подошв маслобензостойкой обуви.

Ключевые слова: сополимеры этилена с винилацетатом, бутадиен-нитрильный и метилстирольный каучуки, подошвенная резина, реометрические и физико-механические свойства.

THE INFLUENCE SEVILENES ON THE PROPERTIES OF THE SHOE RUBBER MIXTURE

I.V. Timofeev, E.G. Efimovskii, N.I. Kol'tsov

Scientific Supervisor – N.I. Kol'tsov, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The influence of copolymers of ethylene with vinyl acetate on the rheometric and physical–mechanical and performance properties of rubber which can be used for the manufacture soles of oil and petrol resistant footwear on the base of butadiene-nitrile and methylstyrene rubbers was investigated.

Keywords: copolymers of ethylene with vinyl acetate, butadiene-nitrile and methylstyrene caoutchoucs, plantar rubber, rheometric and physical-mechanical properties.

Для повышения технологических свойств резинотехнических изделий в резиновые смеси вводятся различные технологические добавки. Такими добавками могут служить сополимеры этилена с винилацетатом (сэвилены), которые повышают стойкость резин к действию высоких температур и агрессивных сред [1-2]. Сэвилены с

увеличением содержания винилацетатных звеньев приобретают высокую устойчивость к маслам, растворителям, озону и высокой температуре [3]. Они обладают повышенной адгезией к различным материалам, высокими характеристиками по газо- и водопроницаемости и широко применяются для производства кабельных оболочек, шлангов, термоклеев. В работе [4] исследовалось применение сэвиленов в качестве агентов, улучшающего совместимость полимерной матрицы и наполнителя (компатибилизатора) в древесно-полимерных композитах (ДПК). Анализ свойств полученных ДПК показал, что показатели ударной вязкости и относительного удлинения при разрыве растут с увеличением доли сэвиленов в полимерной матрице, а прочность при растяжении и водопоглощение ДПК падают. В работе [5] изучено влияние добавок сэвиленов на физико-механические свойства композитов на основе вторичного полиэтилена и композитов в присутствии дисперсной резиновой крошки. Показано что сэвилены улучшают деформационно-прочностные характеристики композитов. В связи с этим нами исследовано влияние сэвиленов разных марок (сэвилены 1104-030 и 11808-340, MarPol 1802), различающихся содержанием винилацетатных звеньев, на реометрические, физико-механические свойства резиновой смеси на основе бутадиен-нитрильного и метилстирольного каучуков, используемой для изготовления подошв маслобензостойкой резиновой обуви.

В состав исследованной резиновой смеси входили каучуки БНКС-40АМН, СКМС-30АРКМ 15, вулканизующий агент - сера, активаторы и ускорители вулканизации - цинковые белила, тиурам Д (тетраметилтиурамдисульфид), альтакс (дибензотиазолдисульфид), наполнители - росил 175 и технический углерод, антиоксидант - нафтама-2 (фенил-2-нафтамин), модификатор адгезии – гексол ХПК и другие ингредиенты. Резиновую смесь готовили путем смешения каучуков с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 в течение 30 мин. Охлаждение резиновой смеси производили на металлическом столе. Готовую резиновую смесь выдерживали не менее 24 час, а затем измеряли реометрические свойства на реометре MDR 3000 фирмы «Мон Tech».

В дальнейшем проводилась вулканизация резиновой смеси при температуре 150°C в течение 30 мин в двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом вулканизационном прессе ВП-400-2Э. Для полученных в форме стандартных образцов вулканизатов определялись физико-механические показатели.

На рис. 1 приведены реометрические кривые для различных вариантов резиновой смеси, снятые на реометре MDR 3000 при температуре 150 °С в течение 20 мин.

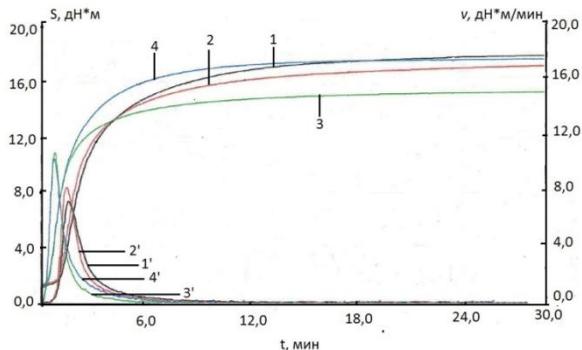


Рис. 1. Реометрические кривые резиновой смеси (номера кривых соответствуют номерам вариантов): 1-4 - крутящий момент; 1'-4' - скорость вулканизации

На основании рис. 1 были определены реометрические свойства различных вариантов резиновой смеси, которые представлены в табл. 1, в которой также представлены физико-механические свойства вулканизатов.

Таблица 1. Варианты и свойства резиновой смеси

Севилены, свойства	Варианты (мас. ч.)			
	1	2	3	4
1104-030	-	10,00	-	-
11808-390	-	-	10,00	-
Marpol 1802	-	-	-	10,00
Реометрические свойства резиновой смеси				
S_{max} , дН·м	17,78	17,04	15,16	17,56
S_{min} , дН·м	1,71	1,66	1,65	1,86
t_s , мин	1,64	1,54	0,87	0,89
t_{90} , мин	8,81	8,32	5,17	5,70
t_{max} , мин	1,87	1,77	1,07	1,05
v_{max} , дН*м/мин	7,8	8,4	11,4	10,8
Физико-механические свойства вулканизатов				
f_p , МПа	11,9	11,3	11,5	11,5
ϵ_p , %	380	340	370	360
H , ед. Шор А	70	75	72	75
B , кН/м	42	45	52	53
I , см ³ /кВт·ч	103	115	128	133

Примечание: S_{max} – максимальный крутящий момент; S_{min} – минимальный крутящий момент; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации; t_{max} – время достижения максимальной скорости вулканизации; v_{max} – максимальная скорость вулканизации; f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; B – сопротивление раздиру; I – сопротивление истиранию.

Из рисунка и таблицы следует, что сэвилены 11808-390 и MagPol 1802 ускоряют скорость вулканизации ν , сокращая в два раза время начала вулканизации t_s и значительно уменьшая оптимальное время вулканизации t_{90} . Такой эффект связан с повышенным содержанием винилацетатных групп в молекулах сэвиленов, способных оказывать каталитическое действие на процесс распада укоротителей вулканизации - тиурама Д и альтакса. Данные таблицы показывают, что лучшими физико-механическими свойствами обладают вулканизаты резиновой смеси, содержащие в качестве технологических добавок сэвилены 11808-390 и MagPol 1802.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модификация резин на основе бутадиен-нитрильного каучука сополимером этилена с винилацетатом / М.В. Сяйлева, А.М. Буканов, К.А. Звезденков, В.Н. Волошин, Т.А. Меркулова // Резиновая пром-сть: сырье, материалы, технологии: сб. тр. участников XXI науч.-практ. конф. М., 2016. С. 71-72.
2. Разработка и исследование свойств нефтенабухающей резины / Н.Ф. Ушмарин, Д.В. Пелипенко, С.И. Сандалов, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов // Резиновая пром-сть: сырье, материалы, технологии: сб. тр. участников XXII науч.-практ. конф. М., 2017. С. 132-133.
3. Структурно-технологические свойства олефиновых термоэластопластов с использованием сополимера этилена и винилацетата / С.А. Килин, А.Н. Забелина, И.В. Баранец, Н.В. Сиротинкин, Р.И. Аблеев // Каучук и резина–2017: традиции и инновации: материалы докл. VII Всерос. конф. М., 2017. С. 44.
4. Влияние содержания сэвилена в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов / А.Е. Шкуро, В.В. Глухих, Н.М. Мухин, Е.И. Останина, И.Г. Григоров, О.В. Стоянов // Вестн. Казан. технол. ун-та 2012. Т. 15, № 17. С. 92-95.
5. Влияние добавок сополимера этилена с винилацетатом на физико-механические свойства композитов на основе вторичного полиэтилена и дисперсной резиновой крошки / В.Д. Мишак, В.В. Семиног, С.М. Остапук, В.К. Грищенко, С.В. Лебедев // Полимер. журн. 2007. Т. 29, № 4. С. 320-327.

ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОГЛИНЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМО- И ОГНЕСТОЙКОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ

Н.В. Козлова, А.В. Лысянский, Е.В. Белова, А.И. Нигматуллина

Научный руководитель - А.И. Нигматуллина, канд. техн. наук,
доцент

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

Получены термопластичные вулканизаты, содержащие органоглину. Показано, что введение модифицированной слоистой глины способствует повышению термостойкости и улучшает огнестойкость термопластичных вулканизатов.

Ключевые слова: термопластичный вулканизат, органоглина, монтмориллонит, термостойкость, огнестойкость.

THE USAGE OF ORGANOCLAY FOR INCREASING THERMO- AND FIRE RESISTANCE OF THERMOPLASTIC VOLCANIZATES

N.V. Kozlova, A.V. Lysyansky, E.V. Belova, A.I. Nigmatullina

Scientific Supervisor - A.I. Nigmatullina, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Kazan National Research Technological University

Thermoplastic vulcanizates containing organoclay were obtained. It is shown that the appending of modified layered clay improves the heat resistance and the fire resistance of thermoplastic vulcanizates.

Keywords: thermoplastic vulcanizate, organoclay, montmorillonite, heat resistance, fire resistance.

В настоящее время одной из главных тенденций развития сырьевой базы производства полимерных композиционных материалов является рост потребления термопластичных вулканизатов (ТПВ), которые представляют собой особый класс термопластичных эластомеров, образующихся в результате взаимоусиливающегося взаимодействия в полимер-

ных смесях эластомер-термопласт и проявляющих лучшие свойства, чем простые смеси. Именно термопластичные вулканизаты из класса термоэластопластов получили наиболее широкое применение в производстве, благодаря своим уникальным свойствам, они сочетают в себе технические характеристики переработки, характерные для термопластов и функциональные свойства каучуков. Из достоинств, ТПВ обладают большой стойкостью к высоким рабочим температурам и могут многократно перерабатываться, что приводит к нулевому циклу производства. Их производство является низкочувствительным и экологическим. Эластомерные композиции нашли применение во многих сферах жизни. Материалы используют в автомобилестроении, машиностроительной, авиационной, ракетной технике и т.д. Поэтому свойства таких композиций должны удовлетворять высоким техническим требованиям эксплуатации и производиться, не нанося видимого вреда окружающей среде. Все чаще возникают новые требования потребителей продукции к физико-механическим свойствам термопластичных вулканизатов, касающиеся состава полимерной матрицы и используемых наполнителей.

Одним из перспективных направлений улучшения свойств ТПВ является введение дисперсного наполнителя - органоглины, которая представляет собой модифицированный четвертичными солями аммония природный монтмориллонит. Таким образом, получается композиционный материал, обладающий высокой эффективностью взаимодействия полимерной матрицы с наночастицами и, как следствие лучшим распределением частиц по фазе. Результаты большого количества работ по полимерным композиционным материалам на основе органоглин указывают на то, что введение неорганического компонента в органический полимер увеличивает его сопротивление термическому старению и способствует повышению огнестойкости [1-4]. В связи с тем, что изделия из разработанных композиций ТПВ предполагалось эксплуатировать при повышенных температурах, представлялось необходимым исследовать влияние добавки модифицированного слоистого силиката на термостойкость и огнестойкость ТПВ.

Для приготовления термопластичных вулканизатов нами были выбраны изотактический полипропилен марки 01030 «Бален» и сополимер бутадиена и акрилонитрила БНКС-18АМН. Содержание каучука в ТПВ составляло 70 %, поскольку материалы такого состава имеют наибольший потребительский спрос. В качестве наполнителя использовали промышленный продукт марки Cloisite 15А фирмы Rockwood (США), представляющий собой природный Na^+ -монтмориллонит (ММТ), модифицированный четвертичными аммониевыми солями: $[(\text{RH})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}]^+\text{Cl}^-$ где R – остаток гидрированных жирных кислот $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$. с исходной катионной обменной емкостью 125 экв/100г. Смешение полимерных компонен-

тов между собой и с наполнителями проводилось в расплаве в двухроторном смесителе периодического действия «Vrabender». Для вулканизации каучуковой составляющей ТПВ использовалась серная вулканизирующая система. Наполнитель вводился или в каучук, или в полипропилен. Содержание наполнителя составляло 1-5 мас.ч. на 100 мас.ч. полимерной фазы.

Были проведены исследования термического поведения термопластичных вулканизатов методом термогравиметрии на синхронном термоанализаторе STA 409 PC фирмы NETZSCH при скорости нагрева 5К/мин в интервале температур 20-500 °С в воздушной среде. Результаты испытаний показали, что у исходного термопластичного вулканизата, несодержащего наполнитель, температура начала деструкции составила 269 °С, в образцах с добавкой 1 мас.ч. и 3 мас.ч. монтмориллонита Cloisite 15A, вводимых в полипропилен, начало термической деструкции сместилось до 327 и 314 °С, соответственно. Наибольшую термостойкость проявили композиции ТПВ с 1 и 3 мас.ч. монтмориллонита Cloisite 15A, которые вводились в каучук (350 и 343 °С соответственно).

Образцы ТПВ были испытаны на огнестойкость в ФГУ «Чебоксарское ПО им. В.И. Чапаева» по методике ТУ 2512-046-00152081-2003. В результате испытаний было установлено, что скорость горения образцов термопластичных вулканизатов, содержащих монтмориллонит Cloisite 15A, на 30 %, меньше соответственно по сравнению с исходным, ненаполненным термопластичным вулканизатом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные материалы: исследование, производство, применение / С.С. Песецкий, С.Г. Судьева, Н.К. Мышкин, С.К. Рахманов // Наука и инновации. 2008. № 3. С. 50-55.
2. Исследование упруго-гистерезисных характеристик динамических термоэластов / С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина, Р.К. Сабиров, В.В. Власов, Л.В. Трофимов. Каучук и резина. 2010. № 3. С. 11-14.
3. *Мышкин Н.К.* Полимерные композиты многофункционального назначения: перспективы разработок и применения в Беларуси / Н.К. Мышкин, С.С. Песецкий // Полимерные материалы и технологии, 2016. Т. 2, № 4. С. 6-29.
4. *Хазова Т.Н.* Полимерная Россия: кластерное развитие // Пластикс. 2013. № 12/11 (130). С. 12–17.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ

**О.А. Панфилова, Н.А. Охотина, С. И. Вольфсон,
А.Н. Ибатуллин**

Научный руководитель – С.И. Вольфсон, д-р техн. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

Представлены результаты исследования эксплуатационных свойств термопластичных вулканизатов на основе тройной смеси разнополярных полимеров – полипропилена, изопренового и бутадиен-нитрильного каучуков.

***Ключевые слова:** термопластичный вулканизат, тройная полимерная смесь, агрессивная среда, термоокислительное старение, фотоокислительное старение.*

INVESTIGATION OF EXPLOITATION PROPERTIES OF THERMOPLASTIC VULCANIZATES BASED ON TRIPLE POLYMER BLENDS

O.A. Panfilova, N.A. Okhotina, A.N. Ibatullin

Scientific supervisor – S. I. Volfson, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Kazan National Research Technological University

Present research is devoted to investigation of exploitation properties of thermoplastic elastomers based on triple various-polar polymer blend – polypropylene, isoprene rubber and nitrile butadiene rubber.

***Keywords:** thermoplastic vulcanizate, triple polymer blend, aggressive media, thermal oxidative degradation, photo-oxidative degradation.*

Термопластичные вулканизаты (ТПВ) представляют собой сложную полимерную гетерогенную систему, в которой частицы дисперсной фазы вулканизованного каучука равномерно распределены и тонко диспергированы в непрерывной фазе термопласта [1], причем набор свойств

конечного материала напрямую определяется природой используемых полимеров.

В предыдущих работах [2-4] были установлены закономерности смешения и формирования структуры термопластичных вулканизатов на основе полипропилена и комбинации неполярного изопренового (СКИ) и полярного бутадиен-нитрильного (БНКС) каучуков. Разработанная рецептура ТПВ при содержании полимерных компонентов ПП/СКИ/БНКС = 30/60/10 включала, помимо защитных, технологических добавок и вулканизирующей системы, комбинацию компатибилизирующих добавок – малеинизированный полипропилен для улучшения распределения эластомерной фазы в термопласте, а также сополимер этилена с винилацетатом для улучшения распределения полярного каучука в неполярном в составе эластомерной фазы. Основные свойства разработанной композиции приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства ТПВ (30/60/10)

Показатели	σ_{200}	σ_{300}	σ_p	$\varepsilon_{отн}$	H	$E_{впр}$
ТПВ	7,3	9,5	12,0	460	75	64
<i>Примечание: σ_{200}, σ_{300} – условное напряжение при удлинении 200 и 300 %, МПа; σ_p – условная прочность при растяжении, МПа; $\varepsilon_{отн}$ – относительное удлинение при разрыве, %; H – твердость, усл. ед. Шор А; $E_{впр}$ – модуль упругости, МПа.</i>						

Поскольку в процессе эксплуатации изделия из полимерных конструкционных материалов подвергаются негативному воздействию различных атмосферных факторов, представляет интерес оценка свойств изделий из разрабатываемого полимерного материала после воздействия таких факторов, как термоокисление, УФ-воздействие, агрессивные среды.

На первом этапе исследований была проведена оценка устойчивости ТПВ к действию некоторых жидких агрессивных сред. Результаты испытаний по изменению массы образцов и деформационно-прочностных свойств композитов после набухания в смеси изооктан-толуол, стандартном масле СЖР-3, моторном масле и в воде при нормальной температуре в течение 72 ч показали приемлемый уровень сохранения свойств после набухания образцов в бензине и маслах, отсутствие набухания в воде.

На втором этапе была оценена устойчивость ТПВ к термо- и фотоокислительному старению. После термоокислительного старения образцов при 100 и 120 °С в течение 72 ч, а также фотоокислительного старения в камере светового старения в течение 600 ч при (40 ± 1) °С и освещенности (20000 ± 500) лк образцы показали высокий уровень устойчивости термопластичного вулканизата к старению: максимальный уровень снижения свойств не превысил 20 % по сравнению с исходным образцом.

Высокая устойчивость материала к атмосферным воздействиям подтвердилась при испытаниях образцов ТПВ в камере искусственного климата с ультрафиолетовым облучением QUV-80-sprau, предназначенной для имитации естественных процессов старения материала под воздействием агрессивных факторов на открытом воздухе. Так, после экспозиции образцов в камере искусственного климата в течение 192 ч. условная прочность при растяжении снизилась не более чем на 6 %, относительное удлинение – на 13 %.

Таким образом, разработанный термопластичный вулканизат на основе полипропилена и комбинации изопренового и бутадиеннитрильного каучуков обладает высоким уровнем сохранения деформационно-прочностных свойств после термоокислительного, фотоокислительного и погодного старения в сочетании с удовлетворительной устойчивостью к действию жидких агрессивных сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холден Д. Термоэластопласты / Д. Холден, Х.Р. Крихельдорф, Р.П.Куирк. СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 720 с.
2. Динамически вулканизованные термоэластопласты на основе смеси каучуков разной полярности и полипропилена / С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, О.А. Панфилова [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 14. С. 90.
3. Структура термопластичных вулканизатов на основе каучуков различной полярности и полипропилена / О. А. Панфилова, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина [и др.] // Каучук и резина. 2016. № 4. С. 10.
4. Совмещающие добавки для повышения взаимодействия на границе раздела фаз в термопластичных вулканизатах на основе каучуков различной полярности и полипропилена / О. А. Панфилова, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина [и др.] // Каучук и резина. 2017. № 4. С. 12-15.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ГИДРИРОВАННЫМ БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛ–БУТАДИЕН–СТИРОЛ

А.Р. Ахметов, А.Е. Заикин

Научный руководитель – А.Е. Заикин, д-р техн. наук, профессор

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

В статье рассмотрено влияние динамической перекисной вулканизации на механические свойства смеси полипропилена (ПП) с гидрированным блок-сополимером стирол-бутадиен-стирол. Показано, что вулканизация позволяет существенно снизить относительную остаточную деформацию при сжатии получаемого термопластичного эластомера.

Ключевые слова: динамическая вулканизация, термопластичный вулканизат, триаллилцианурат, пероксид. остаточная деформация при сжатии.

EFFECT OF PEROXIDE ON MECHANICAL PROPERTIES BLENDS BASE ON POLYPROPYLEN AND HYDROGENATED STYRENE-BUTADIEN-STYRENE BLOCK COPOLYMER

A.R. Akhmetov, A.E. Zaikin

Scientific Supervisor – A.E. Zaikin, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Kazan National Research Technological University

The paper examines a influence of peroxide dynamic vulcanization on mechanical properties of polypropylene (PP) and hidrodinated styrene-bytadien- co-polymer (HSEBS) blend. Dynamic vulcanization promote to significantly reducing of compression set of thermoelastoplast was presented.

Keywords: dynamic vulcanization, thermoplastic vulcanizate, thermoelastoplast, triallyl isocyanurate, peroxide, compression set.

Так называемые смесевые термоэластопласты (ТЭП) на основе смесей тройных блок-сополимеров стирола с диенами или олефинами и различными термопластами находят все более широкое применение благодаря высоким механическим свойствам и доступности. Наибольшее применение нашли смеси гидрированного тройного блок-сополимера стирол-бутадиен-стирол (ГСБС) с полипропиленом или полиэтиленом.

Однако такие ТЭП уступают резинам и термопластичным вулканизатам (ТПВ) по следующим показателям:

- высокая относительная остаточная деформация при сжатии (ОДС),

- ползучесть при высоких температурах.

Улучшение этих свойств позволит увеличить срок эксплуатации изделий на их основе в качестве уплотнителей и прокладок в таких областях как градостроительство, авто- и авиастроительство и в химической промышленности.

Анализируя литературные данные [1-3], логично предположить, что вулканизация эластомерной фазы в смесевых термоэластопластах в динамических условиях может в определенной степени устранить перечисленные недостатки. Динамическая вулканизация полимерной смеси приведет к образованию термопластичного вулканизата (ТПВ).

Поэтому представляло интерес изучить динамическую вулканизацию смеси кристаллического полиолефина с тройным гидрированным сополимером стирол-бутадиен-стирол. В литературе отсутствуют исследования по влиянию динамической вулканизации на смесь ПП и ГСБС.

В качестве вулканизирующей системы использовали органический пероксид и вспомогательный со-агент.

ТПВ получали при 150 об/мин и 170 °С в лабораторном смесителе фирмы Брабендер из следующих компонентов: полипропилен (ПП) марки PP8300G, тройной блок-сополимер ГСБС марки V9461 производства фирмы Kuraray, парафиновое масло – МХ200, пероксид – 2,5 диметил-2,5-бис (терт-бутилперокси)гексан (МБПГ) марки Trigonox101 производства фирмы Акзо Нобель, со-агент вулканизации - триаллилоцианурат (ТАИЦ).

Прочность при растяжении σ_y и относительное удлинение при разрыве ϵ_y определяли на разрывной машине по ГОСТ ISO 37-2013 при скорости движения зажимов 500 мм/мин. Измерение ОДС проводили по ГОСТ Р ИСО 815-1-2017, методом А при температуре – 75°С и длительности нахождения в сжатом состоянии – 22 ч. Золь-гель анализ образцов проводили в приборе Сокслета путем их экстрагирования о-ксилолом при температуре кипения о-ксилола. ПП и ГСБС хорошо растворимы в кипящем ксилоле [3].

Из рис. 1 видно, что введение МБПГ в смесь ПП и ГСБС приводит к значительному увеличению её ОДС, а также к снижению физико-механических свойств. Это можно объяснить деструкцией полипропилена под действием пероксидных радикалов [4] и, по-видимому, низкой степенью сшивки ГСБС. Из этих результатов следует, что использование МБПГ в чистом виде не целесообразно для системы ПП+ГСБС.

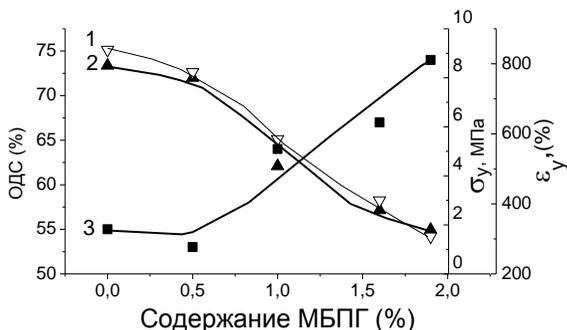


Рис. 1. Зависимость σ_y – (1), ϵ_y – (2), ОДС – (3) термопластичного вулканизата на основе ГСБС/ПП (70/30) от содержания МБПГ

Далее исследовали влияние количества со-агента вулканизации – ТАИЦ, при различном содержании МБПГ на ОДС (рис. 2).

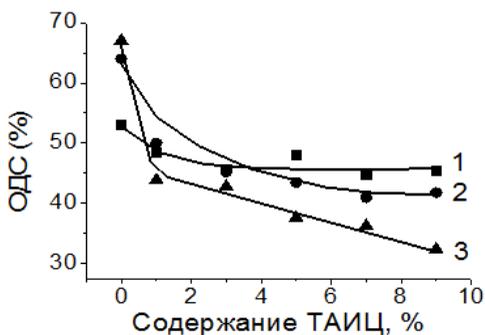


Рис. 2. Зависимость (ОДС) термопластичного вулканизата на основе ГСБС/ПП(70/30) от содержания ТАИЦ: Содержание пероксида МБПГ: (1) – 0,5%, (2) – 1 %, (3) – 1,6 %

С увеличением количества как ТАИЦ, так и МБПГ происходит снижение ОДС смеси. Снижение ОДС можно объяснить увеличением густоты вулканизационной сетки в блок-сополимере. Сравнивая рисунки 1 и 2, следует вывод, что только в присутствии ТАИЦ, динамическая вулканизация положительно влияет на ОДС смеси ГСБС с ПП.

Золь-гель анализ (табл. 1) образцов ТПВ показывает, что с увеличением количества как МБПГ, так и со-агента вулканизации количество геля фракции растет и приближается к концентрации ГСБС в смеси. Из

выделенного в процессе экстракции образцов горячим о-ксилолом раствора при охлаждении выпадает осадок ПП, который растворим только в горячем ксилоле. Следовательно, вулканизуется преимущественно ГСБС, а ПП, скорее всего, разрушает. Однако при высокой концентрации МБПГ и ТАИЦ доля гелевой фракции оказывается больше содержания ГСБС в смеси. Это говорит о том, что небольшая часть ПП тоже оказывается в гелевой фракции. Наиболее вероятно, что эта часть ПП прививается к ГСБС.

Таблица 1. Влияние количества МБПГ и ТАИЦ на гелевую фракцию смеси ПП/ГСБС

МБПГ	Содержание, % мас.		Гель-фракция в смеси, %
	ТАИЦ	ГСБС	
0,5	3	39,26	37,6
1	3	39,06	39
1,6	3	38,82	42
1,6	1	39,64	38,7
1,6	5	38,01	47
1,6	9	36,4	50,3

Заключение

Пероксидная динамическая вулканизация положительно влияет на остаточную деформацию при сжатии смеси ГСБС/ПП (70/30) только в присутствии со-агента вулканизации - триаллилозианурата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Naskar K. Dynamically vulcanized PP/EPDM blends: effects of different types of peroxides on the properties / K. Naskar, J.W.M. Noordermeer // Rubber chemistry and technology. 2003. Vol. 76. P. 1001-1018.
2. Babu R. Dynamically vulcanized blends of polypropylene and ethylene octene copolymer: influence of various co-agents on mechanical and morphological characteristics / R.Rajesh Babu, N.K. Singha, K. Naskar // Journal of Applied Polymer Science. 2009. Vol. 113, P. 3207–3221.
3. Органикум Т. 1 / Х Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер [и др.]. М.: Мир, 2008. 504 с.
4. Полипропилен / И. Амброж, Л. Амброж, Д. Беллуш [и др.]; гер. со словац. под ред. В.И. Пилиповского. Л.: Химия, 1967. 316 с.

УДК 678.073

**РАЗРАБОТКА СМЕСЕВЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ
НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА
ДЛЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ
КОНСТРУКЦИЙ**

Д.И. Мингалиева, Ю.Н. Хакимуллин, Л.Ю. Закирова

Научный руководитель – Л.Ю. Закирова, канд. техн. наук, доцент

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

Разработан смесевой термоэластопласт на основе СКЭПТ и ПЭНД для обкладки сетки из стекловолокна для защиты торцов гипсокартона, не требующая вулканизации. Исследованы адгезионные свойства разработанного материала и его водопоглощение.

Ключевые слова: смесевые термоэластопласты, гидроизоляционные материалы, этиленпропиленовый каучук.

**DEVELOPMENT OF MIXED THERMOELASTOPLASTS
BASED ON ETHYLENEPROPYLENDIENE RUBBER
FOR WATERPROOFING CONSTRUCTION STRUCTURES**

D.I. Mingalieva, Yu. N. Khakimullin, L.Yu. Zakirova

Scientific Supervisor – L. Yu. Zakirova, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Kazan National Research Technological University

The TPO based on EPDM and HDPE for the lining of a fiberglass mesh for the protection of gypsum board ends, which does not require vulcanization, has been developed. The adhesive properties of the developed material and its water absorption are investigated.

Keywords: thermoplastic elastomers, waterproofing materials, ethylene-propylenediene rubber.

Гидроизоляция – защита строительных конструкций, зданий и сооружений от проникновения воды или материала сооружений от вредного воздействия омывающей или фильтрующей воды или другой агрессивной жидкости.

Для защиты наиболее популярными являются эластомерные покрытия, так как, они отличаются более высокими показателями эксплуатационных свойств, чаще всего представляющие собой гидроизоляционные ленты. В основе гидроизоляционной ленты лежит сетка, покрытая

термопластичным эластомером. Сетчатая структура основы специально разработана для отличной фиксации в уплотняющей массе [1].

Известно использование гидроизоляционных материалов на основе ДСТ, имеющих высокие свойства, но такие материалы относительно дорогие [2]. Целью работы явилась разработка смесового термоэластопласта для промазки гидроизоляционной ленты из широкодоступных полимеров. Преимуществом смесовых термоэластопластов (ТЭП) является высокая прочность и исключение из процесса получения стадии вулканизации. Изучались составы ТЭП с различными пластиками. Наиболее подходящими по свойствам были составы ТЭП на основе этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ) и полиэтилена низкого давления. В ходе работы для удешевления композиций подбирались различные наполнители: мел, каолин, белая сажа. По результатам испытаний был выбран каолин.

Полученный материал имел недостаточную адгезию к армирующей сетке. Для увеличения прочности связи использовали доступные адгезионные добавки, результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Адгезионная прочность композиций

Наименование показателя	Образец		
	Контрольный образец	ТЭП без добавки	ТЭП с канифолью
Адгезионная прочность, МПа	0,82	0,42	0,71

Вода является основным агрессивным фактором рабочей среды. Исследования на водопоглощение разработанного ТЭП позволили установить, что лучшие гидроизоляционные свойства имеют образцы ТЭП, имеющие в своем составе ПЭНД, по сравнению с резиной на основе СКЭПТ-50, результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты исследования образцов на набухание в воде

Показатель	Контрольный образец	Резина на основе СКЭПТ	ТЭП с канифолью
Водопоглощение, %	8,4	4,5	1,8

Разработан смесовой термоэластопласт на основе СКЭПТ и ПЭНД для обкладки сетки из стекловолокна, для защиты торцов гипсокартона, обладающий необходимыми адгезионными и защитными свойствами. Технология получения разработанного материала является непрерывной и, следовательно, имеет высокую производительность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Турчанинова В.И. Технология кровельных и гидроизоляционных материалов. Оренбург, 2012. 53 с.
- 2 Федюкин Д.Л. Технические и технологические свойства резин / Д.Л. Федюкин, Ф.А. Махлис. М.: Химия, 1985. 240 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА НА ЕГО СВОЙСТВА

**Э.Р. Рахматуллина, М.С. Лисаневич, Р.Ю. Галимзянова,
Ю.Н. Хакимуллин**

Научный руководитель – Ю.Н. Хакимуллин, д-р техн. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

Представлены результаты исследования свойств полипропилена до и после радиационной деструкции; с введением стабилизаторов различной природы.

***Ключевые слова:** радиационнотойкий полипропилен, ионизирующее излучение, нетканые материалы, термоокислительная деструкция, термическая деструкция.*

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF PROCESSING POLYPROPYLENE ON ITS PROPERTIES

**E.R. Rakhmatullina, M.S. Lisanevich, R.Y. Galimzyanova,
Y.N. Hakimullin**

Scientific supervisor – Y.N. Hakimullin, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Kazan National Research Technological University

The results of a study of the properties of polypropylene before and after radiation destruction are presented; with the introduction of stabilizers of different nature.

***Keywords:** radiation-resistant polypropylene, ionizing radiation, non-woven materials, thermo-oxidative destruction, thermal destruction.*

Полипропилен на сегодняшний день является одним из самых распространенных термопластов в мире и применяется в различных областях промышленности благодаря невысокой стоимости и своим ценным практическим свойствам. Высокая прочность, термостойкость, отсутст-

вие токсичности делают его незаменимым в изготовлении медицинских изделий широкой номенклатуры. Все большее значение для медицины и гигиены приобретают изделия из текстильных нетканых материалов на основе ПП. Для медицинских изделий подобного функционального назначения зачастую применяется стерилизация путем воздействия ионизирующим излучением.

Процесс получения стерильных изделий из полипропилена представляет собой совокупность технологических операций, включающих как стадию смешения полипропилена с целевыми добавками в экструдере, переработку в литьевой машине и формование изделий, так и стадию их стерилизации. При переработке в условиях высоких температур, присутствии кислорода воздуха, механических нагрузок полипропилен подвергается термоокислительной деструкции, тем более что он относится к деструктирующим полимерам в связи с присутствием в его основной цепи третичного атома углерода [1]. Известно также, что при воздействии ионизирующего излучения на органический материал в атмосфере воздуха или кислорода радиационные превращения сопровождаются процессом радиационного окисления [2, 3]. Оно связано с присоединением молекул кислорода к возникающим в процессе облучения свободным радикалам с образованием пероксидных радикалов.

В настоящей работе было исследовано влияние переработки на свойства ПП. При получении полимеров, а также при их переработке в изделие вводится определенное количество стабилизаторов, которые должны обеспечить сохранение свойств полимера в процессе переработки, а также полимерных изделий в период хранения и эксплуатации. Однако в некоторых случаях имеющихся в полипропилене стабилизаторов бывает недостаточно для эксплуатации полимерных изделий, если учитывать, что они перед использованием подвергаются радиационной стерилизации. В связи с этим, оценка влияния условий переработки на свойства полипропилена при производстве изделий на его основе, в том числе и воздействия ионизирующего излучения при стерилизации представляет как научный, так и практический интерес.

Стойкость ПП к ионизирующему излучению в основном зависит от эффективности стабилизирующей системы. Оценку сопротивления стабилизированного полимера к окислительной деструкции для исследуемых марок ПП проводили по времени окислительной индукции (ВОИ), как наиболее эффективному для этой цели методу [4].

Индукционный период окисления у необлученного гранулированного полипропилена составляет 56 минут. После экструзии экзотермический пик окисления появляется уже через 8 мин, то есть ИОИ уменьшается практически в 7 раз. Следовательно, переработка (смешение и экструзия) существенно снижает стойкость ПП к окислению. Воздействие

электронного излучения поглощенной дозой 56 кГр приводит к дополнительному уменьшению стабильности ПП, в результате, ИОИ облученного ПП составляет всего 0,8 мин и уменьшается в 10 раз. То есть суммарное воздействие переработки и ионизирующего излучения полностью исчерпывает «ресурс» стабилизаторов, вводимых производителем ПП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Применение полимерных материалов в качестве покрытий / С.В. Генель, В.А. Белый, В.Я. Булгаков, Г.А. Гехтман. М.: Химия, 1968. 162 с.
2. *Иванов В.С.* Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. 320 с.
3. Действие гамма-излучения на полипропилен в присутствии стабилизаторов / Н.А. Нечитайло, П.И. Санин, Л.С. Полак [и др.] // Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966. С. 272-278.
4. Temperature dependent oxidative-induction time (TOIT) of irradiated and non-irradiated polypropylene - a new method / A.B. Lugao, E.C.L. Cardoso, B. Hutzler [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. 2002. № 63. P. 489-492.

УДК 661.7

СИНТЕЗ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ТДИ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МОДИФИКАЦИИ РЕЗИНЫ

Г.И. Фаухутдинова, А.Р.Тагиров, Р.А.Персов, Н.Н. Шишкина

Научный руководитель - Н.Н. Шишкина, канд. хим. наук, доцент

Казанский научно исследовательский технологический
университет

Рассматривается 2,4-дифенилкарбамидотолуол, его характеристика и использование в качестве эффективной добавки, повышающей адгезию резин на основе СКИ-3

Ключевые слова: 2,4- дифенилкарбамидотолуол, синтез, идентификация, повышение адгезии резин.

ADDITIVE SYNTHESIS BASED ON TDI AND IT'S USING IN RUBBER MODIFICATION

G.I. Faukhutdinova, A.R.Tagirov, R.A.Persov, N.N.Shishkina

Scientific Supervisor - N.N. Shishkina, Candidate of Chemical
Sciences, Associate Professor

Kazan National Reseach Technological University

2,4-diphenylcarbamidotoluene is considered, its characteristics and use as an effective additive to increase the adhesion of rubbers

Keywords: 2,4-diphenylcarbamide toluene, synthesis, identification, increasing of rubbers adhesion.

В промышленности цельнометаллокордных автомобильных шин основным способом крепления резины к металлу является вулканизация резины с латунированным металлокордом. Этот способ обеспечивает высокую прочность крепления, наибольшую теплостойкость крепления резин на основе изопренового или натурального каучука к металлу, хорошее сопротивление полученных изделий ударам и вибрациям [1].

Латунирование металлокорда является дорогостоящей стадией, поэтому возможным решением, позволяющим значительно снизить себестоимость резин, является использование стального металлокорда.

Проблема соединения «резина – стальной металлокорд» заключается в том, что молекулярное взаимодействие между резиной и сталью слабое, а механическая адгезия не обеспечивает необходимой прочности крепления [2, 3].

Возможным вариантом решения данной проблемы является использование адгезивов, которые способны реагировать как с окисленной поверхностью металла, так и с резиной. Например, изоцианат, которые образует уретановые соединения с резиной, а изоцианатные группы реагируют с гидроксигруппами железа. В качестве адгезивов можно применять эпоксидные смолы, изоцианаты, фенолформальдегидные смолы и акрилатные смолы.

Недостатком этого решения является введение дополнительных стадий подготовки поверхности и нанесения адгезива в технологический процесс. Поэтому в работе использовали блокированные изоцианаты.

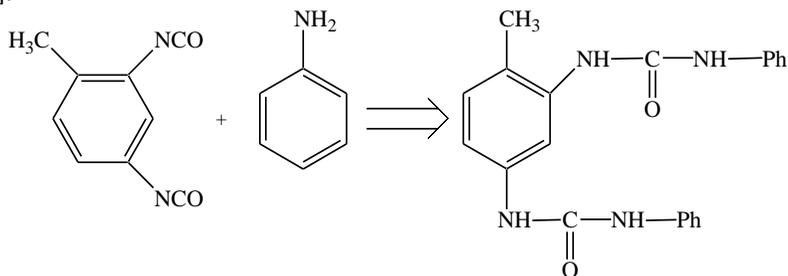
Экспериментальная часть

Проведение эксперимента. Синтез 2,4-дифенилкарбамидотолуола проводили по методике [4].

Проведение анализов. ИК-спектры продукта снимали на спектрометре Инфалюм, температуру плавления определяли капиллярным методом, элементный анализ проводили на газовом хроматографе Маэстро ГХ 7820 с масс-селективным детектором, температура ввода образца 250 °С, газ-носитель – гелий.

Результаты и их обсуждение

Целью данной работы было создание модифицирующей добавки 2,4-дифенилкарбамидотолуола и использование её в составе резиновой композиции на основе СКИ-3 (синтетический изопреновый каучук) в качестве промотора адгезии резины к металлокорду. Синтез 2,4-дифенилкарбамидотолуола проводили по реакции, описанной Хенигом [4]:



В ИК-спектре 2,4-дифенилкарбамидотолуола идентифицируются валентные колебания ароматических С-Н (3052 см⁻¹), валентные колебания связи С-С ароматического кольца 1617, 1550, 1501, 1455 см⁻¹

(рис. 1, а). Там же, в области (1650 см^{-1}) идентифицируются валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$.

Валентные колебания связи углерод-кислород соответствуют полосе поглощения 1230 см^{-1} (рис. 2б). Так же в спектре присутствуют внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ ($815, 753\text{ см}^{-1}$) ароматического кольца (рис. 1, в). Валентные колебания группы $\text{N}-\text{H}$, так называемого амида 1, связанного водородными связями, идентифицируются в области: ассиметричные 3352 и симметричные 3198 см^{-1} (рис. 1, г, д). В спектре перекрывается область 1607 см^{-1} , соответствующая области деформационных колебаний связи $\text{N}-\text{H}$, однако в области малых частот ($700\text{--}600\text{ см}^{-1}$) четко идентифицируется широкая полоса поглощения, соответствующая деформационным колебаниям связи азот- водород (700 см^{-1}), (рис. 1, е).

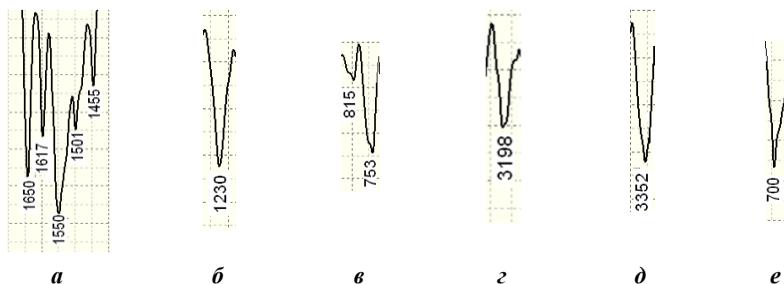


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров 2,4-дифенилкарбамидотолуола

Результаты элементного анализа, представленные в таблице, показывают, что отклонение от расчетного полученных результатов составляет не более $0,4\%$. Температура плавления 2,4-дифенилкарбамидотолуола равна $144\text{ }^{\circ}\text{C}$, что совпадает с литературными данными. Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет идентифицировать синтезированное соединение как 2,4-дифенилкарбамидотолуол.

Полученное соединение было использовано в качестве модификатора резиновой смеси для повышения адгезии к металлокорду.

Были получены несколько образцов резин на основе СКИ-3 как со стандартным промотором адгезии на основе солей кобальта – манобондом так и на основе синтезированной добавки.

Результаты испытания полученных резин (для них определяли прочность связи между резиной и единичной нитью металлокорда, Н-метод, ГОСТ 14863-69), представлены на рис. 2.

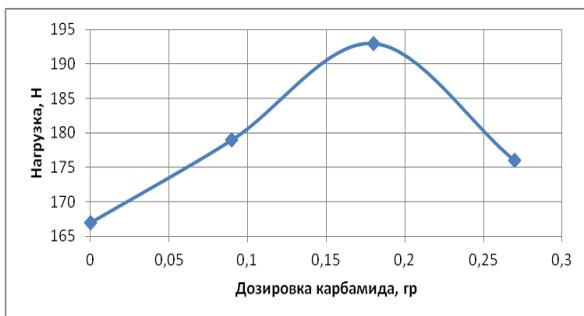


Рис. 2. Изменение адгезии резиновой смеси на основе СКИ-3 к металлокорду в зависимости от количества введенного 2,4-дифенилкарбамидотолуола

Полученные результаты свидетельствуют о том, что блокированные изоцианаты, в частности 2,4-дифенилкарбамидотолуол, способны повышать адгезию полимеров к металлокорду. Можно предположить, что в процессе вулканизации, при повышении температуры до 150 °С, может происходить уширение адгезионного слоя на границе фаз, что и вызывает повышение адгезионных характеристик резиновой композиции до 20 %.

Выводы

Синтезирован 2,4-дифенилкарбамидотолуол, структура подтверждена данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. При введении его в состав резиновой смеси на основе СКИ-3 повышение адгезии по сравнению со стандартными кобальтсодержащими системами составило 20 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование влияния технологических добавок на свойства резин на основе БНК нового поколения. Часть 6. Комбинации пластификаторов с наполнителями для повышения морозостойкости резин / Н.Ф. Ушмарин, С.А. Исакова, С.С. Виногорова, Н.А.Чернова, Н.Н. Петрова, М.В. Кузьмин // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 3. С. 86-91.
2. *Гришин Б.С.* Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направление развития. Казань: КНИТУ. 2016. 420 с.
3. *Никифорова Н.А.* Способы увеличения адгезионной прочности на границе резина- металлокорд / Н.А. Никифорова, М.А. Шерышев // Успехи химии. 2011. Т. XXV, № 3. С. 24-28.
4. Пат. 3379749 США / Н.Н. Hennig, S. Stammheim, O. Bayer. Оpubл. 23.04.1968

ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ КАК МОДИФИКАТОРЫ СВОЙСТВ КЛЕЕВ

**Е.А. Питиримова, А.М. Ануфриева, Е.С. Широкова,
А.А. Бурков**

Научный руководитель – Е.С. Широкова, канд. хим. наук

Вятский государственный университет

Рассматривается возможность использования комбинации поливинилового спирта (ПВС-16/1) и полиэтиленгликоля (ПЭГ-400) для регулирования свойств полихлоропренового клея марки 88Н. Введение указанных ингредиентов обеспечивает значительное повышение уровня вязкости клеевых композиций при сохранении основных эксплуатационных показателей клеевых соединений: прочности, водо- и теплостойкости по сравнению с использованием немодифицированного клея.

Ключевые слова: полихлоропреновые клея, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, адгезионная прочность, теплостойкость, водостойкость, вязкость

POLYVINYL ALCOHOL AND POLYETHYLENE GLYCOL AS MODIFIERS OF ADHESIVES PROPERTIES

E.A. Pitirimova, A.M. Anufrieva, E.S. Shirokova, A.A. Burkov

Scientific Supervisor – E.S. Shirokova, Candidate of Chemical
Sciences

Vyatka State University

We suggested the use a combination of polyvinyl alcohol (PVS-16/1) and polyethylene glycol (PEG-400) to influence the properties of polychloroprene adhesives. The introduction of the suggested ingredients results in the increased viscosity of the adhesives, while maintaining in the required strength, heat- and water resistance of the adhesive joints.

Keywords: polychloroprene adhesives, polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, adhesive strength, heat resistance, water resistance, viscosity

Ранее на кафедре химии и технологии переработки полимеров Вятского государственного университета были проведены исследования

по возможности модификации полихлоропреновых клеев марки 88Н с целью получения клеевых композиций, обеспечивающих возможность склеивания пористых субстратов (например, кожи), а также исключающих образование подтеков при склеивании без снижения прочности, теплостойкости, водостойкости и других характеристик клеевого соединения [1, 2]. Выпуск полихлоропреновых клеев марки 88Н, модифицированных поливиниловым спиртом марки ПВС-16/1, полиэтиленгликолем ПЭГ-400, а также комбинацией указанных продуктов с белой сажей успешно осуществляет ООО «РЭМ Синтез» (<http://www.remsintez43.ru/>).

На основании полученных ранее данных было высказано предположение о возможности совместного использования ПЭГ-400 и ПВС-16/1 для модификации свойств полихлоропренового клея марки 88Н.

Для оценки свойств клея 88Н, производства ООО «РЭМ Синтез», модифицированного комбинацией ПЭГ-400 и ПВС-16/1, были проведены следующие испытания.

Для оценки вязкости композиции определяли время стекания с вертикальной стеклянной поверхности, на которую предварительно были нанесены метки на расстоянии 5, 10, 15, 20 и 25 см. Экспериментально подобранный объем клея наносили на нулевую отметку. Поверхность размещали вертикально и фиксировали время стекания клея по секундомеру и пройденное расстояние. Результаты представлены ниже (рис. 1).

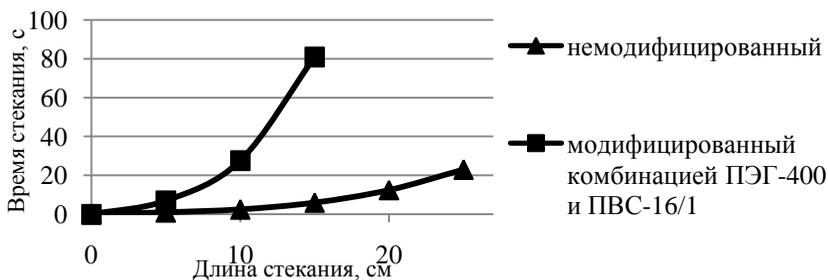


Рис. 1. Результаты оценки времени стекания

Для клеевых соединений, полученных с использованием клея, модифицированного комбинацией ПЭГ-400 и ПВС-16/1, определяли прочность связи между слоями при расслоении согласно ГОСТ6768-75; теплостойкость и водостойкость согласно методикам, описанным в [3]. Определение прочности клеевого соединения вулканизатов проводили на основе стандартной резиновой смеси, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука: СКС-30АРК – 100; сера – 2; дибензтиазолилдисульфид – 3; оксид цинка – 5; стеариновая кислота – 1,5; технический углерод N 220 – 40. Результаты испытаний представлены ниже (табл. 1).

Таблица 1. Результаты оценки свойств клеевых соединений

Образец	Показатели*		
	K_f	K_T	K_B
Немодифицированный клей 88Н	1	0,74	0,84
Клей 88Н, модифицированный комбинацией ПЭГ-40 и ПВС-16/1	1,04	0,97	1,03

* K_f - отношение прочности связи между слоями при расслоении клеевого соединения на основе модифицированного клея к прочности клеевого соединения на основе исходного клея; K_T - теплостойкость клеевых соединений; K_B - водостойкость клеевых соединений

По результатам проведенных экспериментов можно заключить следующее.

Клей, модифицированный комбинацией ПВС-16/1 и ПЭГ-400, характеризуется очень значительной вязкостью по сравнению со всеми клеями, испытанными ранее [2].

Использование в качестве модифицирующих добавок комбинации ПВС-16/1 и ПЭГ-400 не вызывает значительного возрастания прочности клеевого соединения, в отличие, например, от использования комбинации ПЭГ-400 с белой сажой [2]. Прочность незначительно выше прочности клеевого соединения, полученного с применением немодифицированного клея. Водостойкость и теплостойкость клеевых соединений с использованием клея, модифицированного комбинацией ПВС-16/1 и ПЭГ-400 максимальна из всех исследованных ранее [2].

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что использовании комбинации ПЭГ-400 и ПВС-16/1 для модификации свойств полихлоропреновых клеев является эффективным: достигается значительное повышение уровня вязкости клеевой композиции при сохранении основных эксплуатационных показателей клеевых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Широкова Е.С. Модифицирование свойств полихлоропренового клея марки 88Н / Е. С. Широкова, О. И. Меркушев, Д. Г. Демидова // Общество, наука, инновации. НПК–2016: материалы всерос. ежегодной науч.-практ. конф. Киров: ВятГУ, 2016. С. 456-461.
2. Полиэтиленгликоль как модификатор свойств полихлоропренового клея марки 88Н / Е. С. Широкова, С.В. Фомин, Р.Л. Веснин, Д. Г. Демидова // Общество, наука, инновации. НПК–2017: материалы всерос. ежегодной науч.-практ. конф. Киров: ВятГУ, 2017. С.403-408.
3. Прохоров В.Т. Совершенствование технологии склеивания изделий из кожи / В.Т. Прохоров, И.М. Мальцев, Е.И. Коваленко. Шахты: ЮРГУЭС, 2002. 345 с.

**ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПОЛИИМИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ
ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО ТИПА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ТЕРМОСТОЙКИХ ПКМ**

М.А. Жаринов, А.А. Шимкин, К.Р. Ахмадиева, Р.Р. Мухаметов

Научный руководитель - А.А. Шимкин, канд. хим. наук

ФГУП «ВИАМ»

В настоящей работе рассмотрены полиимидные связующие полимеризационного типа для получения термостойких полимерных композиционных материалов. Приведены основные достоинства и недостатки существующих на рынке марок полиимидных связующих. Указаны особенности и преимущества расплавного полиимидного связующего ВС-51.

***Ключевые слова:** полиимиды, полимерные связующие, термостойкие ПКМ, расплавные связующие.*

**THERMOSETTING PMR-TYPE POLYIMIDES
FOR HIGH-TEMPERATURE COMPOSITES**

**M.A. Zharinov, A.A. Shimkin, K.R. Akhmadieva,
R.R. Mukhametov**

Scientific Supervisor - A.A. Shimkin, Candidate of Chemical Sciences

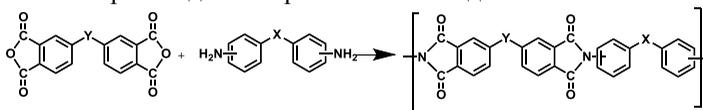
FSUE «VIAM»

The paper reviews PMR-type polyimides for high-temperature composites. The main advantages and disadvantages of polyimide resins are discussed. Features and advantages of solvent-free polyimide resin VS-51 are specified.

***Keywords:** polyimides, polyimide resins, high-temperature composites, solvent-free resins*

Создание высокотехнологичных изделий аэрокосмической отрасли промышленности подразумевает внедрение новых материалов, позволяющих значительно увеличить энергоэффективность конструкции за счет снижения веса при сохранении прочностных показателей, в том числе при повышенных температурах. Таким образом, разработка высокопрочных термостойких ПКМ является одной из самых актуальных задач на сегодняшний день, поставленной конструкторами перед химиками и материалововедами.

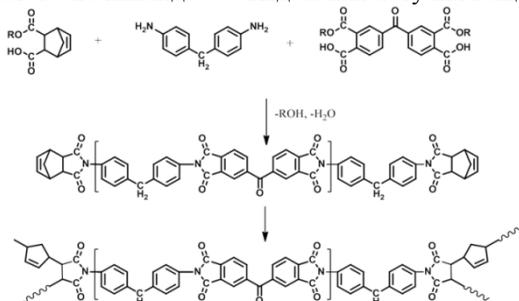
Одними из наиболее широко применяемых в мире на данный момент термостойких полимерных композиционных материалов являются ПКМ на основе полиимидных связующих. Полиимиды – класс высоко-термостойких полимеров гетероциклического строения, отличающихся высокими физико-химическими показателями, радиационной и химической стойкостью, хорошей термостабильностью в интервале температур от – 150 до + 350 °С, а также относительно невысокой стоимостью исходных компонентов[1]. Синтез полиимидов заключается в высокотемпературной поликонденсации диангидридов ароматических карбоновых кислот или их производных с ароматическими диаминами:



Однако, полиимидным связующим присущ целый ряд недостатков, наиболее критичным из которых является поликонденсационный механизм реакции имидизации, протекающий с выделением низкомолекулярных продуктов, что существенно усложняет получение низкопористых пластиков. Помимо этого, линейное строение цепи отвержденного полимера не позволяет полностью реализовать высокие термомеханические свойства полиимидной матрицы.

С целью снижения пористости полиимидных ПКМ, повышения физико-механических свойств, увеличения срока эксплуатации изделий при повышенных температурах, а также общего увеличения технологичности исследовательским центром LARC при NASA (США) был разработан класс полиимидных связующих полимеризационного типа (так называемые PMR-полиимиды). Первые сообщения в научно-технической литературе о данном типе связующих относятся к началу 1970-х годов [2].

Главным отличием полиимидных связующих полимеризационного типа от полиимидных связующих поликонденсационного типа является наличие в составе связующего ненасыщенных концевых групп, способных на конечной стадии формования изделия полимеризоваться с образованием сетчатого полиимида без выделения летучих веществ:



Таким образом, отверждение PMR-полиимидов является двухстадийным процессом:

1. На первой стадии происходит образование линейных олигоимидов (поликонденсационный процесс с выделением низкомолекулярных веществ). Форполимер, полученный на данной стадии, представляет собой пористый хрупкий имидопласт.

2. Высокотемпературная полимеризация линейных олигоимидов по ненасыщенным концевым группам с образованием сетчатого полиимида.

Сетчатое строение отвержденной полимерной матрицы позволяет реализовать комплекс высоких физико-химических, термомеханических, прочностных, технологических и эксплуатационных свойств в полимерных композиционных материалах на основе полиимидных связующих полимеризационного типа. Благодаря этому ПКМ на основе PMR-составов внедрены в большое количество изделий высокотехнологичных отраслей промышленности – антенные обтекатели самолетов, панели двигателей, обтекатели гондол ГТД, многослойные обшивки, сопла двигателей реактивных истребителей и др. [3].

Однако, существующие марки полиимидных связующих полимеризационного типа (например, PMR-15, RP-46, MVK-19) [4,5] обладают целым рядом недостатков, такими как:

- применение токсичного растворителя – метанола;
- малый срок хранения связующего при комнатной температуре (не более 14 суток);
- низкая концентрация связующего;
- возможность применения только растворных методов получения препрегов.

Разработанное во ФГУП ВИАМ полиимидное связующее ВС-51 (ТУ 1-595-12-1682-2017) обладает всеми отличительными характеристиками связующих марок PMR-15, RP-46, MVK-19, обуславливающих их широкое применение; при этом была реализована расплавная форма связующего. Благодаря отсутствию растворителя в разработанном составе удалось существенно увеличить срок хранения, повысить технологичность применения связующего, исключить токсичный растворитель. Технология получения полиимидных связующих полимеризационного типа в виде расплава имидообразующих компонентов на данный момент не имеет аналогов за рубежом и является охраноспособным техническим решением.

Физико-химические свойства полиимидного связующего ВС-51 и отвержденной матрицы в сравнении с наиболее распространенными аналогами приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства связующего ВС-51 в сравнении с аналогами

Наименование показателя	ВС-51	PMR-15, MVK-19, RP-46	СП-97С
Тип связующего	расплавное	растворное	растворное
Концентрация связующего, %	98-100	50-55	60-65
Срок хранения связующего	до 6 месяцев	14 суток	до 3 месяцев
Температура стеклования, °С	365	320	350
Температура 5% потери массы, °С	не менее 500	не менее 500	не менее 500

Исходя из вышеприведённых данных можно сделать вывод, что полиимидное связующее полимеризационного типа ВС-51 является одним из наиболее перспективных для получения угле- и стеклопластиков, способных длительно эксплуатироваться при температуре 300 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Михайлин Ю.А.* Технологические и эксплуатационные характеристик полиимидных связующих, препрегов и имидопластов типа PMR (обзор) // Пластические массы. 1984. № 3. С. 17-23
2. Пат. 3745149 А US / Т. Serafini [и др.], 10.07.1973.
3. *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. С-Пб: Изд. «Профессия», 2006. 624 с.
4. *Wilson D.* PMR-15 Processing, Properties and Problems – a Review // British Polymer Journal. 1988. 20. P. 405-416
5. *Ruth H.* Composite Properties of an improved PMR polyimide: LARC RP-46, NASA Langley Research Center, Hampton VA. Pater The 316 C and 371 C.

**ИЗМЕНЕНИЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ
СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНОГО 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА
ПОСРЕДСТВОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ПОЛИМЕРАМИ**

Е.Н. Доманина¹, И.В. Терехова²

Научный руководитель – И.В. Терехова, д-р хим. наук,
ведущий научный сотрудник

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Данная работа посвящена выявлению возможности повышения биофармацевтических характеристик производного 1,2,4-тиадиазола – потенциального лекарственного соединения, предназначенного для предупреждения и лечения болезни Альцгеймера. Исследовано влияние водорастворимых полимеров (поливинилпирролидон К29-32, полиэтиленгликоль 6000, полоксамер Р407) на растворимость и коэффициенты мембранной проницаемости производного 1,2,4-тиадиазола. Обнаружено, что полоксамер, образующий мицеллы в водном растворе, оказывает более заметное влияние на биофармацевтические свойства тиадиазола. Полученные результаты обсуждаются с учетом комплексобразующей способности полимеров по отношению к производному 1,2,4-тиадиазола и изменений свойств среды.

Ключевые слова: производное 1,2,4-тиадиазола, полимеры, ПЭГ, ПВП, полоксамер, растворимость, проницаемость, комплексобразование.

**CHANGES OF PHARMACOLOGICALLY IMPORTANT
PROPERTIES OF DERIVATIVES OF 1,2,4-THIADIAZOLE BY
MOLECULAR COMPLEX FORMATION WITH POLYMERS**

E.N. Domanina¹, I.V. Terekhova²

Scientific Supervisor – I.V. Terekhova, Doctor of chemical sciences,
Leading Researcher

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology

²G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS

This paper is devoted to the identification of the possibility of enhancing the biopharmaceutical characteristics of the 1,2,4-thiadiazole derivative, a potential drug compound for the prevention and treatment of Alzheimer's disease. The effect of water-

soluble polymers (polyvinylpyrrolidone K29-32, polyethylene glycol 6000, poloxamer P407) on the solubility and membrane permeability coefficients of the 1,2,4-thiadiazole derivative was studied. It was found that the poloxamer, which forms micelles in aqueous solution, exerts a more significant influence on the biopharmaceutical properties of thiadiazole. The results obtained are discussed taking into account the complexing ability of the polymers with respect to the 1,2,4-thiadiazole derivative and changes in the properties of the medium.

Keywords: *1,2,4-thiadiazole derivative, polymers, PEG, PVP, poloxamer, solubility, permeability, complexation.*

Введение

За последние несколько десятилетий было получено множество новых лекарственных веществ, многие из которых из-за плохой растворимости в воде и/или недостаточной мембранной проницаемости проявляют низкую биодоступность [1]. Эта проблема вызывает необходимость исследований, направленных на повышение растворимости и мембранной проницаемости лекарств [2]. Для улучшения биофармацевтических характеристик лекарственных соединений используются различные подходы, одним из которых является комплексообразование с полимерами. Полиэтиленгликоли (ПЭГ) и поливинилпирролидон (ПВП), а также комбинации этих и других полимеров в различных соотношениях широко применяются в фармацевтике, поскольку с их помощью удается достичь заметного увеличения растворимости лекарственных соединений. В последнее время все больше встречается работ о повышении биодоступности лекарств с помощью полимеров, которые в растворе способны образовывать мицеллы. Мицелла полимера представляет собой ассоциат молекул с гидрофобным ядром и гидрофильной частью, образующей наружную оболочку мицеллы. Эти структуры солюбилизируют плохо растворимые в воде лекарственные соединения в гидрофобное ядро, в то время как гидрофильная оболочка обеспечивает защиту от взаимодействия с протеинами, что способствует более длительному действию и стабильности препарата. Продолжительное высвобождение лекарственного вещества позволяет поддерживать требуемый терапевтический уровень препарата в крови [3]. Полоксамеры – наиболее часто используемые в фармацевтической промышленности ПАВы, которые представляют собой неионогенный триблок-сополимер, полиоксиэтилен-полиоксипропилен-полиоксиэтилен, обладающий свойствами поверхностно-активного вещества с гидрофильно-липофильным балансом. В литературе описано использование поллоксамеров в качестве стабилизирующих, солюбилизирующих, смачивающих агентов, а также систем доставки лекарств[4].

Данная работа посвящена изучению возможности улучшения биофармацевтических характеристик производного 1,2,4-тиадиазола (ТДЗ),

которое рассматривается как новое лекарственное соединение для предупреждения и лечения болезни Альцгеймера и обладает низкой растворимостью в водной среде, плохой мембранной проницаемостью и, как следствие, невысокой биодоступностью. Повышение этих параметров является крайне необходимым и может быть достигнуто за счет использования водорастворимых полимеров (поливинилпирролидон K29-32, полиэтиленгликоль 6000, полоксамер P407).

Экспериментальная часть

1. Материалы.

Производное 1,2,4-тиадиазола (1-[5-(3-хлорфениламино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]пропан-2-ол) было синтезировано в Институте физиологически активных веществ РАН (г. Черноголовка). Степень чистоты этого соединения составляла 98%[5]. В работе использовались коммерческие образцы поливинилпирролидона K29-32 (PVP K29-32, Acros Organics) полиэтиленгликоля (ПЭГ 6000, Aldrich) и полоксамера P407 (Aldrich). Все химические вещества, используемые для приготовления буферов, имели высокую степень чистоты. pH растворов контролировалось с помощью pH-метра (MettlerToledoFEP20-FiveEasy). Все растворы были приготовлены на основе бидистиллированной воды.

2. Метод изотермического насыщения.

Определение растворимости проводили с использованием метода изотермического насыщения. Избыточное количество производного тиadiaзола было добавлено в буферный раствор, содержащий различные количества полимеров. Суспензии перемешивались в термостатируемой камере в течение 72 ч до достижения равновесия, затем центрифугировались (Biofugерico, ThermoElectron LED GmbH, Германия) при 298,15 К в течение 5 мин. Концентрацию производного 1,2,4-тиадиазола в растворах определяли спектрофотометрическим методом (Shimadzu UV-1800, Япония). Результаты эксперимента представлены как среднее значение трех повторенных экспериментов с точностью 2-4%.

3. УФ-спектроскопия

С целью изучения взаимодействия производного 1,2,4-тиадиазола с полимерами были сняты УФ-спектры при изменении концентрации полимеров при 298,15 К. Константы комплексообразования рассчитывались из концентрационных зависимостей оптической плотности растворов нелинейным методом наименьших квадратов:

$$A = A_0 + \frac{\Delta\varepsilon \cdot K \cdot C_{ТДЗ} \cdot C_{ex}}{1 + K \cdot C_{полимер}}, \quad (1)$$

где A_0 и A – оптическая плотность раствора тиadiaзола без и с содержанием полимера, соответственно; $\Delta\varepsilon$ – разница между коэффициентами поглощения чистого и закомплексованного тиadiaзола; $C_{ТДЗ}$ и $C_{полимер}$

являются исходными концентрациями тиadiaзола и полимера, соответственно.

4. ^1H ЯМР

^1H ЯМР эксперименты проводили на спектрометре Bruker-AV-500, работающем на частоте 500 МГц при 298.15 К. В ^1H ЯМР экспериментах использовали дейтерированную воду (99,9% изотопной чистоты). Спектры ^1H ЯМР производного 1,2,4-тиadiaзола были зарегистрированы при различных концентрациях полимера. Изменения химического сдвига $\Delta\delta$ рассчитывали следующим образом:

$$\Delta\delta = \delta_{\text{complexed}} - \delta_{\text{free}}, \quad (2)$$

где $\delta_{\text{complexed}}$ и δ_{free} – химические сдвиги закомплексованного и свободного тиadiaзола, соответственно.

Константы комплексообразования были получены из концентрационных зависимостей $\Delta\delta$ с использованием нелинейного метода наименьших квадратов.

5. *In vitro* исследование проницаемости

Исследование проницаемости проводилось на диффузионной ячейке Франца (PermeGear, Inc., PA, USA) с объемом 5 мл. Была использована фосфолипидная мембрана Permeapad, которая помещалась между донорной и акцепторной камерами. Донорная камера заполнялась раствором тиadiaзола, а акцепторная камера – фосфатным буфером (рН=6,5). Аликвоту раствора из рецепторной камеры отбирали через заданные интервалы времени (30 минут), заменяя свежим буфером. После этого раствор анализировали спектрофотометрически (Shimadzu UV-1800, Япония). Поток вещества через мембрану (J) рассчитывали по уравнению

$$J = \frac{dQ}{A \cdot dt}, \quad (3)$$

где Q – количество вещества; A – площадь поверхности мембраны; t – время.

Кажущийся коэффициент проницаемости (P_{app}) рассчитывали путем нормализации потока к концентрации тиadiaзола в донорной камере (C_0):

$$P_{app} = \frac{J}{C_0}. \quad (4)$$

Значение коэффициента проницаемости определялось с точностью не больше 8%.

Обсуждение результатов

1. *Солюбилизирующий эффект полимеров*

Первым этапом нашей работы было исследование возможности повышения растворимости производного 1,2,4-тиadiaзола в водных сре-

дах. Для этой цели использовались водорастворимые полимеры, которые применяются в фармацевтике в качестве солюбилизаторов. Влияние полимеров на растворимость производного 1,2,4-тиадиазола было исследовано с использованием метода изотермического насыщения при 298,15 К в солянокислом (рН = 1,2) и фосфатном (рН = 7,4) буферных растворах. Обнаружено увеличение растворимости производного 1,2,4-тиадиазола в присутствии полимеров. Как следует из полученных диаграмм растворимости (рис. 1), наименьший солюбилизующий эффект по отношению к производному 1,2,4-тиадиазолу проявляет полиэтиленгликоль (ПЭГ 6000), а наибольший – полоксамер Р407.

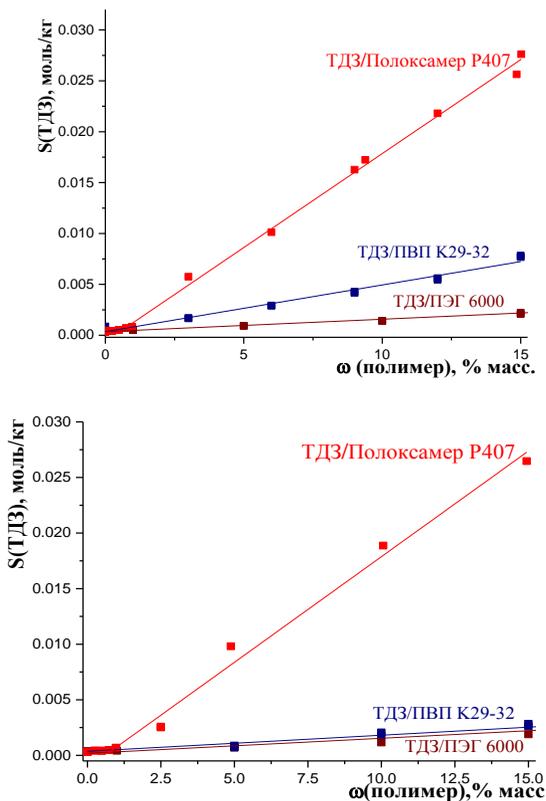


Рис.1. Растворимость производного 1,2,4-тиадиазола в присутствии полимеров в буферных растворах рН=1.2 (слева) и рН=7.4 (справа) при температуре 298.15 К

Данный факт можно объяснить способностью полоксамера образовывать мицеллы, в которые включается гидрофобный фрагмент моле-

кулы производного 1,2,4-тиадиазола. Повышение растворимости в присутствии ПВП обусловлено молекулярным комплексобразованием. Наличие полярных групп в строении ПВП способствует образованию достаточного большого количества межмолекулярных связей с производным 1,2,4-тиадиазола, что приводит к образованию водорастворимых ассоциатов. Было обнаружено, что использование композиций полочсамер+ПЭГ и полочсамер+ПВП для получения еще более высоких показателей растворимости производного 1,2,4-тиадиазола является малоэффективным. Синергетический эффект двух разных полимеров проявляется в слабой степени.

Взаимодействия производного 1,2,4-тиадиазола с полимерами были исследованы с привлечением методов ^1H ЯМР и УФ-спектроскопии. Были получены зависимости изменений оптической плотности и химического сдвига протонов тиадиазола от концентрации полимеров в растворе (рис. 2).

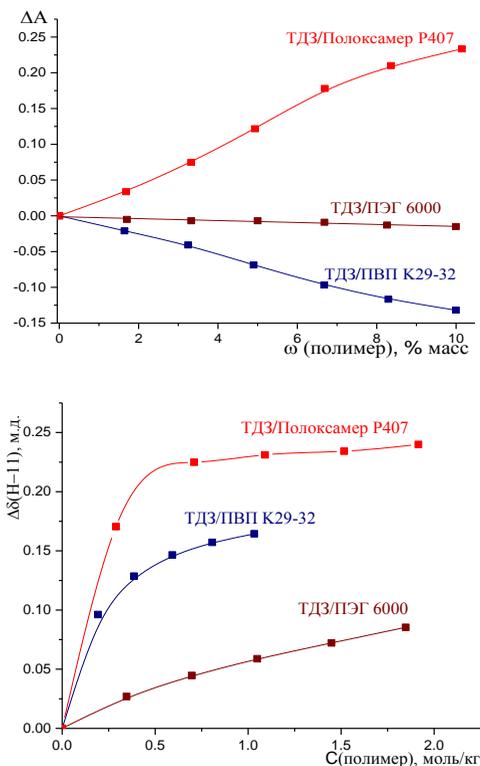


Рис. 2. Изотермы связывания производного 1,2,4-тиадиазола с полимерами в буферных растворах pH=1.2 (слева) и pH=7.4 (справа)

Константы устойчивости комплексов производного 1,2,4-тиадиазола с полимерами были рассчитаны нелинейным методом наименьших квадратов. Установлено, что склонность полимеров к комплексообразованию с производным 1,2,4-тиадиазола определяется их строением и состоянием в растворе. Константы устойчивости комплексов изменяются в следующей последовательности полоксамер P407>ПВП > ПЭГ.

Согласно результатам ^1H ЯМР, наиболее заметное смещение химических сдвигов характерно для протонов бензольного кольца тиадиазола. Вероятно, именно оно включается в мицеллы полоксамера и в результате этого становится экранированным от водного окружения, что вызывает наблюдающееся повышение растворимости.

2. Влияние полимеров на проницаемость производного 1,2,4-тиадиазола

Особый интерес представляет вопрос о влиянии полимеров, используемых для повышения растворимости, на способность производного 1,2,4-тиадиазола проникать через клеточную мембрану. С этой целью коэффициенты проницаемости (P_{app}) производного 1,2,4-тиадиазола через фосфолипидную мембрану Permeapad были определены в присутствии рассматриваемых полимеров. Обнаружено понижение коэффициентов проницаемости в присутствии полимеров (рис. 3), при этом наиболее сильное влияние на P_{app} оказывает полоксамер.

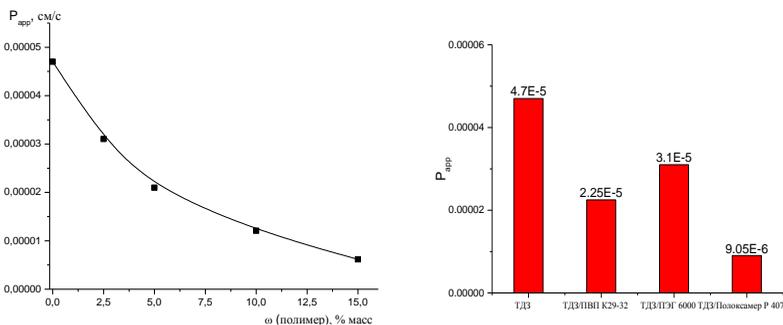


Рис. 3. Зависимость коэффициента проницаемости от массовой доли полимера в растворе при pH=6.5 (слева), диаграмма коэффициентов проницаемости производного 1,2,4-тиадиазола в 2.5% растворах полимеров (справа)

Это обусловлено включением тиадиазола в мицеллы полоксамера и, как следствие, изменением его коэффициента диффузии. Кроме того, присутствие в растворе полимеров приводит к повышению вязкости среды, что также влияет на транспортные свойства. На примере ПЭГ продемонстрировано, что коэффициенты проницаемости производного 1,2,4-тиадиазола понижаются с ростом концентрации полимера.

Выводы

Выявлено, что за счет комплексообразования с полимерами можно повысить растворимость производного 1,2,4-тиадиазола в буферных растворах с физиологическим значением pH. Степень проявления солюбилизующего эффекта определяется природой полимера и его состоянием в растворе. Необходимо принимать во внимание, что использование высоких концентраций полимеров-солюбилизаторов является нежелательным, поскольку приводит к снижению способности лекарственного вещества проходить через клеточную мембрану.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» при ИХР РАН за предоставленную возможность проведения ЯМР исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №15-13-10017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chaudhari S.P. Application of surfactants in solid dispersion technology for improving solubility of poorly water soluble drugs / S.P. Chaudhari, R.P. Dugar // Journal of Drug Delivery Science and Technology. 2017. Т. 41. С. 68-77.
2. Shekhawat P.B. Understanding peroral absorption: regulatory aspects and contemporary approaches to tackling solubility and permeability hurdles / P.B. Shekhawat, V. B.Pokharkar //Acta pharmaceutica sinica B. 2017. Т. 7, №. 3. С. 260-280.
3. Lu Y. Polymeric micelles and alternative nanonized delivery vehicles for poorly soluble drugs / Y. Lu. K. Park // International journal of pharmaceuticals. 2013. Т. 453, №. 1. С. 198-214.
4. Devi D.R. Poloxamer: A novel functional molecule for drug delivery and gene therapy / D.R. . Devi, P. Sandhya, B.V. Hari // J. Pharm. Sci. 2013. Т. 5, №. 8. С. 159-165.
5. The impact of structural modification of 1,2,4-thiadiazole derivatives on thermodynamics of solubility and hydration processes / A.O. Surov, C.T. Bui, T. V. Volkova, A.N. Proshin, G.L. Perlovich // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. Т. 17, №. 32. С. 20889-20896.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Д.С. Веселов, А.А. Бакланова, В.К. Леонтьев

Научный руководитель – В.К. Леонтьев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Экспериментально определено время перемешивания вязких жидкостей с использованием различных типов механических мешалок. Получены зависимости времени перемешивания от модифицированного Рейнольдса и мощности перемешивания.

Ключевые слова: интенсивность перемешивания, время перемешивания, вязкие жидкости, мешалки, мощность перемешивания.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE MIXING INTENSITY

D.S. Veselov, A.A. Baklanova, V.K. Leontiev

Scientific Supervisor – V. Leontiev, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Time of mixing of viscous liquids using different types of mechanical agitators is experimentally determined. Dependences of mixing time on modified Reynolds and mixing power are obtained.

Keywords: the intensity of mixing, time of mixing, a viscous liquid, agitators, mixing power.

Цель процесса перемешивания определяется назначением процесса: приготовление суспензий, эмульсий, проведение химических реакций; интенсификация теплообменных или массообменных процессов.

Основными характеристиками для оценки перемешивающих устройств, которые используются для их сравнительной оценки, являются: 1) эффективность перемешивающего устройства; 2) интенсивность его действия.

Эффективность перемешивающего устройства характеризует качество проведения процесса перемешивания и может быть выражена по-разному в зависимости от цели перемешивания. Например, равномерным

распределением дисперсной фазы в сплошной фазе; степенью превращения химической реакции; отношением коэффициента теплопередачи (массопередачи) с использованием перемешивающего устройства к коэффициенту теплопередачи (массопередачи) без перемешивания. Эффективность перемешивания зависит не только от конструкции перемешивающего устройства и аппарата, но и от величины вводимой энергии.

Интенсивность перемешивания – это количественный показатель и может быть выражена временем достижения заданного технологического результата (временем перемешивания). Чем больше интенсивность перемешивания, тем меньше время перемешивания. Иногда для оценки интенсивности перемешивания используется модифицированный критерий Рейнольдса. Интенсификация процессов перемешивания приводит к увеличению производительности действующей установки и уменьшению размеров аппаратов для перемешивания.

Для экономичного проведения процесса перемешивания желательно, чтобы требуемый эффект перемешивания достигался за наиболее короткое время. При оценке расхода энергии перемешивающим устройством следует учитывать общий расход энергии за время, необходимое для обеспечения заданного результата перемешивания.

В промышленности применяются мешалки различных типов, например: турбинная, пропеллерная, ленточная, листовая, якорная, комбинированная и другие. Для исследования были приняты геометрически подобные мешалки указанных типов, значения диаметров которых уменьшены по сравнению с промышленными в 6 раз и составили: для турбиной – 100 мм, пропеллерной 200 мм, листовой – 190 мм, ленточной – 250 мм, комбинированной 195 мм.

Испытания мешалок проводились в сосуде, линейные размеры которого также были в 6 раз меньше габаритов промышленного реактора. Схема установки представлена на рис. 1. В качестве перемешиваемой среды применялись водные растворы глицерина.

Для определения времени перемешивания в модельный аппарат помещалось 20000 гранул, плотность которых была немного больше плотности раствора. Гранулы оседали на дно аппарата. При включении мешалки в работу одновременно с перемешиванием жидкости происходило распределение гранул по всему рабочему объему аппарата.

С помощью пробоотборника, емкостью 25 мл, через определённые промежутки времени отбирались пробы в зоне А аппарата (см. рис. 1). За 100%-ную концентрацию принималось общее число гранул, делённое на объем жидкости в аппарате. Время от начала работы мешалки до получения в пробоотборнике 80% концентрации гранул принималось за время перемешивания.

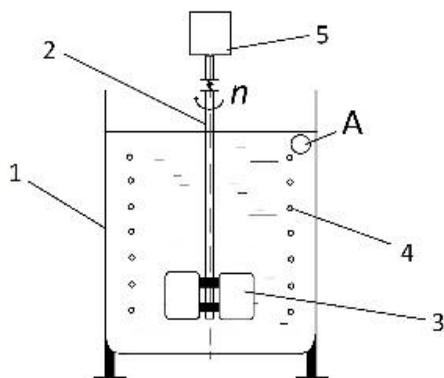


Рис. 1. Схема опытной установки:

1 – корпус; 2 – вал; 3 – мешалка; 4 – змеевик; 5 – электродвигатель

Гидравлическая мощность перемешивания подсчитывалась по разности электрической мощности двигателя постоянного тока под нагрузкой и на холостом ходу при тех же числах оборотов вала. Число оборотов вала мешалки определялось тахометром.

Результаты опытов по определению времени перемешивания представлены на рис. 2 и 3.

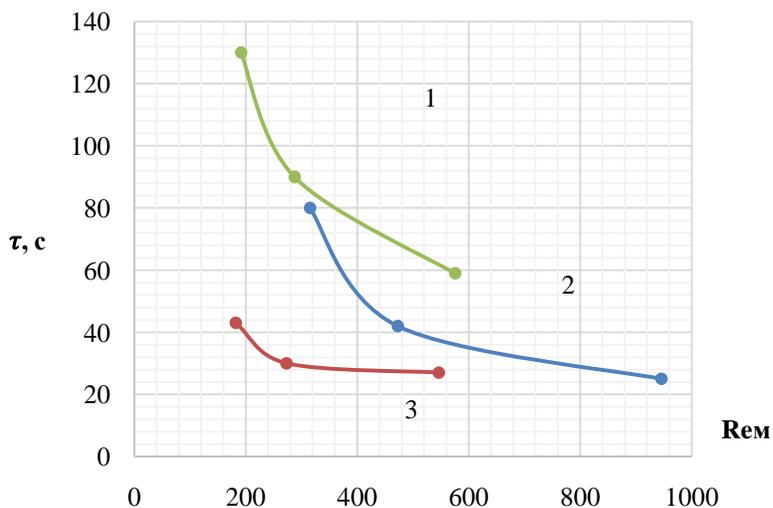


Рис. 2. Зависимость времени перемешивания от значения модифицированного критерия Рейнольдса:

1 – комбинированная; 2 – ленточная; 3 – листовая

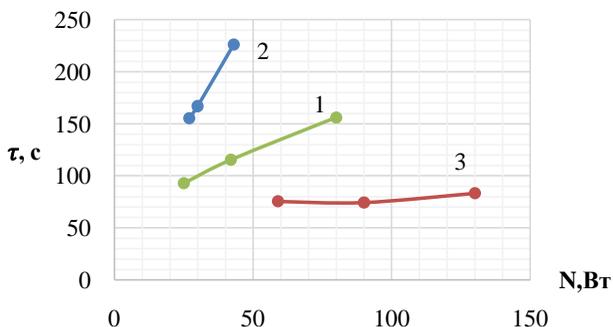


Рис. 3. Зависимость времени перемешивания от мощности:
1 – комбинированная; 2 – ленточная; 3 – листовая

На основе полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. В исследуемом диапазоне процесса перемешивания минимальное время перемешивания получено для листовой мешалки, что говорит о значительной интенсивности перемешивания с использованием этой мешалки.

2. Для комбинированной и ленточной мешалок при малых значениях модифицированного критерия Рейнольдса ($Re_m < 300$) значения времени перемешивания близки. При значениях критерия Рейнольдса больше 300, время перемешивания для ленточных мешалок резко уменьшается по сравнению с комбинированными, т.е. интенсивность перемешивания для ленточных мешалок значительно повышается.

3. В исследуемом диапазоне не достигается необходимого качества перемешивания с использованием пропеллерных и турбинных мешалок, т.е. для них не получены необходимое число гранул (80%) в пробоотборнике при достаточно продолжительном времени перемешивания.

4. Анализ зависимости времени перемешивания от затрачиваемой мощности показывает, что для комбинированной и ленточной мешалки время перемешивания сильно зависит от затрачиваемой мощности, а для листовой время перемешивания практически не изменяется с изменением мощности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Касаткин А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. 12-е изд., стер., дораб. М.: Альянс, 2005. 753 с.
2. *Штербачек З.* Перемешивание в химической промышленности / З. Штербачек, П. Тауск. Л.: ГХИ, 1963. 416 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТЕПЛООБМЕНА В АППАРАТАХ С МЕШАЛКАМИ

Д.Ю. Ньюнина, Е.О. Скворцова, В.К. Леонтьев

Научный руководитель – В.К. Леонтьев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Для различных типов мешалок рассчитаны значения коэффициентов теплоотдачи со змеевиком и стенкой аппарата. На основе экспериментальных данных по определению осевых и окружных скоростей движения жидкости у стенок аппарата для различных типов мешалок рассчитаны коэффициенты теплоотдачи со стенкой аппарата.

Ключевые слова: конструкции мешалок, коэффициентов теплоотдачи, змеевик, стенка аппарата, осевая и окружная скорости движения жидкости.

RESEARCH OF PROCESS OF HEAT EXCHANGE IN THE APPARATUS WITH STIRRER

D.Yu. Nyunina, E.O. Skvortsova, V.K. Leontiev

Scientific Supervisor – V.K. Leontiev, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

For different types of mixers are designed with coil heat transfer coefficients and wall unit. On the basis of experimental data by definition, axial and circumferential speeds of fluid walls for different types of heat transfer coefficients are calculated with mixers wall unit.

Keywords: construction mixers, heat transfer coefficients, serpentine, wall unit, axial and circumferential speed of movement of the liquid.

Теплообменные аппараты с механическими мешалками широко распространены в химической технологии. Значения коэффициентов теплоотдачи в них зависят от типа теплообменного устройства (рубашки, змеевики и др.), конструкции аппарата (с внутренними отражательными перегородками и без них), конструкции мешалки и физических свойств перемешиваемой среды.

Для расчета коэффициента теплоотдачи α сосудах с мешалками пользуются уравнениями:

- при теплообмене со стенками сосуда

$$Nu = 0,36Re_m^{0,67}Pr^{0,33};$$

- при теплообмене со змеевиком

$$Nu = 0,87Re_m^{0,62}Pr^{0,33},$$

где Nu – критерий Нуссельта;

Re_m - модифицированный критерий Рейнольдса, $Re_m = \rho n d_m^2 / \mu$;

Pr – критерий Прандтля.

Расчеты проводились для модельного аппарата со змеевиком с использованием различных типов мешалок и их частоте вращения 200 об/мин. В качестве модельной жидкости использовалась вода. В результате расчетов получены следующие коэффициенты теплоотдачи значения, которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты расчета коэффициента теплоотдачи от перемешиваемой среды к стенке и змеевику

Тип мешалки	Листовая	Турбинная	Ленточная	Якорная комбинированная
Коэффициент теплоотдачи от перемешиваемой среды к стенке α , Вт/(м ² К)	5457,1	4387,2	5993,3	5509,8
Коэффициента теплоотдачи от перемешиваемой среды к змеевику α , Вт/(м ² К)	7350,8	6301,4	7851,3	7396,8

Во многих случаях важнейшим является процесс теплообмена перемешиваемой среды со стенкой аппарата. Наличие змеевика в этом случае искажает гидродинамическую картину. Поэтому нами была сделана попытка рассчитать коэффициенты теплоотдачи от стенки к перемешиваемой среде на основании экспериментальных данных [1], полученных ранее на кафедре. На модельном аппарате были измерены скорости циркуляции жидкости в определенных точках за змеевиком. Измерение проводилось с помощью трубки Вентури, предварительно протарированной. Показывающим прибором был жидкостной микроанометр. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2. Экспериментальные данные по определению осевой и окружной скоростей циркуляции

Типы мешалок	Диаметр мешалки, d_m , мм	Осевая скорость циркуляции, $v_{ос}$, м/с	Окружная скорость циркуляции, $v_{окр}$, м/с
Листовая	190	0,05	0,17
Турбинная	100	0,106	0,237
Ленточная	250	0,04	0,118
Якорная комбинированная	195	0,132	0,133

В настоящее время расчет конвективной теплоотдачи обычно производят по экспериментальным формулам. Для определения среднего коэффициента теплоотдачи капельных жидкостей при турбулентном пограничном слое у поверхности пластины рекомендуются следующие уравнения: [2]

- при значениях критерия $Re > 4 \cdot 10^4$

$$Nu = 0,037Re^{0,8}Pr^{0,43};$$

- при значениях критерия $Re < 4 \cdot 10^4$

$$Nu = 0,66Re^{0,5}Pr^{0,43}.$$

В этих формулах за определяющий размер – длина пластины по направлению потока. Влияние естественной конвекции на теплоотдачу в этих формулах не учитывается.

В нашем случае определяющий размер вычислялся, как длина пути частицы за один оборот мешалки. Эта величина зависит от направления суммарной скорости, которая определялась, как геометрическая сумма осевой и окружной скоростей циркуляции, а также от размеров аппарата.

На основе полученных ранее экспериментальных данных по определению осевых и окружных скоростей движения жидкости у стенок аппарата для различных типов мешалок рассчитаны коэффициенты теплоотдачи со стенкой аппарата. Полученные значения коэффициентов теплоотдачи приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты расчета коэффициента теплоотдачи от перемешиваемой среды к стенке на основе экспериментальных данных

Тип мешалки	Листовая	Турбинная	Ленточная	Якорная комбинированная
Коэффициент теплоотдачи от перемешиваемой среды к стенке α , Вт/(м ² К)	5036	10289	2767	2628

Анализ полученных результатов показывает, что коэффициенты теплоотдачи при теплообмене со змеевиком на 20-30 % выше, чем при теплообмене со стенкой сосуда.

Значения коэффициентов теплоотдачи, расчетные по экспериментальным значениям осевых и окружных скоростей движения жидкости у стенок аппарата меньше, чем рассчитанные с использованием модифицированного критерия Рейнольдса (за исключением значения коэффициента теплоотдачи для турбинной мешалки). Заниженные значения коэффициентов теплоотдачи объясняются тем, что змеевик разбивает поток жидкости вдоль стенок аппарата. Поэтому при расчете коэффициентов тепло-

отдачи от перемешиваемой среды к стенке в аппаратах, где имеется змеевик, необходимо вводить поправочные коэффициенты, и для этого необходимы дальнейшие исследования процесса теплообмена на реальных жидкостях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование эффективности работы мешалок на модели промышленного реактора синтеза лаковой основы / В.К. Леонтьев, В.С. Сальников, И.И. Моисеенко, Б.Н. Басаргин // Массообменные и теплообменные процессы химической технологии. Ярославль: ЯПИ, 1977. С.133-138.
2. *Михеев М.А.* Основы теплопередачи: Учебное пособие. / М.А. Михеев, И.М. Михеева. 2-е изд., стер. М.: Энергия, 1977. 344 с.

УДК 66.002.5

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ КАВИТАЦИИ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

М.А. Сангмамадов, М.С. Игнатьева, О.Н. Кораблева

Научный руководитель – О.Н. Кораблева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрено явление кавитационного воздействия на поток движущейся жидкости. Приведены практические примеры акустического воздействия на интенсификацию гидромеханических, тепловых и массообменных процессов.

Ключевые слова: кавитация, интенсификация, гидроудар, суперкавита-тор.

USING THE PHENOMENON OF CAVITATION IN THE PETROCHEMICAL INDUSTRY

M.A. Sangmamadov, M.S. Ignateva, O.N. Korableva

Supervisor – O.N. Korableva, Candidate of Chemical sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The phenomenon of cavitations effect on the flow of a moving fluid is considered. Practical examples of acoustic influence on the intensification of hydromechanical, thermal and mass exchange processes are given.

Keywords: cavitation, intensification, hydraulic shock, supercavitator

Явление кавитации заключается в нарушении сплошности потока движущейся жидкости за счет образования полостей, заполненных паром или газом. При понижении давления движущейся жидкости до давления насыщенного пара происходит кипение жидкости и выделение абсорбированных газов с образованием газожидкостного потока. Образовавшийся поток поступают в область повышенного давления, где газы конденсируются, при этом происходит схлопывание пузырьков с возникновением больших местных импульсивных давлений, т.е. гидравлических ударов. Этот процесс можно наблюдать в сифонных трубопроводах, в которых за счет геометрической конфигурации движение жидкости осуществляется под давлением меньше атмосферного; при работе центробежных насосов,

турбин и гребных винтов. Образование и выделение газов при этом обусловлено увеличением кинетической энергии в узком сечении, что, в свою очередь, приводит к снижению давления [1, 2].

Примером вредного воздействия кавитации может служить разрушение рабочего колеса и корпуса насоса, гидротурбин и т.д., а также разъедание металла вследствие кавитационной коррозии.

Несмотря на многочисленные факторы вредного воздействия, в последнее время явлению кавитации посвящено много научных работ с целью использования данного явления для интенсификации массообменных и тепловых процессов. Например, кавитация используется при ультразвуковой очистке поверхностей твердых тел, при этом снижается расход опасных и токсичных растворителей и чистящих средств; для гомогенизации (смешивания) и разделения по плотности взвешенных частиц в коллоидном жидкостном составе; в оборонной промышленности при разработке новых сверхкавитационных торпед, которые обволакиваются в большие кавитационные пузыри, за счет чего значительно уменьшается контакт с водой, что приводит к значительному увеличению скорости.

В нефтехимической промышленности суперкавитаторы используются для получения водно-мазутных дисперсий; для интенсификации процесса растворения парафина за счет действия импульсов давления, что приводит к разрушению химических связей в молекуле парафина т.е. снижению молекулярной массы, температуры кристаллизации и т.д.; снижения вязкости дизельного топлива [3].

Как правило, за основу всех конструкций статических кавитаторов берется сопло Лавала, модифицированное тем или иным способом. На рис. 1 представлена конструкция суперкавитатора – аппарата Фьюстона.

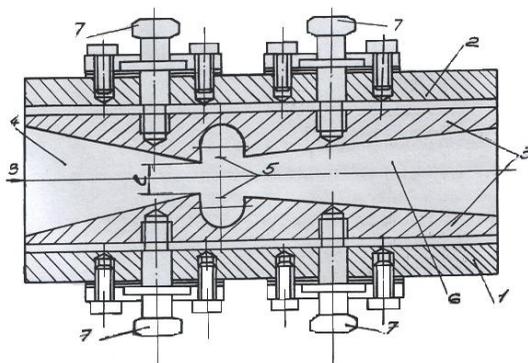


Рис. 1. Конструкция суперкавитатора

- 1 – статор; 2 – ротор; 3 - корпус излучателя; 4 - крышка корпуса;
5 - корпус неподвижный; 6 - корпус подвижный; 7 – вал

Такой аппарат представляет собой трубу переменного сечения, без движущихся частей, без двигателя и электроники. Данный аппарат имеет простую конструкцию и невысокую стоимость. Кроме этого, к достоинствам аппаратов этого типа следует отнести:

- способность выдерживать высокую температуру и давление;
- отсутствие необходимости осуществлять замену узлов установки.

При всех преимуществах пассивные кавитаторы имеют ряд серьезных недостатков, ограничивающих их применение, таких как:

- невозможность настройки параметров в зависимости от вязкости и других свойств нефтепродуктов;
- крупный размер частиц эмульсий. Обработка на аппарате Фьюсоник не позволяет получать смеси мелкодисперсной структуры, минимальный размер частиц составляет 10 мкг.

В результате работы рассмотрены примеры кавитационного воздействия гидромеханических и массообменных процессов, произведен расчет суперкавитатора получения водонефтяной эмульсии, для разделения нефтяного сырья в электрообессоливающих установках (ЭЛОУ), определены основные конструкционные размеры основных элементов аппарата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дытнерский Ю. И.* Процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. Ч. 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты. 2-е изд. М.: Химия, 1995. 400 с.
2. *Рабинович Л.Л.* Гидравлика. М.: Недра, 1974. 266 с.
3. *Промтов М.А.* Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов. // Вестн. ТГТУ. 2008. Т. 14, № 4. С. 861-869.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕХАНИЧЕСКОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

А.М. Ключина, А.Ф. Карлова, В.К. Леонтьев

Научный руководитель – В.К. Леонтьев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

На основе экспериментальных данных получены зависимости коэффициента мощности от модифицированного критерия Рейнольдса для различных типов мешалок. Проведен анализ полученных результатов.

Ключевые слова: механическое перемешивание, конструкции мешалок, коэффициент мощности, коэффициент модифицированного критерия Рейнольдса.

RESEARCH OF PROCESS OF MECHANICAL HASHING

A.M. Klyushina, A.F. Karlova, V.K. Leontiev

Scientific Supervisor – V. Leontiev, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

On the basis of experimental data dependences of power factor on the modified Reynolds's criterion for various types of mixers are received. The analysis of the received results is carried out.

Keywords: mechanical hashing, designs of mixers, the power factor, coefficient of the modified Reynolds's criterion.

Механическое перемешивание в промышленных реакторах имеет многоцелевое назначение. В частности, оно должно обеспечивать интенсивное выравнивание полей концентраций и температур в реакционной смеси, создавая достаточную циркуляцию жидкости, как в основном объеме, так и в кольцевом зазоре между змеевиком и стенкой аппарата, а также обеспечивать достаточную скорость сдвига в реакционной массе [1].

В промышленных реакторах применяются мешалки различных типов, например: турбинная, листовая, пропеллерная, ленточная и комби-

нированная. Для исследования были приняты геометрически подобные мешалки указанных типов. Характеристика мешалок представлена в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики мешалок

Типы модельных мешалок	d_M , мм	$d_M/D_{ап}$	$d_M/D_{зм}$
Комбинированная	100	0,263	0,370
Турбинная (6-лопастная открытая)	195	0,513	0,722
Листовая	190	0,500	0,704
Пропеллерная	200	0,526	0,741
Ленточная (ширина ленты 20 мм)	250	0,658	0,926

Примечание: d_M , $D_{ап}$, $D_{зм}$ - диаметры мешалки, аппарата и змеевика.

На рис. 1 представлены конструкции исследуемых мешалок.

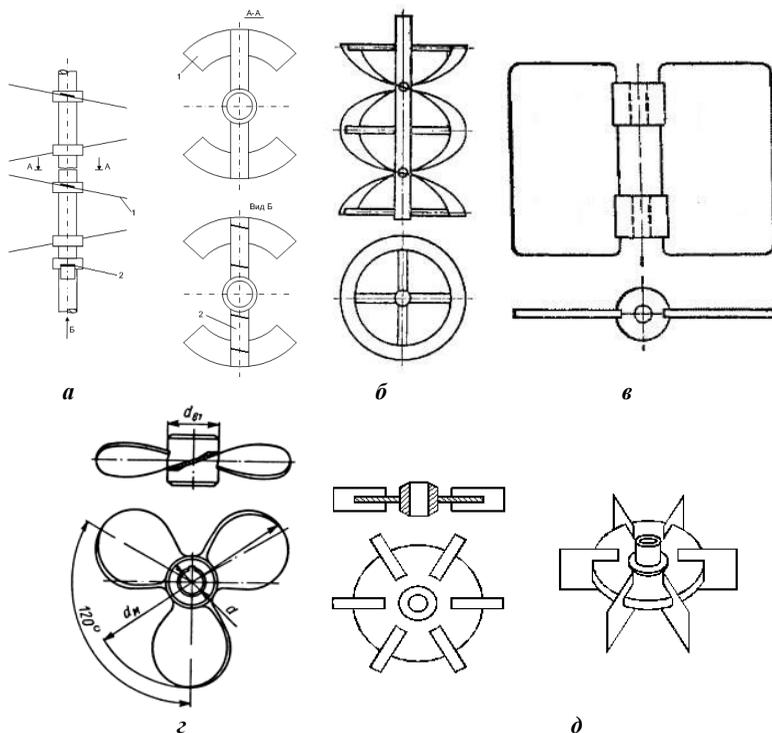


Рис. 1. Конструкции исследуемых мешалок:

a - комбинированная; *б* - ленточная; *в* - листовая; *г* - пропеллерная; *д* - турбинная

Гидравлическая мощность перемешивания подсчитывалась по разности электрической мощности двигателя постоянного тока под нагрузкой и на холостом ходу при той же частоте вращения мешалки. Число оборотов вала мешалки определялось тахометром.

На основе экспериментальных результатов, полученных ранее на кафедре [2, с. 133-138], построены зависимости коэффициент мощности K_N сильно зависит от модифицированного критерия Рейнольдса Re_M (рис. 2).

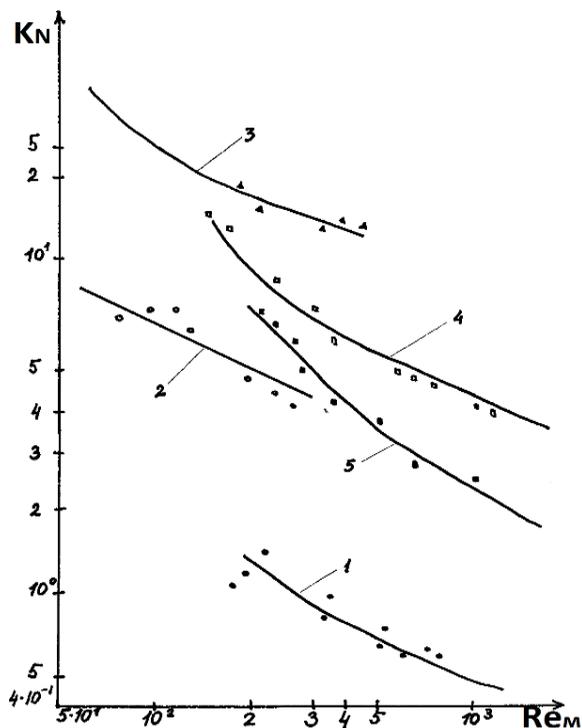


Рис. 2. Зависимость критерия мощности от центрального критерия Рейнольдса для мешалок:
 1 - комбинированная; 2 – турбинная;
 3 – листовая; 4 – пропеллерная; 5 – ленточная

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Исследуемый диапазон процесса перемешивания - ламинарный режим ($Re_M < 1000$). При этом режиме жидкость плавно обтекает кромки лопастей мешалок и коэффициент мощности K_N сильно зависит от модифицированного критерия Рейнольдса Re_M .

2. Полученные зависимости коэффициента мощности K_N от модифицированного критерия Рейнольдса Re_m позволяют подобрать тип мешалки, ее размеры и частоту вращения, а также рассчитать потребляемую мощность.

3. При выборе перемешивающих устройств, следует отдавать предпочтение той мешалке, которая потребляет меньше энергии при достижении необходимого качества перемешивания, поэтому чтобы определиться с типом мешалки необходимо установить основной критерий эффективности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. 12-е изд., стер., дораб. Перепечатка с девятого издания 1973 г. М.: ООО ТИД «Альянс», 2005. 753 с.
2. Исследование эффективности работы мешалок на модели промышленного реактора синтеза лаковой основы. Массообменные и теплообменные процессы химической технологии / В.К. Леонтьев, В.С. Сальников, И.И. Моисеенко, Б.Н. Басаргин. Ярославль: ЯПИ, 1977. 245 с.

МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕПЛООБМЕНА

И.С. Огарёв, А.А. Ахмадеев, О.Н. Кораблева

Научный руководитель – О.Н. Кораблева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены два основных метода интенсификации процесса теплообмена, приведены и проанализированы результаты расчетов, показывающие эффективность использования того или иного метода.

Ключевые слова: конвективный теплообмен, коэффициент теплоотдачи, коэффициент теплопередачи, тепловая эффективность, интенсификация процесса.

METHODS FOR INTENSIFYING THE HEAT EXCHANGE

I.S. Ogarjov, A.A. Ahmadeev, O.N. Korableva

Scientific Supervisor – O.N. Korableva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Two main methods for intensifying the heat exchange process are considered, and the results of calculations are shown and analyzed, showing the efficiency of using a particular method.

Keywords: convective heat exchange, coefficient of heat exchange, thermal efficiency, intensification of the process.

Интенсификация процессов теплообмена напрямую связана с коэффициентом теплопередачи, который является определяющим при расчете поверхности теплообмена. Высокое значение коэффициента теплопередачи определяет низкую поверхность аппарата, габаритные размеры аппарата его металлоемкость и стоимость. На практике для интенсификации процесса теплообмена зачастую используется метод увеличения скоростей теплоносителей, однако при этом значительно возрастает гидравлическое сопротивление аппарата. Кроме того, необходимо помнить, что увеличение скорости движения одного из теплоносителей значительно влияет на значение коэффициента теплоотдачи только в том случае, если коэффициент теплоотдачи со стороны другого теплоносителя доста-

точно высок, а термическое сопротивление стенки и загрязнений со стороны горячего и холодного теплоносителя не оказывает значительно влияния на теплопередачу [1].

Коэффициент теплоотдачи характеризует интенсивность переноса тепла и является сложной функцией различных величин, характеризующих этот процесс: скорости жидкости, плотности и вязкости, теплоемкости, формы и определяющих размеров стенки и т.д.

В современной технике для интенсификации теплообмена используют различные технические приемы: обтекание дискретной шероховатой стенки, пульсация потока, использование насадки, искусственные шероховатости поверхности, например, канавки, нанесенные по винтовой линии с переменным шагом на наружной поверхности и соответствующими им выступами на внутренней поверхности. При этом интенсификация теплообмена в основном происходит за счет турбулизации пристенного слоя жидкости и, как следствие, существенного увеличения коэффициента теплоотдачи за счет увеличения количества передаваемого тепла и в этом случае процесс лимитируется только конвекцией [2-3]. Интенсификация процесса теплообмена напрямую связана с уменьшением толщины пограничного слоя, термическое сопротивление которого является определяющим фактором теплообмена (рис. 1) [1].

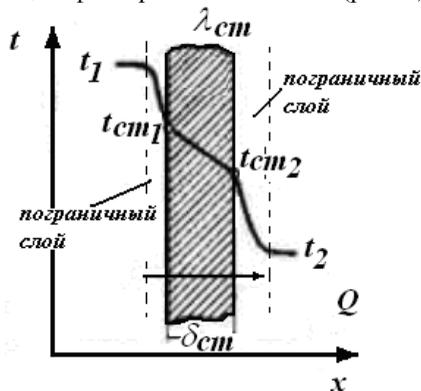


Рис. 1. Передача тепла через плоскую стенку

Для улучшения процесса теплообмена широкое применение находят вставные интенсификаторы – винтовые, ленточные, пластинчатые и т.д., которые воздействуют на значение коэффициента теплоотдачи за счет изменения формы потока, а именно создания искусственной турбулизации потока.

Для оценки эффективности интенсификации процесса теплообмена, как правило, используют соотношение значений критериев Нуссельта

в трубе с интенсификацией теплообмена и в гладкой трубе: $\frac{Nu}{Nu_2}$. Чем

больше полученные отношения, тем лучше интенсификация теплообмена. Помимо высокого значения критерия Нуссельта, теплообменные аппараты должны быть просты в изготовлении и эксплуатации, иметь низкую стоимость, а также обладать низким значением гидродинамического сопротивления. Интенсификация теплоотдачи напрямую связана с ростом затрат энергии на преодоление гидравлических сопротивлений, поэтому повышение интенсивности теплоотдачи с использованием того или иного метода должно быть соизмеримо с увеличением гидравлических сопротивлений. Наиболее приемлемой является оценка эффективности интенсификации теплообмена параметром: $(Nu / Nu_2) / (\xi / \xi_2)$ учитывающий изменение сопротивления или с помощью критерия Кирпичева:

$E = \frac{Q}{N}$, где Q – тепловой поток, Вт; N – мощность, затрачиваемая на прокачку теплоносителя [4].

Использование того или иного метода интенсификации теплообмена рассмотрим на примере расчета подогревателя для охлаждения толуола водой без изменения агрегатного состояния теплоносителей, при развитом турбулентном течении в прямых трубах и каналах.

На практике для получения высоких значений коэффициента теплоотдачи и соответственно коэффициента теплопередачи в области переходного режима движения стараются не работать, поскольку надежных критериальных уравнений для расчета в этой области нет [1].

Влияние изменения скорости движения толуола в трубном пространстве теплообменника анализировали, используя уравнение теплоотдачи и гидравлического сопротивления для турбулентного режима движения, задаваясь рядом значений скорости движения жидкости:

Результаты расчета показывают, что при увеличении скорости движения горячего теплоносителя в два раза происходит повышение эффективности теплообмена в $\frac{Nu}{Nu_2} = 1,74$ раза, при этом наблюдается уве-

личение гидравлического сопротивления почти в четыре раза ($\approx 3,6$).

При использовании в качестве интенсификаторов ленточных и проволочных спиральных завихрителей происходит рост эффективности теплообмена до 2 раз. Причем с увеличением скорости движения жидкости и турбулентности всего потока влияние завихрителей с закруткой потока теплоносителя на интенсификацию теплообмена становится незначительным, при заметном увеличении гидравлического сопротивления. На значение коэффициента теплоотдачи и гидравлического сопро-

тивления труб большое влияние также оказывает частота и шаг витков завихрителя.

Таким образом, в результате работы был произведен расчет процесса теплообмена в рекуперативном теплообменнике с использованием того или иного вида интенсификатора. Сделан вывод, о целесообразности использования интенсификаторов в зависимости от условий проведения процесса, установлено влияние скорости движения потока в трубах теплообменника на значение критерия Нуссельта и гидравлическое сопротивление.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 *Касаткин, А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. 15-е изд. М.: Альянс, 2009. 759 с.
- 2 *Плановский А.Н.* Процессы и аппараты химической технологии / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. 4-е изд. М. : Химия, 1967. 641 с.
- 3 *Леонтьев В.К.* Интенсификация процесса выпаривания / В.К. Леонтьев, О.Н. Кораблева, Д.А. Барзыкина // Математика и естественные науки. Теория и практика: межвуз. сб. науч. тр. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. Вып. 12. С. 292-296.
- 4 *Лаптев А.Г.* Методы интенсификации и моделирования тепломассообменных процессов: Учебно-справочное пособие / А.Г. Лаптев, Н.А. Николаев, М.М. Башаров. М.: Теплотехник, 2011. 335 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАЕКТОРИИ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ
НА ПЕРВОЙ СТУПЕНИ ОЧИСТКИ
ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЯ-КЛАССИФИКАТОРА**

А.А. Попков, Н.А. Федорович, М.А. Юровская, А.Е. Лебедев

Научный руководитель – А.Е. Лебедев, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Экспериментально исследована траектория движения частиц пыли различного размера на первой ступени очистки пылеуловителя-классификатора.

Ключевые слова: пылеуловитель-классификатор, траектория движения частиц, медианный размер частиц.

**STUDY OF THE TRAJECTORY OF THE PARTICLES
ON THE FIRST STAGE DUST COLLECTOR–CLASSIFIER**

A.A. Popkov, N.A. Fedorovich, M.A. Yurovskaya, A.E. Lebedev

Scientific Supervisor – A.E. Lebedev, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The trajectory of dust particles of different sizes at the first stage of dust collector-classifier purification is experimentally investigated.

Keywords: dust collector-classifier, trajectory of the particles, the median particle size.

Для очистки отходящих газовых потоков от твердых включений во многих промышленных производствах широко используются центробежные пылеуловители, в которых осаждение твердых частиц происходит под действием инерционных сил, возникающих во вращающемся потоке. Такие аппараты широко распространены благодаря ряду преимуществ – малые габаритные размеры, простота изготовления и эксплуатации, надежность и достаточно высокая эффективность работы, возможность использования при высоких давлениях и температурах, а также при большой начальной запыленности газового потока [1].

На частицу пыли, проходящую через такие аппараты, действует центробежная сила, которая заставляет двигаться частицу вдоль радиуса

аппарата от центра к периферии со скоростью равной скорости осаждения. Время осаждения частицы будет определяться диаметром и плотностью самой частицы, свойствами несущего газа, угловой скоростью движения потока, а также силами сопротивления. При этом для того чтобы процесс осаждения произошел, необходимо чтобы время пребывания пылегазового потока в аппарате было больше времени осаждения частицы.

Для составления математического описания работы пылеуловителя-классификатора, который был разработан на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» Ярославского государственного технического университета, первоначально необходимо оценить траекторию движения частиц различного размера внутри аппарата при различных скоростях движения пылегазового потока [2]. Для этого был проведен ряд экспериментов, позволяющих оценить место положения частиц в различных сечениях первой ступени пылеуловителя-классификатора. В ходе экспериментов было изучено влияние размера частиц и скорости пылегазового потока на траекторию движения частицы при прохождении потока через первую ступень аппарата. Исследования проводились на пыли металлургического производства плотностью 2100 кг/м^3 , в процессе исследования изменяли скорость воздуха во входном патрубке ($W_{\text{вх}}$ от 5 до 17 м/с) и медианный размер подаваемых частиц пыли (d_{50} от 80 мкм до 315 мкм). Для исследования были выбраны различные сечения аппарата, представленные на рис. 1.

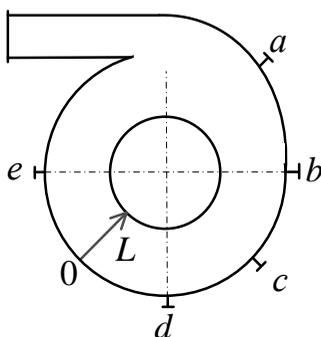
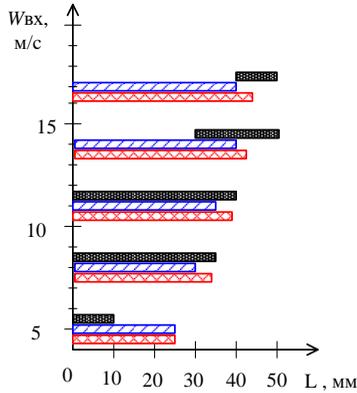


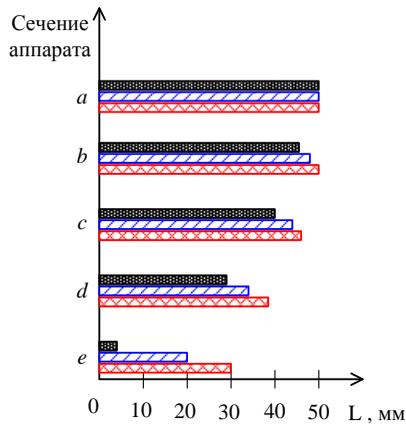
Рис.1. Схема расположения сечений первой ступени очистки пылеуловителя-классификатора, выбранных для исследования

Зависимости, полученные в результате экспериментов, представлены на рис. 2 и 3.



а – частицы размером $d_{50} = 315$ мкм б – частицы размером $d_{50} = 160$ мкм
 в – частицы размером $d_{50} = 80$ мкм

Рис. 2. Диаграмма распределения частиц на первой ступени очистки пылеуловителя-классификатора в зависимости от скорости движения пылегазового потока для сечения d



а – частицы размером $d_{50} = 315$ мкм б – частицы размером $d_{50} = 160$ мкм
 в – частицы размером $d_{50} = 80$ мкм

Рис. 3. Диаграмма распределения частиц на первой ступени очистки пылеуловителя-классификатора в зависимости от пройденного расстояния при скорости движения потока $W_{вх} = 8$ м/с

Из рис. 2 видно, что с уменьшением скорости движения газового потока, частицы пыли различного размера смещаются к стенкам аппарата, на которых и происходит осаждение, при этом более крупные частицы в большей степени осаждаются на первой ступени. При больших скоростях движения газового потока, время пребывания частиц на первой ступени аппарата будет меньше времени осаждения, и частицы будут уноситься на следующие ступени очистки.

Из рис. 3 видно, что чем дальше рассматриваемое сечение от входа пылегазового потока в аппарат, тем больше частицы смещаются к стенкам аппарата, при этом, чем больше размер частиц, тем быстрее происходит осаждение, этих частиц на первой ступени очистки пылеуловителя классификатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сугак А.В.* Центробежные пылеуловители и классификаторы. Моделирование, расчет, проектирование / А.В. Сугак, Е.В. Сугак. Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 226 с.
2. Экспериментальные исследования пылеуловителя-классификатора / В.К. Леонтьев, Д.Е. Смирнов, А.В. Сугак, М.А. Юровская // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57, вып. 10. С. 84-87.

УДК 66.045.129.2

РАСЧЕТ И ПРЕКТИРОВАНИЕ АППАРАТОВ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

В.Л. Коньков, О.Н. Кorableва, Л.М. Соболева

Научный руководитель – О.Н. Кorableва, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены различные конструкции аппаратов воздушного охлаждения и принцип их действия. Проведен расчет и определены основные конструктивные размеры аппарата воздушного охлаждения стабильного бензина установки каталитического крекинга.

Ключевые слова: *аппарат воздушного охлаждения, оребрение наружной поверхности труб, коэффициент теплопередачи, конструктивные размеры аппарата.*

CALCULATION AND DESIGN OF EQUIPMENT AIR COOLING INSTALLATION CATALYTIC CRACKING

V.L. Konkov, ON Korableva, L.M. Sobolev

Scientific Supervisor – O.N. Korableva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Various designs of air cooling units and the principle of their operation are considered. The calculation and the main design dimensions of the air-cooling device for stable gasoline of the catalytic cracking unit are determined.

Keywords: *air cooling apparatus, finning of the outer surface of pipes, heat transfer coefficient, structural dimensions of the apparatus.*

Для охлаждения и конденсации горячих производственных потоков в химической, нефтехимической и газовой промышленности находят широкое применение аппараты воздушного охлаждения различной конструкции. Основными причинами увеличения доли теплообменных аппаратов данного типа в общем объеме выпускаемой теплообменной аппаратуры является сокращение эксплуатационных расходов связанных с за-

метным снижением расхода воды. Проведенный ранее сравнительный анализ эксплуатационных характеристик аппаратов воздушного охлаждения, показал наибольший экономический эффект при проведении процесса конденсации с температурой выше 60 °С [1, 2]. Аппараты воздушного охлаждения изготавливают трех видов: АВМ – малопоточные, состоящие из одной горизонтальной или вертикальной секции; АВГ – горизонтальные, состоящие из трех секций; АВЗ – зигзагообразные, состоящие из шести секций. Принцип действия аппарата любого типа заключается в нагнетании вентилятором атмосферного воздуха в теплообменные секции. Для увеличения внешней поверхности охлаждающих труб (и повышения коэффициента теплоотдачи методом накатки производят оребрение наружной поверхности труб (рис. 1). Площадь наружной поверхности увеличивается в 10-25 раз по сравнению с площадью их внутренней поверхности.

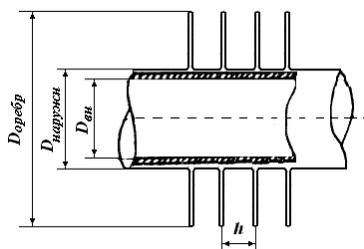


Рис. 1. Основные конструктивные размеры оребренных труб:
 $D_{вн}$ – внутренний диаметр труб; $D_{наружн}$ – наружный диаметр труб;
 $D_{оробр}$ – диаметр оребрения; h – шаг оребрения

Заметное увеличение коэффициента теплоотдачи и соответственно коэффициента теплопередачи при искусственной шероховатости поверхности (оребрении наружной поверхности труб) связано в первую очередь с турбулизацией пристенного воздушного потока. Для характеристики оребренной поверхности аппарата воздушного охлаждения используются такие параметры как коэффициент оребрения и коэффициент увеличения поверхности.

Подача воздуха в межтрубное пространство теплообменника регулируется скоростью вращения лопастей вентилятора, изменением угла поворота лопастей вентилятора или установкой специальных устройств – жалюзи. При повороте жалюзийных элементов уменьшается расход воздуха и увеличивается диапазон рабочих режимов, но при этом происходит некоторое снижение коэффициента полезного действия. Также регулирование рабочих параметров аппаратов воздушного охлаждения можно осуществлять реверсом электродвигателя и байпасированием, т.е. рециркуляцией воздуха [3].

Нестабильный бензин из фракционирующего абсорбера поступает в ректификационную колонну K_1 , предназначенную для выделения фракции C_3 - C_4 . Пары рефлюкса с верха колонны поступают в конденсатор T_2 . Конденсат стекает в емкость E_3 , откуда насосом частично подается на орошение колонны K_1 , а балансовое количество выводится с установки. Паровой поток в колонне создается с помощью ребойлера T_4 . Кубовый продукт – стабильный бензин насосом, пройдя воздушный холодильник T_5 , направляется на очистку.

По результатам расчета для охлаждения стабильного бензина был выбран аппарат воздушного охлаждения с горизонтальным расположением секций. Выбор теплообменного аппарата данной конструкции обусловлен простотой конструкции и эксплуатации и наименьшим значением аэродинамическое сопротивление теплообменных секций. Также в результате работы был определен критерий термодинамической эффективности аппарата воздушного охлаждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Плановский А.Н.* Процессы и аппараты химической технологии / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. 4-е изд., стер. М.: Химия, 1967. 848 с.
2. *Тетивкин Ю.В.* Сравнение эксплуатационных характеристик аппаратов воздушного охлаждения / Ю.В. Тетивкин, И.В. Житков // Межвуз. сб. науч. тр. Ярославль, 1977. 245 с.
3. *Степанов О.А.* Тепловой и гидравлический расчет теплообменного аппарата воздушного охлаждения: методические указания для студентов специальности 140104 «Промышленная теплоэнергетика» к курсовой работе по «Теоретическим основам теплотехники». Тюмень: РИО ГОУ ВПО ТюмГАСУ, 2009. 41 с.
4. *Эмирджанов Р.Т.* Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии Учебное пособие для вузов / Р.Т. Эмирджанов, Р.А. Лемберанский. М.: Химия, 1989. 192 с.

АДСОРБЕР ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЛИТИЯ ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

М.М. Осипова, О.Н. Кorableва

Научный руководитель – О.Н. Кorableва, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Разработана новая конструкция высокоэффективного адсорбера для поглощения ионов лития из геотермальных вод. Повышение степени извлечения целевого компонента в аппарате достигается путем установки каскадной ударно-струйной форсунки, что приводит к уменьшению застойных зон в аппарате. Произведен расчет процесса адсорбции, определены основные конструктивные размеры аппарата.

***Ключевые слова:** геотермальные воды, адсорбер, ионы лития, каскадная ударно-струйная форсунка, конструкционные размеры, изотерма адсорбции, время адсорбции.*

ADSORBER FOR THE EXTRACTION OF LITHIUM IONS FROM GEOTHERMAL WATER

M.M. Osipova, O.N. Korableva

Scientific Supervisor – O.N. Korableva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

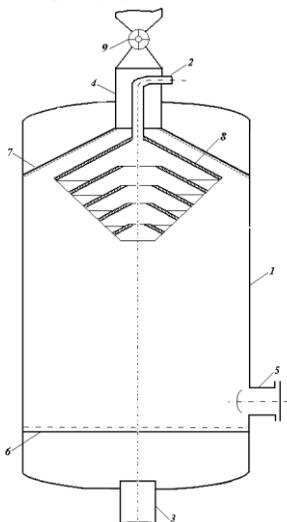
A new design of a highly efficient adsorber for absorption of lithium ions from geothermal waters has been developed. Increasing the degree of extraction of the target component in the apparatus is achieved by installing a cascade jet nozzle, which leads to a decrease in stagnant zones in the apparatus. The adsorption process is calculated, the main design dimensions of the device are determined.

***Keywords:** geothermal water, canister, lithium ions, cascading percussion-jet atomizer, structural dimensions, isotherm of adsorption time of adsorption.*

Геотермальные воды являются источником большого разнообразного минерального сырья и широкого разнообразия химических элементов [1]. Современная и актуальная технологическая схема переработки пластовых вод Ярославского региона предусматривает получение товар-

ной продукции хлоридно-натриево-кальциевого типа, а также извлечения лития из перерабатываемой воды [2].

Начальный этап переработки заключается в хемосорбции ионов лития на активном гидроксиде алюминия и получение литий-алюминиевого концентрата с последующим прокаливанием полученного концентрата, экстракцией дистиллированной водой и осаждением соли карбоната лития. Представленный способ выделения ионов лития является наиболее приемлемым для промышленной переработки разбавленных растворов [3].



Для повышения эффективности процесса адсорбции на кафедре ПАХТ Ярославского государственного технического университета разработана новая конструкция адсорбера для извлечения ионов лития из геотермальных вод (рис.1) [4]. Аппарат предложенной конструкции может быть использован для улавливания ценных и вредных веществ или ионов из жидких гомогенных систем в химической, нефтехимической, лакокрасочной, машиностроительной и других отраслях промышленности.

Рис. 1. Высокоэффективный адсорбер с каскадной ударно-струйной форсункой

Обрабатываемая гомогенная жидкость через патрубок 2 поступает в каскадную ударно-струйную форсунку для распыления жидкости 8, в которой имеется множество отверстий для выхода жидкости. Проходя через эти отверстия насадки жидкость, распадается на капли с образованием полидисперсного факела и равномерно распределяется по всему объему адсорбента. Извлекаемый компонент поглощается адсорбентам, а обработанная жидкость проходит через нижнюю решетку 6 и стекает через выходной патрубок 3. Для предотвращения выхода обрабатываемой жидкости через патрубок 4, на нем установлен герметичный затвор 9. После насыщения адсорбента извлекаемым (целевым) компонентом он выгружается через люк 5 и поступает на дальнейшую переработку (десорбцию).

Техническим результатом предлагаемой полезной модели является решение задач, связанных с повышением степени поглощения целевого компонента за счет уменьшения застойных зон в аппарате. Это достигается

ется путем установки внутри адсорбера в верхней части аппарата каскадной ударно-струйной форсунки для распыления жидкости.

Опираясь на литературные теоретические и экспериментальные данные, произведен расчет разработанной конструкции адсорбционного аппарата [5]. При отсутствии равновесных данных нами была построена изотерма адсорбции для системы Li^+ - вода – $\text{Al}(\text{OH})_3$ с использованием коэффициента аффинности, который был определен как отношение адсорбционных потенциалов при одинаковых значениях адсорбционного объема адсорбции двух разных адсорбатов на адсорбенте – гидроксиде алюминия.

Таким образом, в результате работы была разработана новая конструкция высокоэффективного адсорбера, произведен расчет аппарата, определена равновесная концентрация, рассчитан основной показатель процесса - время адсорбции, определены основные конструктивные размеры - диаметр и высота аппарата. Расчет произведен исходя из производительности и состава Медягинской скважины Ярославского региона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коган Б.И.* Редкие металлы. Состояние и перспективы. М.: Наука, 1976. 356 с.
2. *Леонтьев В.К.* Технологические процессы получения различных видов продукции из геотермальных вод / В.К. Леонтьев, О.Н. Кораблева, В.М. Бурцева // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Международ. науч. конф. Томск, 2015. С. 75-78.
3. *Менжерес Л.Т.* Селективный сорбент для лития из хлоридных высокоминерализованных рассолов / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2004. Т. 307, № 7. С. 76-79.
4. Пат. на полезную модель РФ, МПК С 02 F 1/28. Адсорбер / В.К. Леонтьев, Е.А. Гирба, О.Н. Кораблева, Л.М. Соболева, М.М. Осипова. №169692; заявл. 15.06.2016; опубл. 28.03.2017. Бюл. №10 В.К. 2 с.
5. *Плановский А.Н.* Процессы и аппараты химической технологии. 4-е изд., стер. / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. М.: Химия, 1967. 848 с.

УДК 661.666.4

РАСЧЕТ ФОРСУНКИ РАСПЫЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

К.А. Совин, Н.А. Щибрик, О.Н. Кораблева, Е.А. Гирба

Научный руководитель – О.Н. Кораблева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Произведен гидродинамический и конструктивный расчет форсунок различного типа, для распыления углеводородного сырья производства технического углерода марки N 220. Анализируя полученные результаты, сделан обоснованный выбор конструкции форсунки.

Ключевые слова: *технический углерод, механическая форсунка, пневматическая форсунка, гидродинамический расчет, факел распыла.*

CALCULATION OF THE INJECTOR FOR THE SPRAYING OF HYDROCARBON-NORTHERN RAW MATERIAL OF THE PRODUCTION OF THE TECHNICAL COAL TREE

K.A. Sovin, N.A. Shibrik, O.N. Korableva, E.A. Girba

Scientific Supervisor – O.N. Korableva, Candidate of Chemical sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The calculation of the reactor with a multichannel reaction zone for the production of carbon black of grade N 220 was made. The material and heat balances were compiled, the main structural dimensions of the apparatus were determined. Hydrodynamic and verification calculations of nozzles of various types for spraying hydrocarbon raw materials have been made.

Keywords: *reactor, technical carbon, material balance, mechanical injector, process intensification.*

Цель данной работы заключалась в расчете и выборе форсунки для распыления углеводородного сырья производства технического углерода. Существует несколько промышленных способов получения технического углерода. В основе всех лежит термическое (пиролиз) или термоокислительное разложение жидких или газообразных углеводородов. В зависимости от применяемого сырья и метода его разложения различают: печ-

ной, ламповый, термический и канальный процесс. В настоящее время наиболее распространен печной процесс (furnace process) и особенно его разновидность – термоокислительный пиролиз жидких углеводородов в потоке продуктов полного сгорания топлива [1-3].

Существует два варианта технического оформления печного процесса: диспергирование жидкого углеводородного сырья в струе газаносителя с последующим прохождением этого потока через сужение с высокой скоростью и ввод жидких углеводородов в высокоскоростной высокотемпературный поток газаносителя с помощью радиальных проникающих струй в зоне максимальной скорости потока.

Как показали опытно-промышленные и промышленные исследования, факторами, определяющими интенсивность коксования сырья в реакторах, являются температурные условия и гидродинамические характеристики процесса получения технического углерода [4]. Таким образом, выбор типа форсунки, используемой для диспергирования жидкого углеводородного сырья в струе газаносителя, определяет не только угол распыла, ширину распыла, размер капель в струе распыла, а также, несомненно, выход готового продукта – технического углерода.

Работа любой форсунки характеризуется качеством распыла, который определяется такими параметрами как тонкость распыла, оцениваемая средним размером капель; однородность распыла - диапазон изменения размера капель в факеле распыла, средним углом распыла и т.д. При выборе типа форсунки необходимо учитывать не только характеристику распыла и возможность регулирования пропускной способности и степени распыления, но и удорожание готового продукта за счет использования дополнительной энергии для распыления на преодоление гидравлических сопротивлений [5].

Целью гидравлического расчета форсунок является определение производительности и угла раскрытия факела форсунки в зависимости от геометрических характеристик или, наоборот, определение основных геометрических характеристик форсунки в зависимости от заданной производительности и угла раскрытия факела.

На практике применяются два вида сырьевых форсунок – пневматического и механического распыла [1].

Пневматические форсунки работают по принципу распыления жидкости высокоскоростной струей воздуха, подаваемого под давлением до восьми атмосфер, и обеспечивают тонкое распыление сырья с узким распределением капель по размеру. Они являются более гибкими в отношении регулирования производительности по исходному углеводородному сырью и степени распыления. Основным общим недостатком пневматических форсунок – использование дополнительной энергии для распыления, что приводит в конечном итоге к удорожанию продукта.

Форсунки механического распыления используют, как правило, при давлении сырья до 40 атмосфер и работают на принципе дробления струи под воздействием внутренних гидромеханических сил, которые формируются при течении жидкости в различных проточных элементах форсунки. Широкое распространение находят: шнековые форсунки с центральным каналом, используемые для получения факела распыленной жидкости с равномерным распределением жидкости по всему его сечению; чашечные распылители; различные сопловые рабочие элементы и т.д. [4].

Исходными данными для расчета форсунок является производительность, плотность сырья и давление жидкости перед форсункой.

Основным технологическим параметром выбора типа форсунки был выбран наиболее вероятный диаметр капель, поскольку он определяет не только поверхность взаимодействия фаз, но и время сгорания углеводородного сырья в объеме реактора. Был рассчитан максимальный диаметр капель в зависимости от давления углеводородного сырья перед форсункой $d_{\max} = f(\Delta p)$, полученная зависимость представлена на рис. 1.

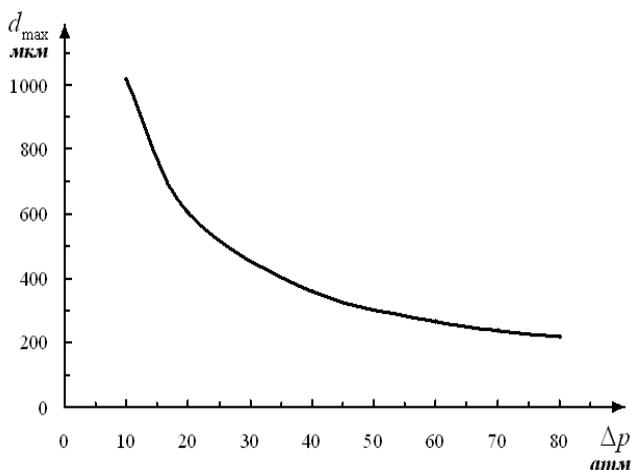


Рис. 1. Зависимость диаметра капель от давления углеводородного сырья

Увеличение давления на форсунке целесообразно проводить до определенного значения (по полученным данным исходя из производительности углеводородного сырья $\Delta p \approx 40$ атм), поскольку дальнейшее увеличение давления не приводит к заметному снижению размера капель.

В результате работы были рассмотрены конструкции форсунок различного типа, проведен гидравлический расчет, определены основные геометрические характеристики и необходимый перепад давления по заданной производительности исходного углеводородного сырья производства технического углерода марки N 220. Сделан вывод о том, что конструкционные размеры форсунок зависят от угла распыла и диаметра входного патрубка, а диаметр капель определяется не только перепадом давления перед форсункой, но в значительной степени зависит от диаметра сопла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Орлов В.Ю.* Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Изд-во Александр Рутман, 2002. 512 с.
2. *Кораблева О. Н.* Учебное пособие по курсовому и дипломному проектированию производства технического углерода: учебное пособие / О.Н. Кораблева, Е.И. Филимонова, Е.А. Индейкин. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2009. 71 с.
3. *Ермилов П.И.* Пигменты и пигментированные лакокрасочные покрытия: Учебное пособие для вузов / П. И. Ермилов, Е. А. Индейкин. Л.: Химия, 1987. 200 с.
4. *Сурувкин В. Ф.* Современные тенденции развития методов и технологии получения нанодispersных углеродных материалов // Журн. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева. 2007. Т. LI, № 4. С. 92-97.
5. *Пажи Д.Г.* Основы техники распыливания жидкостей / Д.Г. Пажи, В.С. Галустов М.: Химия, 1984. 86 с.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОДЗЕМНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ И ДОБЫЧИ СЛАНЦЕВОЙ НЕФТИ

А.Е. Сергеева, И.Н. Плотникова

Научный руководитель – И.Н. Плотникова, д-р геол.-минерал. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

Статья посвящена проблеме освоения таких нетрадиционных источников углеводородного сырья как сланцевая нефть и газ подземной газификации угля. На территории Республики Татарстан углеводороды сланцевой формации франского яруса и залежи каменного угля отложений нижнего карбона являются перспективными источниками получения углеводородного сырья, освоение которых необходимо оценивать не только с позиции решения задач нефтегазодобычи, но и с позиции экологических последствий применения новых технологий, разработка которых ведется в настоящее время.

Ключевые слова: каменный уголь, нефть, газ, углеводороды, сланцы, экология, подземная газификация угля.

ECOLOGICAL PROBLEMS OF UNDERGROUND GASIFICATION OF COAL AND PRODUCTION OF SHALE OIL

Sergeeva A.E., Plotnikova I.N.

Scientific Supervisor – I.N. Plotnikova, Doctor of Geology-
Mineralogical Sciences, Professor

Kazan National Research Technological University

The article is devoted to the problem of development of such unconventional sources of hydrocarbon as shale oil and gas for underground gasification of coal. In the territory of the Republic of Tatarstan, hydrocarbons of the shale formation of the Fresnian strata and the coal deposit of the Lower Carboniferous deposits are promising sources of hydrocarbon, the development of which must be evaluated not only from the viewpoint of solving the oil and gas production problems, but also from the environmental consequences of the use of new technologies that are currently being developed.

Keywords: coal, oil, gas, hydrocarbons, shales rocks, ecology, underground gasification of coal.

В последние годы о сланцевых нефти и газа сказано и написано так много, что, казалось бы, эта тема уже давно должна перейти в разряд текущих научно-производственных проблем и отойти на второй план. На самом деле этого не происходит, дискуссии и горячие споры продолжаются, а эксперты зачастую дают прямо противоположные оценки данному феномену. Одни говорят об уникальных инновациях и технологической революции в добыче нефти и газа, а другие категорически отрицают серьезность перспектив сланцевых углеводородов, применяя по отношению к нему выражения «сланцевый пузырь» и тому подобные. Тем не менее, благодаря прогрессивным технологическим решениям США в последние годы стали крупнейшим в мире производителем газа и практически догнали в 2014 году Саудовскую Аравию и Россию по суточной добыче нефти. Именно этот бум был одной из причин появления на мировом рынке избытков углеводородного сырья, что среди прочего спровоцировало нынешнее, более чем двукратное, падение цен на нефть.

На территории Татарстана ресурсы сланцевых отложений категории С3 составляют 115 млн. т, категории D – 786 млн. т. Безусловно, эта оценка является предварительной. По мнению авторов, в процессе более детального изучения сланцевых толщ это положение может измениться, поскольку доманикиты и доманикоиды в Татарстане распространены повсеместно, их толщины в осевой зоне Камско-Кинельской системы прогибов достигают 500–750 м, а залежи нефти числятся на Госбалансе всего лишь по 18 месторождениям.

На сегодня ресурсы и запасы сланцевой нефти в мире превышают 3 трлн. баррелей, что значительно больше запасов традиционной нефти. По оценкам экспертов доля добычи сланцевых нефти и газа в общей добыче углеводородов с годами будет неуклонно расти, что приведет к расширению бурения горизонтальных скважин и проведению в них многостадийных гидроразрывов пластов с использованием большого количества пресной воды и широкого спектра химических добавок и реагентов. Поскольку добыча сланцевой нефти предполагает активное использование технологии гидроразрыва пласта и многостадийного гидроразрыва пласта, экологические последствия могут быть связаны, в первую очередь, с возникновением техногенной сейсмоактивности, с активизацией зон трещиноватости, с перетоками пластовых флюидов, которые могут негативно отразиться на качестве питьевых вод в родниках, колодцах и артезианских скважинах.

Кроме этого, в сланцевых отложениях выявлено высокое содержание таких токсичных элементов как никель, стронций, ртуть, кадмий и др. Сланцы фамена представляют собой породы с высоким содержанием органического вещества и повышенной ураноносностью. Помимо урана в этих породах происходит концентрирование целого ряда химических элементов – V, Ni, Cu, Mo, Zn, Re, Ag, Au и др., содержание которых

иногда весьма значительно превышает кларковые для глин, кремнистых пород, вулканитов.

Проведение в перспективе добычи нефти из сланцевых отложений должно учитывать наличие в породах и, возможно, в нефтях, полученных методом гидроразрыва, наличие повышенных концентраций токсичных химических элементов.

Другим нетрадиционным источником углеводородов на территории Татарстана является каменный уголь, число выявленных залежей которого уже насчитывает более ста. Глубина залегания угля варьирует от 900 до 1400 м, что позволяет рассматривать пласты каменного угля в качестве потенциальных объектов подземной газификации с последующим использованием полученного газа в технологиях воздействия на залежи высоковязкой нефти. Суммарный объем ресурсов и запасов визейских углей на территории Татарстана по оценкам специалистов достигает 3,5 млрд. тонн. В настоящее время получение метана в процессе подземного выгазовывания и его использование в качестве энергетического сырья, а также сырья для приготовления водогазовых смесей для воздействия на нефтяные пласты являются наиболее перспективными путями освоения угольных залежей.

Важную роль при оценке способов добычи и использования углей играет экологическая составляющая этих процессов. Известно, что традиционные методы добычи и потребления угля обуславливают превращение угольных регионов в зоны экологического бедствия. В частности, геологические условия залегания угольных пластов на территории Татарстана не гарантируют полного исключения утечек газа по зонам трещиноватости вдоль границ визейских врезов.

К сожалению, вопросы негативного воздействия подземного горения углей на окружающую среду на территории Татарстана детально пока не изучались, поскольку само освоение углей пока не начато. Однако в настоящее время специалистами уже проведены оценки гидрогеологических, горно-геологических условий залегания визейских каменноугольных пластов и не все они оцениваются как благоприятные.

ПРОБЛЕМЫ БОРЬБЫ С КОРРОЗИЕЙ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Р.Ф. Сабиров, А.Ф. Махоткин

Научный руководитель – А.Ф. Махоткин, д-р техн. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

Представленные в настоящей статье сведения, обобщают литературные данные по коррозионной стойкости основных конструкционных материалов в средах, применяемых в сернокислотных цехах. Вследствие высокой агрессивности реакционных сред рассматриваемой группы производств, одной из основных задач при строительстве новых объектов, реконструкции и модернизации действующих цехов является правильный выбор конструкционных материалов и защита оборудования от коррозии.

Ключевые слова: коррозия, материал, серная кислота.

PROBLEMS OF STRUGGLE AGAINST CORROSION IN CONDITIONS OF PRODUCTION OF SULFURIC ACID

R.F. Sabirov, A.F. Makhotkin

Scientific Supervisor - A.F. Makhotkin, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Kazan National Research Technological University

The information presented in this article is generalized literature data on the corrosion resistance of basic structural materials in media used in sulfuric acid shops. Due to the high aggressiveness of the reactionary environments of the group of industries under consideration, one of the main tasks in the construction of new facilities, reconstruction and modernization of existing workshops is the correct choice of structural materials and protection of equipment against corrosion.

Keywords: corrosion, material, sulfuric acid.

Исходным продуктом для получения серной кислоты служит сернистый газ, образующийся при сжигании соединений содержащих серу.

В исходном сырье в виде примесей может быть: кислород, соединения мышьяка, фтора, большое количество пыли. Особенно интенсивной коррозии подвергается аппаратура в разбавленной серной кислоте при высокой температуре при наличии примесей фтористоводородной и кремнефтористо-водородной кислот, так же растворенного сернистого газа [1]. Большие скорости движения рабочих сред, присутствие в них твердых частиц часто также способствуют преждевременному износу оборудования [1]. В этой связи при строительстве новых объектов, так и при модернизации действующих цехов производства серной кислоты, важнейшим является правильный выбор конструкционных материалов и защита оборудования от коррозии.

Технологии, соответственно и борьба с коррозией, осваиваются и находят воплощение все различные новые сплавы, материалы. Одним из популярных в мире, является оборудование фирмы MECS® ZeCor® для заводов по производству серной кислоты, находящееся на территории США.

Оборудование для производства серной кислоты, изготовленное из семейства сплавов обеспечивают повышенную коррозионную стойкость при широком диапазоне концентраций серной кислоты, температур и применений.

Ингибирующее действие серебра в растворах серной и фосфорной кислот представлено на рис. 1. В серной кислоте стойкость стали X23H28M3ДЗТ и стали 1X18H9Т при максимальной добавке серебра (0,5%) возросла примерно в 15 раз, в фосфорной кислоте стойкость стали X23H28M3ДЗТ возросла почти в 20 раз, а стойкость 1X18H9Т в 45 раз (кривые соответственно 1, 2 и 4, 5). Сплав ЭИ461 в серной кислоте с добавками 0,01 и 0,1% серебра целиком растворялся и лишь при добавке 0,5% Ag образец сплава сохранялся, имея глубинный показатель, равный 19,5 мм/год (точка 3). В фосфорной кислоте ингибирующее действие для сплава заметно не проявлялось (кривая 6).

При добавках в растворы кислоты ионов золота оказалось, что в серной кислоте коррозия сплава ЭИ461 не тормозится (образец целиком растворяется), в фосфорной – коррозия сплава замедляется при 0,01 %-ной добавке в 2,5 раза, при 0,1 %-ной добавке значение глубинного показателя остается приблизительно такое же, как и без добавки. Стойкость стали X23H28M3ДЗТ и в серной и в фосфорной ингибированных кислотах понижается. Коррозия стали 1X18H9Т замедляется при 0,1 %-ной добавке золота серную кислоту всего лишь в 2,1 раза, а в фосфорной кислоте при такой же добавке коррозия ее, наоборот, повышается. Таким образом, добавки в растворы кислот ионов золота дают меньший эффект, чем добавки ионов меди и серебра.

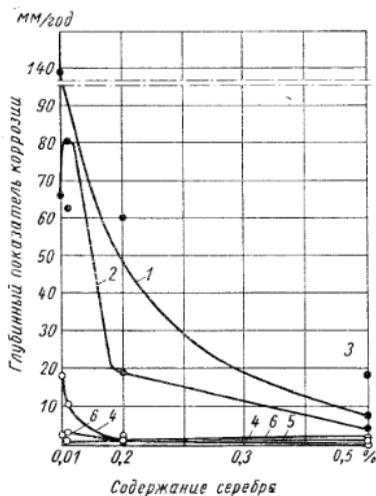


Рис. 1. Влияние добавки ионов серебра на скорость коррозии металлов в серной (1, 2) и фосфорной (5, 6) кислотах 10%-ной концентрации при температуре 250 °С и выдержке 24 часа

Небольшие добавки благородных металлов улучшают коррозионную стойкость нержавеющей сталей, так как при этом усиливается анодная пассивация. Таким образом, здесь достигается «анодная защита», основанная на пассивности. Это действие возрастает в такой последовательности: медь, палладий, платина. У хромистых сталей оно выражено сильнее, чем у хромоникелевых. Заметное влияние оказывает уже 1 % платины. Аналогично действует также соли благородных металлов в растворе серной кислоты (рис. 3). Однако помимо того, что эти добавки очень дороги, их действие при внешних влияниях может привести к обратным результатам.

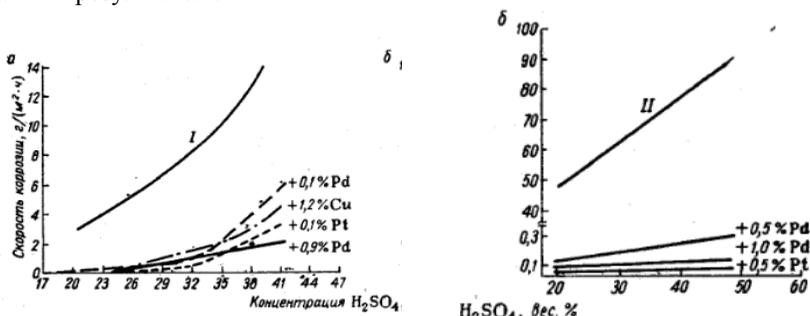


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии сталей в серной кислоте различной концентрации от добавок благородных металлов: а - хромоникелевая сталь (кривая I); б - хромистая сталь (27% Cr) (кривая II)

Не менее чувствительным к содержанию примесей оказывается и цинк, что хорошо иллюстрируется кривыми, характеризующими зависимость скорости коррозии цинка в серной кислоте от содержания в металле примесей, из которых роль структурной неоднородности выступает особенно четко (рис. 4). Такие металлы, как медь, железо и сурьма, обладают низким перенапряжением водорода, сильно увеличивают коррозию цинка. Свинец и ртуть, обладающие высоким перенапряжением, наоборот, замедляют коррозию цинка.

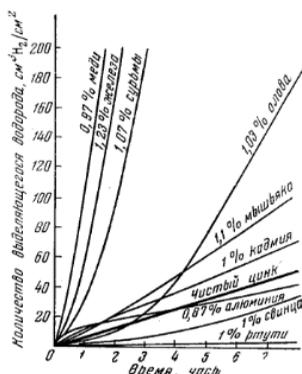


Рис. 4. Влияние примесей на коррозию цинка в растворе серной кислоты

В связи с тем что скорость коррозии многих металлов находится в сильной зависимости от чистоты металла. Наличие небольшого количества примесей в металле может увеличить скорость процесса в сотни и тысячи раз. Это можно показать на примере алюминия (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость скорости коррозии алюминия от его чистоты

Зависимость скорости коррозии алюминия от его чистоты [118]

Чистота, %	Скорость коррозии, г/м². сутки
99,998	6
99,990	112
99,970	6500
99,880	36000
99,200	190000

Примечание. Электролит — 20% HCl, температура 25°.

Обобщая, можно сделать следующие выводы: в 95–98%-ной серной кислоте при нормальной температуре хорошей устойчивостью обладают хромистые стали (с содержанием хрома около 17%) с небольшой добавкой молибдена или без него. В таких условиях (при большой концентрации серной кислоты) стоек также алюминий и углеродистые стали. Чистый алюминий (99,5%) более устойчив в серной кислоте, чем его сплавы, в состав которых не входит медь. Скорость коррозии алюминия в серной кислоте (и его сплавов) при повышении температуры с 20 до 98°C увеличивается с 8 до 24 г/(м²·сут). Коррозионно-стойкие стали в 5%- или 20%- растворе при температуре кипения серной кислоты устойчивы только в присутствии ингибиторов коррозии.

При обычной температуре в серной кислоте коррозия меди практически не наблюдается. А при повышении температуры до 100°C процесс разрушения интенсифицируется. В 25%-ном растворе серной кислоты, повышенном давлении и температуре близкой к 200°C медь быстро разрушается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ортега Дж.* Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными / Дж. Ортега, В. Райнболт. М.: Мир, 1975. 558 с.
2. *Кирилова Ф.М.* Необходимые условия оптимальности управления в гибридных системах / Ф.М. Кирилова, С.В. Стрельцов // Управляемые системы: сб. тр. Ин-та математики Сибирского отд. АН СССР. Новосибирск: Изд-во Ин-та математики СО АН СССР, 1975. Вып. 14. С. 24-33.
3. *Сачков Ю.Л.* Теория управления на группах Ли // Современная математика. Фундаментальные направления. 2007. Т.26. С. 5-59.
4. *Attiogbe E.K.* Response of Concrete to Sulfuric Acid Attack/ E.K. Attiogbe, S.H. Ruzkalla // Journal of Ceramic Processing Research.1995. Т.48, №14. С.85-87.
5. *Fontana J.J.* Guide for Mixing and Placing Sulfur Concrete in Construction / J.J. Fontana, L.J. Farrell, R.L. Yuan // Journal of Ceramic Processing Research.1998. Т.97, №10. С.79-81.
6. *McBee W.C.* Sulfur Construction Materials / W.C. McBee, T.A. Sullivan // Fike Institution of Engineering and Technology. 1985. Т.18, №9. С.140-141.
7. *Baikon T.M.* Sulfur mortar and polymer modified sulfur mortar lining for concrete sewer pipe / T.M. Baicon, T.L. Davis // American Physical Society. 1985. Т.25, №18. С.47-48
8. *Okumura H.A.* Sulfurcrete sulfur concrete technology // Process Engineer Materials and Metallurgy. Л.: 1975. 46 с.
9. *Бесков В.С.* Общая химическая технология: Учебник для ВУЗов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. 452 с.
10. *Амелин А.Г.* Технология серной кислоты. М.: Химия, 1983. 360 с.

УПРОЧНЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕЛКОДИСПЕРСНЫМИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

В.С. Сушков, А. И М Иялалбалад, Р.А. Гараев, И.Х. Гараев

Научный руководитель – И.Х. Гараев, д-р техн. наук, профессор

Казанский научный исследовательский технологический
университет

Рассматривается вопрос поиска и использования компонентов, способных упрочнять лакокрасочные материалы на легколетучем растворителе. Среди всевозможных вероятных упрочняющих добавок выбран целлюлозный материал мелкодисперсного размера. Измельчение проводится механическим способом. Найдено оптимальное соотношение компонентов, который обеспечивает увеличение прочностных характеристик в два раза.

Ключевые слова: лакокрасочный материал, упрочнение, целлюлоза, смешение механические характеристики, испытания.

HARDENING OF COATINGS BY FINELY DISPERSED CELLULOSIC MATERIALS

V.S. Sushkov, A. I M Ijalalbalad, R.A.Garaev, I.H. Garaev

Scientific advisor – I.H. Garaev, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Kazan National Research Technological University

This paper reports searching and using components, which can reinforce coatings based on highly volatile solvent. Finely dispersed cellulosic material has been chosen among of all kind probable hardening additives. Pounding is performed by physical method. Balance of components was found, which gives increasing of strength characteristics by 2 times.

Keywords: coating, hardening, cellulose, stress-strain behaviors, tests.

Введение

Лакокрасочные материалы (ЛКМ) повышенной прочности востребованы во всех областях народного хозяйства. Достижение цели повышения прочности ЛКМ обеспечивается применением неорганических или

органических компонентов, содержащих активные полярные группировки (органические соединения) или сильнополярные молекулы (неорганические соединения). В наших исследованиях использована полимерный целлюлозный материал – измельченная солома, содержащая 40-50% целлюлозы [1]. Остальная часть содержит 35-45 % клетчатки и других сложных трудноперевариваемых углеводов, 2-6 % белка, 1,2-2 % жира, 4-7 % золы [2]. Она широкодоступна, цена минимальна.

Методы изготовления образцов и испытаний

Первый способ приготовления мелкодисперсной целлюлозы. Целлюлозу из растительного материала получали стандартным существующим способом – щелочной варкой при температуре 90-100°C. При этом все сопутствующие компоненты (соли, лигнин и др.) переводятся в водорастворимое состояние и удаляются из системы. Затем полученная целлюлоза промывается водой, измельчается на механических коллоидных мельницах до размеров частиц от 10-20 нанометров (примерно 10-12%) до 10-100 микрометров (80-90%). Полученная таким способом мелкодисперсная целлюлоза используется в качестве упрочняющего наполнителя. Водная суспензия целлюлозы на воронке Бюхнера отфильтровывается от избытка влаги, промывается 2-3 раза ацетоном для удаления влаги. Рассчитывается содержание целлюлозы в ацетоне и используется в качестве упрочняющей добавки в ЛКМ. В качестве ЛКМ для испытаний применяли промышленно выпускаемую краску для дорожной разметки производства ООО «Стелла» г. Брест.

Второй способ приготовления мелкодисперсной целлюлозы. Образцы из соломы готовили предварительной сушкой при 80-100°C в течение 2-4 часов. Далее резали на размеры стебля 5-8 см., затем измельчали на молотковом лабораторном измельчителе до размеров 80-100 мкм, просеивали через сито размерами ячеек 80-100 мкм и использовали в качестве упрочнителя.

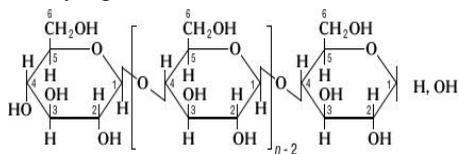
Смешение композиции, состоящую из краски и упрочнителя, осуществляли механическим перемешиванием системы лабораторным мешателем в течение 1,0-1,5 часов при 400-500 об/мин.

Полученную однородную смесь выливали на специально подготовленную форму. Удаляли растворитель из системы на воздухе под тягой при комнатной температуре в течение 2-3 суток. Из полученной пленки готовили образцы для испытаний на физико-механические характеристики. Готовили не менее 3-х параллельных образцов. Испытания проводили на разрывной машине.

Межмолекулярное взаимодействие

Целлюлоза, как наполнитель для упрочнения полимерных систем привлекает внимание по следующим своим свойствам: малая раствори-

мость в растворителях ЛКМ, высокая прочность и наличие активных центров в своей молекулярной цепи.



Целлюлоза имеет первичную и вторичную сильно полярную гидроксильную группу, способную образовать в системе водородную связь с полимерной матрицей и наполнителем лакокрасочной композиции. Поскольку таких активных центров в целлюлозе много, то он является прекрасным упрочнителем полимерных композиционных материалов. Целлюлоза способна выдерживать высокие температуры до 200 градусов. Молекулы не разрушаются, это позволяет изготавливать из неё пластиковую посуду многоразового использования. При этом сохраняется важное качество – эластичность[3].



Рис. 1. Фотография целлюлозы в отраженном свете по первому способу

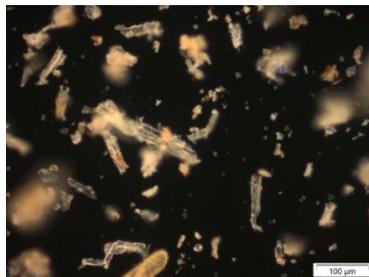


Рис. 2. Фотография целлюлозы в отраженном свете по второму способу

Из представленных рис. 1 и 2 следует, что по своей структуре целлюлоза зависит от способа приготовления. При химическом (первом)

способе сохраняется волокнистая структура, а при втором способе происходит измельчение образца.

Результаты и обсуждение

Результаты механических испытаний представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Состав испытуемой смеси

№№ образцов	Краска <i>m</i> , г		Наполнитель (НЦ)		Пластификатор			
	с растворителем	сухой остаток	<i>m</i> , г	%	ДБФ		БХМО	
					<i>m</i> , г	%	<i>m</i> , г	%
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	42,010	15,544	-	-	-	-	-	-
2	43,040	15,925	0,306	0,5	-	-	-	-
3	42,722	15,807	0,608	1	-	-	-	-
4	46,602	16,133	0,931	1,5	-	-	-	-
5	43,453	16,078	1,237	2	-	-	-	-
6	42,980	15,903	1,529	2,5	-	-	-	-
7	43,570	16,121	1,860	3	0,823	-	-	-
8	44,474	16,455	0,633	1	1,670	5	-	-
9	45,145	16,704	0,643	1	-	10	-	-
10	43,992	16,277	0,626	1	-	-	0,814	5
11	44,021	16,288	0,627	1	-	-	1,629	10
12*	50,842	18,812	0,724	1	-	-	-	-

Примечания: 1. Образцы 2-11 в качестве упрочнителя использована целлюлоза второго способа приготовления; 2. Образец 12 с использованием целлюлозы с химической (первой) обработкой.

Таблица 2. Результаты испытаний физико-механических характеристик

№№ образцов	Напряжение при растяжении		Удлинение при обрыве		Модуль упругости	
	σ M, [MPa]	Эффект \mp , %	ϵ B, %	Эффект \mp , %	E(b), [MPa]	Эффект \mp , %
1	1,24	-	28,06	-	56	-
2	3,31	166,9	15,46	-44,9	210,77	276,4
3	3,63	192,7	20,44	-27,2	227,77	306,7
4	3,79	205,7	11,80	-57,9	229,2	309,3
5	3,57	187,9	11,09	-60,5	242,6	333,2
6	3,57	187,9	10,24	-63,5	200,67	257,1
7	3,58	188,7	10,30	-63,3	235,63	320,8
8	3,17	155,6	24,91	-11,2	68,4	22,1
9	0,98	-20,97	38,68	52,9	4,87	-91,3
10	2,55	105,7	24,46	-12,8	131,37	134,6
11	1,89	52,4	23,85	-15	53,4	-4,6
12	1,01	-18,6	30,26	7,8	36,5	-34,8

Как показывают результаты исследований, использованный нами мелкодисперсный наполнитель – наномикроцеллюлоза (НМЦ) способствует упрочнению лакокрасочного материала. Так с увеличением содержания НМЦ (см. табл. 1) происходит увеличение прочностных характеристик (см. образцы 2-6, табл. 2). При больших количествах НМЦ (10 и более %) наблюдается закономерное снижение деформационных показателей. Введение пластификаторов (дибутилфталата (ДБФ) и 3,3-бис(хлорметил)оксетана (БХМО) позволяет откорректировать снижение деформационных характеристик образцов.

Заключение

1. Показана возможность существенного (более 2,5 раза) увеличения прочностных характеристик лакокрасочных материалов на основе уретановых каучуков использованием мелкодисперсных целлюлозных материалов (соломы).

2. В качестве упрочнителя ЛКМ рекомендуется использовать целлюлозный материал (солома) путем измельчения ее механическим способом до размеров 80-100 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка Н.Л. Общая химия. 22 изд., испр. Л.: Химия, 1977. 719 с.
2. Безуглова О.С. Удобрения и стимуляторы роста / О.С. Безуглова. Ростов-на-Дону: Феникс, 2002. 320 с.
2. <http://fb.ru/article/341746/tsellyuloza---eto-stroenie-svoystva-primenienie-poluchenie-tsellyulozyi>

ОСОБЕННОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ СЛИВА СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ИЗ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ ЦИСТЕРН

**Ш.М. Балтаев, В.М. Соколов, Д.А. Аверьянов,
Б.И. Бариев, Н.Н. Шишкина**

Научный руководитель – Н.Н. Шишкина, канд. хим. наук, доцент

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

В работе проведена оценка существующего процесса слива сжиженных углеводородных газов из железнодорожных цистерн. Выявлена причина образования в цистерне после слива значительного остатка сжиженных углеводородных газов.

Ключевые слова: сжиженные углеводородные газы, сигнализатор уровня, ультразвуковой расходомер, неслитый остаток, железнодорожная цистерна.

FEATURES OF EQUIPMENT FOR THE DISCHARGE OF LIQUEFIED HYDROCARBON GASES FROM RAILWAY TANKS

**Sh.M. Baltayev, V.M. Sokolov, D.A. Averyanov, B.I. Bariev,
N.N. Shishkina**

Scientific Supervisor - N.N. Shishkina, Candidate of Chemical
Science, Associate Professor

Kazan National Research Technological University

In work the estimation of the existing unloading of liquefied hydrocarbon gases from railway tanks. Identified the cause of education in the tank after draining significant residue of liquefied hydrocarbon gases.

Keywords: liquefied hydrocarbon gases, is a point level sensor, ultrasonic flowmeter, unspent balance, the railway tank.

В настоящее время использование сжиженных углеводородных газов (СУГ) в нефтехимическом производстве становится одной из приоритетных задач для многих нефтехимических предприятий страны. В России в 2015 году было произведено 15,4 млн. т СУГ, что на 930 тыс. т

больше аналогичного показателя за 2014 года, причем в будущем ожидается рост объемов выработки [1]. Из этого объема на внутреннем рынке было реализовано 9,7млн. тонн. По прогнозам компании "СИБУР" показатели производства достигнут 16,4 млн. тонн, из которых 12,5 млн. тонн - для нефтехимической отрасли.

Можно отметить следующих крупнейших отечественных производителей СУГ: ОАО «СИБУР-холдинг», ОАО «Газпром», ОАО «Лукойл», Башкирский нефтехимический кластер. Надо заметить, что на данный момент 80% перевозок СУГ осуществляется посредством железнодорожного транспорта в железнодорожных цистернах [1].

Железнодорожная цистерна для перевозки СУГ представляет собой сварной цилиндрический сосуд со сферическим днищем. В верхней части цистерны по вертикальной оси симметрии имеется люк-лаз с внутренним диаметром 450 мм. Крышка люка (рис.1) выполнена в виде плоского фланца, на котором расположены сливноналивная и предохранительная арматура, а также арматура для контроля сливноналивных операций.

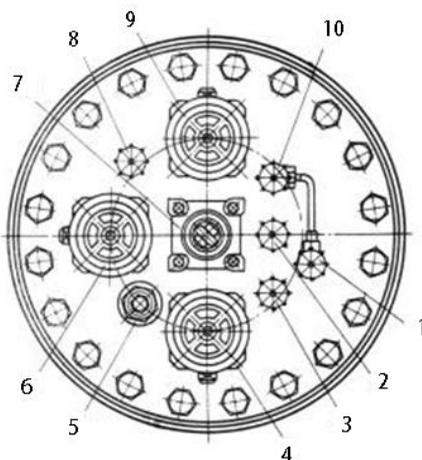


Рис. 1. Расположение арматуры на крышке люка железнодорожной цистерны:

1 и 10 - вентили для контроля опорожнения; 2 и 3 - вентили для контроля уровня наполнения; 4 и 9 - угловые вентили для наполнения и слива сжиженного газа; 5 - карман для термометра; 6 - угловой вентиль для отбора и подачи паровой фазы сжиженного газа; 7 – предохранительный клапан; 8 – дренажный вентиль

В центре крышки люка смонтирован пружинный предохранительный клапан 7, предназначенный для сброса паров сжиженного газа в атмосферу при давлении в цистерне, превышающем рабочее более чем на 15 %. По обе стороны предохранительного клапана по продольной оси

цистерны установлены два угловых сливноналивных вентиля 4 и 9, которые через скоростные клапаны (рис. 2) соединены со сливноналивными трубами.

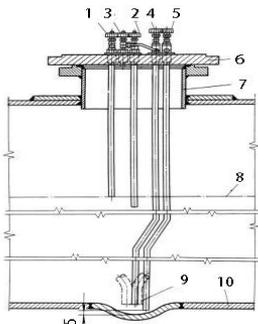


Рис. 2. Схема расположения сливноналивных и уравнильного вентилей на крышке люка железнодорожной цистерны:

1 - скоростные клапаны; 2 и 4 - сливноналивные угловые вентили; 3 – угловой уравнильный вентиль; 5 - крышка для люка; 6 – патрубок люка; 7 - труба для отбора и подачи паров сжиженного газа; 8 – сливноналивные трубы; 9 – поддон сосуда цистерны; 10 - труба дренажная; 11 – карман для термометра

Для отбора паров сжиженного газа служит угловой уравнильный вентиль 6, соединенный через скоростной клапан с паровым пространством сосуда цистерны. Сливноналивные и уравнильный вентили снабжены заглушками, имеющими в резьбе предохранительное отверстие, через которое в случае неисправности вентиля при отворачивании заглушки выходит сжиженный газ: боковые штуцеры вентилей имеют левую резьбу. Для контроля уровня наполнения цистерны сжиженными газами служат вентили 2 и 3 (см. рис. 2). Контроль слива цистерны осуществляется вентилем 4 (рис. 3), трубка которого заканчивается на уровне нижней плоскости сливноналивных труб.

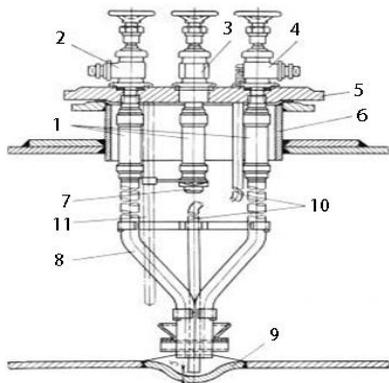


Рис. 3. Схема расположения вентилей для контроля уровня налива и слива сжиженного газа в железнодорожной цистерне:

1 - вентиль предельного уровня налива с маховиком красного цвета; 2 – вентиль контроля уровня верхнего налива с маховиком зеленого цвета; 3 - вентиль газовый для опорожнения трубки вентилея контроля слива; 4 - вентиль контроля слива; 5 - дренажный вентиль; 6 - крышка люка; 7 - патрубок люка; 8 - предельный уровень налива сжиженного газа; 9 - нижний уровень слива; 10 - низ сосуда цистерны

Процесс слива СУГ из железнодорожных цистерн зависит как от выбора параметров процесса слива (давление, скорость слива), так и от физико-химических свойств горючих продуктов [3] и включает следующие операции: подготовка к сливу жидкой фазы; слив жидкой фазы; откачка газовой фазы.

Подготовка к сливу СУГ заключается в обслуживании точки слива. Точка слива состоит из одного рукава слива жидкой фазы и одного рукава для газовой фазы органического продукта. Через рукав подачи газовой фазы органический продукт подается из резервуара в железнодорожную цистерну. Благодаря этому сжиженный продукт транспортируется из железнодорожной цистерны в соответствующий резервуар. Слив СУГ из цистерны осуществляется под контролем автоматизированной системы управления технологическим процессом (АСУТП).

Процесс слива начинается с запуска компрессора и постепенного регулирования расхода жидкой фазы, которое обеспечивается регулировочным клапаном, устанавливающим расход не более $20 \text{ м}^3/\text{ч}$ в соответствии с выбранной скоростью потока продукта в 2 м/с , которая обеспечивает защиту от накопления статического электричества на стенках трубопровода согласно требованиям РД 39-22-113-78 [3]. Если при максимальном открытии регулировочного клапана расход продукта не достигает расчётного режима, то автоматически увеличивается производительность компрессора с помощью частотного регулятора. Если же при минимальном открытии регулировочного клапана расход продукта превышает расчётный режим, то автоматически уменьшается производительность компрессора. Окончание поступления СУГ распознается датчиком наличия жидкости в трубопроводе (сигнализатор уровня Pointec CLS 200). В зависимости от сигнала этого датчика прекращается операция слива жидкой фазы.

Следующим этапом, как было сказано выше, является откачка газа. При откачке газа открывается запорная арматура в линии откачки. Регулирующий клапан, краны для подачи газа и жидкости остаются закрытыми. После этого начинается процесс откачки газа, который поступает в резервуарный парк. Остаток жидкого продукта в цистерне испаряется, и откачка паровой фазы заканчивается по достижении избыточного давления в резервуаре цистерны $0,7 \text{ кгс/см}^2$. При достижении конечного абсолютного давления в $1,7 \text{ бар}$ управляемая арматура закрывается, откачка газа закончена.

Надо заметить, что СУГ при транспортировании по трубопроводу в результате колебаний давления и температуры изменяют свое агрегатное состояние, при этом часть жидкой фазы испаряется и переходит в газообразное состояние. Кроме того, имеются гидравлические потери давления, вызванные трением при движении сжиженного газа в длинных трубах и местными сопротивлениями, в результате чего так же часть сжиженного газа испаряется. Следовательно, в трубопроводе образуется двухфазное течение, которое оказывает существенное влияние на работу АСУТП. Отличительной особенностью двухфазного течения является наличие межфазовых границ раздела, которые могут иметь различную форму.

Если учесть, что скорость потока в магистрали, как было сказано выше, составляет величину 2 м/с, то режим течения может быть пузырьковым или снарядным [6]. Однако при таких режимах течения двухфазной среды в трубопроводе сигнал об окончании слива СУГ от сигнализатора уровня Pointec CLS 200 будет получен контроллером задолго до полного опорожнения цистерны, этим можно объяснить наличие значительного не слитого объема СУГ («мертвый» остаток) в железнодорожной цистерне после окончания слива [6]. Следовательно, как показывает практика, использование одного сигнализатора уровня Pointec CLS 200 для определения момента окончания слива СУГ из цистерны является недостаточным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Бизнес-форум «Российский рынок нефтепродуктов и СУГ», Москва, 18 сентября 2015 г.
2. Метрологическое обеспечение измерений расхода сжиженных газов / В.Г. Соловьев, Г.И. Реут, В.И. Реут, Г.Ф. Мухаметшина, С.И. Погорелов, Р.Р. Тухватуллин, А.В. Чупаев // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. Т.16, №6. С.146-150.
3. Временные правила защиты от проявлений статического электричества на производственных установках и сооружениях нефтяных и газовой промышленности: РД 39-22-113-78.
4. Басниев, К.С. Нефтегазовая гидромеханика: Учебник для вузов / К.С. Басниев, Н.М. Дмитриев, Г.Д. Розенберг. Москва-Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2003. 480 с.
5. Уоллис Г. Одномерные двухфазные течения / Г. Уоллис. М.: Мир, 1972. 440 с.

УДК 621.6.658.5

ОПТИМИЗАЦИЯ СЛИВА СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ИЗ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ ЦИСТЕРН

Ш.М. Балтаев , Г.С. Галимова, Р.А. Кравцунов,
А.М. Мухтаров, Шишкина Н.Н.

Научный руководитель – Н.Н. Шишкина, канд. хим. наук, доцент

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

Предложено решение, позволяющее уменьшить объем остатка сжиженных углеводородных газов при сливе при этом уменьшаются энергозатраты на процесс откачки газовой фазы и последующее её сжижение

Ключевые слова: сжиженные углеводородные газы, сигнализатор уровня, ультразвуковой расходомер, неслитый остаток, железнодорожная цистерна.

OPTIMIZATION OF THE DISCHARGE OF LIQUEFIED GASES FROM RAILWAY TANKS

Scientific Supervisor - N.N. Shishkina, Candidate of Chemical Science,
Associate Professor

Kazan National Research Technological University

The proposed solution to reduce the amount of the balance of liquefied hydrocarbon gases, thus reduce the energy consumption of the process of pumping the gas phase and subsequent liquefaction.

Keywords: liquefied hydrocarbon gases, is a point level sensor, ultrasonic flowmeter, unspent balance, the railway tank.

В настоящей статье с целью уменьшения объема «мертвого» остатка, образующегося после окончания слива СУГ из железнодорожной цистерны, предлагается метод контроля момента окончания слива с помощью ультразвукового расходомера (УЗР) и сигнализатора уровня Pointec CLS 200.

В этом случае процесс слива СУГ из железнодорожной цистерны включает следующие операции:

- получение контроллером сигнала от сигнализатора уровня Pointec CLS 200 об изменении агрегатного состояния транспортируемого сы-

рья;

- анализ значения объемного расхода жидкой фазы, регистрируемого УЗР;

- если расход жидкой фазы соответствует значению расхода, обеспечивающего скорость потока жидкой фазы до 2 м/с, то слив жидкой фазы продолжается, в противном случае процесс слива прекращается;

Алгоритм окончания слива жидкой фазы из железнодорожной цистерны обусловлен принципом работы УЗР.

В УЗР используется метод прямого высокоточного измерения времени распространения ультразвукового сигнала (УЗ) от одного первичного электронного преобразователя (ПЭП) к другому. Время распространения УЗ от ПЭП1 к ПЭП2 - t_1 , и от ПЭП2 к ПЭП1 - t_2 , зависит от скорости движения среды и определяется следующими соотношениями [1]:

- время распространения ультразвукового импульса по потоку, с:

$$t_1 = \frac{L_d - L_a}{C_0} + \frac{L_a}{C_0 + V \cdot \cos \alpha}; \quad (1)$$

- время распространения ультразвукового импульса против потока, с:

$$t_2 = \frac{L_d - L_a}{C_0} + \frac{L_a}{C_0 - V \cdot \cos \alpha}, \quad (2)$$

где t_1 - время распространения УЗ от ПЭП 1 к ПЭП2;

t_2 - время распространения УЗ от ПЭП 2 к ПЭП1;

L_d - расстояние между мембранами ПЭП1 и ПЭП2, м;

L_a - длина активной части акустического канала, м;

C_0 - скорость ультразвука в неподвижной жидкой фазе СУГ, м/с;

V - скорость движения жидкости в проточной части УЗР, м/с;

α - угол между осями трубопровода и датчиков ПЭП, градус.

Из соотношений (1) и (2) после простых преобразований получим формулу по определению скорости движения жидкости, регистрируемую ультразвуковым расходомером:

$$V = \frac{\Delta t \cdot C_0^2}{2 \cdot L_a \cdot \cos \alpha} \quad (3)$$

и формулу разности времен распространения УЗ по течению потока и против него:

$$\Delta t = t_1 - t_2. \quad (4)$$

Из формулы (3) получим выражение для определения расхода жидкости F , протекающего в месте установки УЗР:

$$F = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot K}{4} \cdot \frac{\Delta t \cdot C_0^2}{2 \cdot L_a \cdot \cos \alpha}, \quad (5)$$

где D – диаметр канала трубопровода на месте установки пьезоэлектрических преобразователей, м.

K – коэффициент коррекции.

Измерение объемного расхода двухфазной среды в трубопроводе отличается от измерения объемного расхода однофазной среды [7]. Это связано с тем, что отражение УЗР в двухфазной среде зависит от границ раздела сред (рис.1).

Волновое сопротивление среды равно произведению плотности среды на скорость распространения УЗ [7]:

$$z = \rho \cdot C. \quad (6)$$

В соответствии с формулой Релея коэффициент проникновения звуковой волны β определяется соотношением:

$$\beta = (4c_1\rho_1/c_2\rho_2)/(c_1\rho_1/c_2\rho_2 + 1)^2, \quad (7)$$

где c_1 – скорость звука в первой среде, м/с;

ρ_1 – плотность первой среды в рабочих условиях, кг/м³;

c_2 – скорость звука во второй среде, м/с;

ρ_2 – плотность второй среды в рабочих условиях, кг/м³.

Из этой формулы видно, что если $c_1\rho_1 = c_2\rho_2$, то коэффициент проникновения звуковой волны максимален и равен 1, в этом случае УЗ волны проходят во вторую среду без отражения. Если $c_1\rho_1 < c_2\rho_2$, то коэффициент проникновения β будет меньше 1. В этом случае проникновение УЗ во вторую среду будет незначительно, а отражение УЗ волны максимально. Таким образом, в случае измерения объемного расхода двухфазной среды (жидкая фаза пропана и газообразный пропан) коэффициент проникновения $\beta < 1$ (табл. 1), следовательно, в УЗР будет происходить полное отражение ультразвукового сигнала на границе раздела сред, в нашем случае – газообразного пропана и жидкой фазы СУГ.

Таблица 1. Отражение УЗ на границе газа (пропана) и жидкой фазы СУГ

Измеряемая среда	Плотность среды в раб. условиях кг/м ³	Скорость УЗ, м/с	Волновое сопротивление среды, кг/(м ² ·с)	Коэффициент отражения УЗ на границе газа и жидкости β
Жидкая фаза СУГ	492	707,9	348286,00	0,006
Пропан-газ	2,019	258,2	521,31	

Расчеты объемного расхода двухфазной среды (жидкая фаза пропана и газообразный пропан), выполнены на основании формул (1) - (5), внутренний диаметр трубопровода в расчётах принимался $D_{вн} = 59,0$ мм, скорость потока измеряемой среды составляла $V = 2$ м/с. Расчеты проведенные для семи случаев заполнения жидкой фазой пропана трубопровода, показывают, что УЗР будет выдавать отрицательные значения расходов двухфазной среды (табл. 2).

Таблица 2. Показания УЗР при измерении объемного расхода двухфазной среды в зависимости от уровня жидкой фазы СУГ (h) в сечении трубопровода

Высота уровня жидкой фазы СУГ h , м	Внутренний диаметр $D_{\text{вн}}$ трубопровода, м	Скорость потока СУГ, м/с	Показания УЗР измеряемого объемного расхода СУГ, м ³ /ч
0,059	0,059	2,0	20,0
0,050			-3942,80
0,040			-3150,24
0,005			-376,28

Как видно из табл. 2, абсолютное значение расхода двухфазных сред уменьшается с уменьшением уровня жидкой фазы СУГ в сечении трубопровода. Следовательно, для значительного уменьшения объема «мертвого» остатка в цистерне при сливе СУГ необходимо, чтобы одновременно сигнализатор уровня Pointec CLS 200 регистрировал изменение агрегатного состояния СУГ, а значение регистрируемого УЗР объемного расхода СУГ было в пределах величины, близкой к значению расхода соответствующей минимальному уровню жидкой фазы СУГ в цистерне. Эта величина определяется при проведении калибровки прибора.

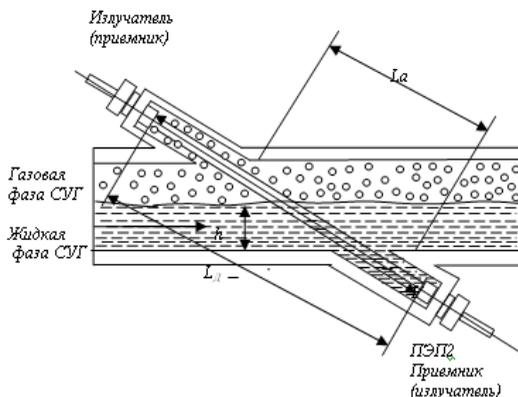


Рис. 1. Принцип работы ультразвукового расходомера при измерении объемного расхода двухфазной среды

Предложенное в статье решение по контролю момента окончания слива СУГ из железнодорожных цистерн позволит значительно уменьшить объем «мертвого» остатка, остающегося после слива жидкой фазы из резервуара цистерны. Уменьшение объема «мертвого» остатка в резервуаре цистерны позволит также уменьшить энергозатраты на процесс откачки газовой фазы и ее последующего сжижения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уоллис Г. Одномерные двухфазные течения / Г. Уоллис. М.: Мир, 1972. 440 с.
2. Анализ методик оценки технологических потерь сжиженного углеводородного газа на объектах газоснабжения / Н.Н. Красногорская, А.Н. Елизарьев, В.В. Ахмеров, А.А. Никитин // Нефтегазовое дело. 2013. №5.
3. *Кремлевский П.П.* Расходомеры и счетчики количества. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд., 1989.
4. Влияние газовых включений в пультовом продукте на определение расхода и плотности двухкомпонентного продукта в трехфазной среде / В.Г. Соловьев, В.Н. Петров, С.Л. Малышев, И.А. Кирпиченков, И.А. Махоткин // Вестн. Казан. техн. ун-та. 2014. Т.17, №3. С.96-97.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ

**В.М. Тужилова, В.В. Милославская, А.И. Симонов,
Е.А. Индейкин**

Научный руководитель – Е.А. Индейкин, профессор

Ярославский государственный технический университет

Исследовались промышленные образцы покрытий и модельные системы. Исследовано влияние на густоту полимерной сетки и светостойкость покрытия типа гидрофилизированного изоцианата.

Ключевые слова: олигоизоцианаты, параметры полимерной сетки, средний размер частиц, физико-механические свойства, оптическая плотность.

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF POLYURETHANE COATINGS FORMED FROM WATER-BORNE COMPOSITIONS

V.M. Tuzhilova, V.V. Miloslavskaya, A.I. Simonov, E.A. Indeikin

Scientific Supervisor – E.A. Indeikin, Professor

Yaroslavl State Technical University

Industrial samples of coatings and model patterns were investigated. The influence of the hydrophilized isocyanate kind on the density of the polymer network and the lightfastness of the coating were investigated.

Keywords: oligoisocyanates, polymer network parameters, average particle size, physical and mechanical properties, optical density.

Полиуретановые покрытия на основе водных дисперсий полимеров, содержащих гидроксильные группы, используются в различных областях современной промышленности. Образование трехмерной сетки полиуретанов является следствием реакций взаимодействия изоцианатов с гидроксильными группами полимера. Это позволяет получать полиуретановые покрытия, характеризующиеся высокой долговечностью при эксплуатации в атмосферных условиях, а также химической стойкостью и необходимыми механическими свойствами.

Полиуретановые покрытия занимают устойчивое положение в лакокрасочной промышленности. В некоторых областях они являются до-

минирующими материалами. Вследствие того, что полиуретановые покрытия обеспечивают очень высокий уровень качества. Они сочетают стойкость к воздействию растворителей, а также к воздействию химикатов с атмосферостойкостью [1, 2].

Цель работы – изучение свойств полимерных покрытий, сформированных из водных дисперсий гидроксилсодержащих акрилатов и смеси не модифицированного и гидрофилизированного олигоизоцианатов.

Для получения покрытий из водных дисперсий наряду с гидроксилсодержащим олигомером может использоваться смесь так называемого гидрофобного и гидрофильного изоцианатов [3].

Свойства сформированных покрытий в случае двухупаковочных полиуретановых материалов зависят от времени, прошедшего с момента смешения сшивающего агента с дисперсией полимера, или пигментированным материалом до момента нанесения. Многие свойства покрытия определяются глубиной сшивки трёхмерной сетки.

В связи с этим, используя метод равновесного набухания, были проведены исследования влияния времени на густоту полимерной сетки, сформированной при отверждении непигментированных материалов для систем с двумя типами изоцианатов, отличающимися вязкостью.

Таблица 1. Параметры полимерной сетки покрытия, сформированного с использованием гидрофобного и высоковязкого гидрофильного изоцианата

Время набухания, ч	Молекулярная масса цепей между узлами полимерной сетки	
	Гидрофобного и низковязкого гидрофильного изоцианата	Гидрофобного и высоковязкого гидрофильного изоцианата
0	529	470
1	462	335
2	1203	462
3	1194	440
4	1213	449
5	1218	448
6	1202	458
7	1139	459

Как следует из приведённых в табл. 1 и 2 результатов, густота полимерной сетки за пределами времени жизнеспособности в случае использования высоковязкого изоцианата значительно выше, чем в случае низковязкого, однако в пределах жизнеспособности значения молекулярных масс близки. В том и другом случае наиболее целесообразное время нанесения материала соответствует примерно часу после смешения компонентов.

Размеры частиц дисперсной фазы в водных дисперсиях смеси изоцианатов и гидроксилсодержащих олигомеров значительно различаются. Это определяет процесс образования трёхмерной сетки при форми-

ровании покрытия. Наиболее мелкие частицы полимера, подверженные более интенсивному броуновскому движению коагулируют на более крупных частицах олигоизоцианатов. Исходя из этого, размер частиц, из которых в результате коалесценции формируется, в течение открытого времени, покрытие будет определять его свойства [4, 5].

По результатам турбидиметрических исследований на основании теории Релея были рассчитаны размеры частиц дисперсий после одного и двух часов перемешивания. Для высоковязкого изоцианата средний размер частиц после одного и двух часов перемешивания равен 0,84 и 1,34 мкм соответственно. Для низковязкого изоцианата средний размер частиц после одного и двух часов перемешивания равен 0,63 и 0,57 мкм соответственно. Из чего следует, что более высокую дисперсность имеет дисперсия низковязкого изоцианата, что при формировании покрытия может компенсировать несколько меньшую глубину полимерной сетки и влияние показателей на свойства покрытия.

Заключение

1. Установлено, что густота полимерной сетки за пределами времени жизнеспособности в случае использования высоковязкого изоцианата значительно выше, чем в случае низковязкого, однако, в пределах жизнеспособности значения молекулярных масс близки. Наиболее целесообразное время нанесения материала соответствует примерно часу после смешения компонентов.

2. Турбидиметрическим анализом установлено, что более высокую дисперсность имеет дисперсия низковязкого изоцианата причем в процессе перемешивания дисперсии низковязкого изоцианата наблюдается пептизация, а высоковязкого - коагуляция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wustmann Uwe*. Полиизоцианаты для водоосновных полиуретановых покрытий //Congress Papers. 1999. Vol. 2, Nurberg congress, апрель 12-14. P. 31.
2. *Тимофеева Е.А.* Готовые решения для водоразбавляемых лакокрасочных материалов / Е.А. Тимофеева, Т.С. Ерофеевская, М.В. Раммо // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №12.
3. *Раммо М.В.* Полиакрилаты и полиизоцианаты для получения полиуретановых ЛКМ // Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. №9.
4. *Милославская В.В.* Реологические свойства композиций олигоизоцианатов/ В.В. Милославская, Е.Б. Потемина, Е.А. Индейкин // Шестьдесят седьмая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием. 23 апреля 2014 г., Ярославль. Ч. 1. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2014. С.106.
5. Милославская В.В. Совмещение изоцианата с дисперсией гидроксилсодержащего полиакрилата / В.В. Милославская, Е.Б. Потемина, Е.А. Индейкин // Десятая Санкт-Петербургская конф. молодых ученых с междунар. участием «Современные проблемы науки о полимерах». Спб.: ИВС РАН, 2014.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ ФОТООТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ

А.С. Грачёва, А.О. Тихомирова, Е.А. Индейкин

Научный руководитель – Е.А. Индейкин, профессор

Ярославский государственный технический университет

Измерена энергия поглощаемая композициями для ультрафиолетового отверждения с различным составом. Установлено влияние состава композиций, отверждаемых под действием ультрафиолетового излучения, на энергию, поглощенную адгезированным слоем.

Ключевые слова: олигомер, мономер, фотоинициатор, УФ-отверждение, поглощённая энергия.

SPECTRAL PROPERTIES OF COMPOSITIONS OF PHOTOCUERING COMPOSITIONS

A.S. Gracheva, A.O. Tikhomirova, E.A. Indeikin

Scientific Supervisor – E.A. Indeikin, Professor

Yaroslavl Technical State University

The energy absorbed by the coatings with different composition is measured. The effect of the composition of UV curing compositions on the energy absorbed by the coating was established.

Keywords: oligomer, monomer, photoinitiator, UV-curing, energy absorbed by the coating.

Было рассмотрено влияние мономеров [1, 2] на энергию поглощённую покрытием в четырех УФ – областях спектра: самое короткое волновое УФ-С излучение ($\lambda = 100-280$ нм), УФ-В излучение ($\lambda = 280-315$ нм), УФ-А излучение ($\lambda = 315-380$ нм), УФ-V излучение ($\lambda = 380-450$ нм). Для эксперимента брали три мономера с различной функциональностью и три олигомера разной природы. Оценка энергии поглощения проводилась с использованием радиометра UV POVER PACK. отверждения образцов совершали на установке для УФ-отверждения (Fusion) снабженная одной ртутной лампой.

По данным радиометра были построены зависимости энергии поглощенной покрытием от длины волны (рис. 1 и 2).

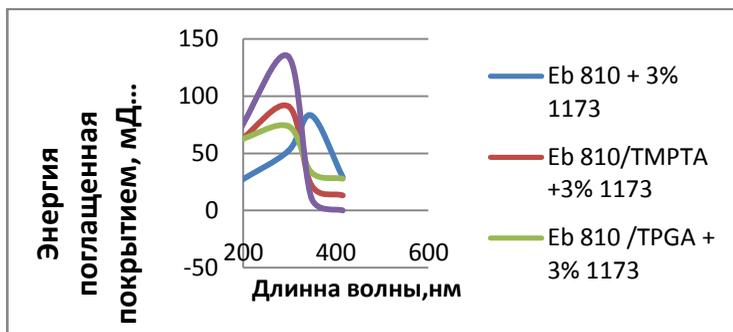


Рис. 1. Спектры поглощения покрытием:

Еb 810 – ненасыщенный полиэфир на основе акрилата; TMPTA – триметилпропантриакрилат; TPGDA – трипропиленгликольдиакрилат; РОЕА – феноксиакрилат; 1173 – фотоинициатор

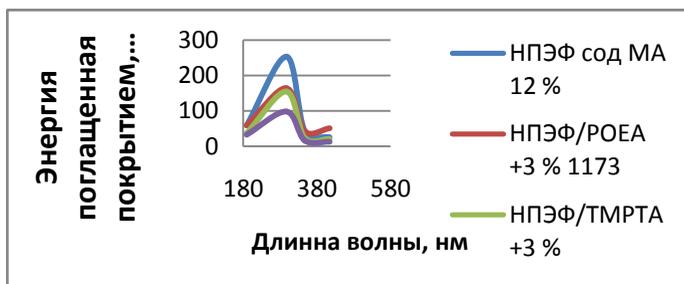


Рис. 2. Спектры поглощения покрытием:

НПЭФ сод. МА 12% - это ненасыщенный полиэфир с массовой долей малеинового ангидрида 12%.

Из данных спектров можно сделать вывод, что большее количество энергии потребуется для отверждение композиций с мономером меньшей функциональности или при его отсутствии, а также что максимальное количество энергии во всех композициях транится в диапазоне УФ-В излучения, соответственно 280-315 нм, что можно объяснить образованием радикалов в данном диапазоне.

Рассмотрено влияние количества фотоинициатора на отверждение ненасыщенного полиэфира с массовым содержанием малеинового ангидрида 12 (рис. 3) и 30% (рис. 4).

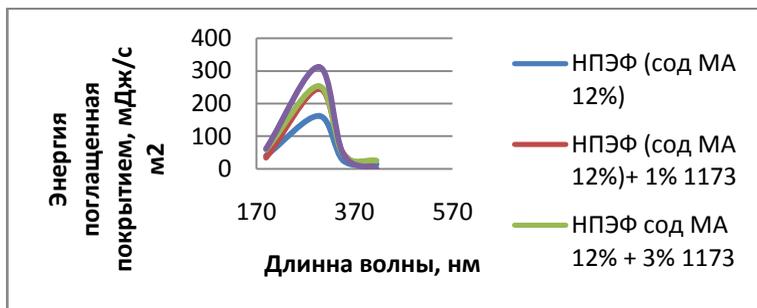


Рис. 3. Спектры поглощения покрытия с содержанием МА – 12%

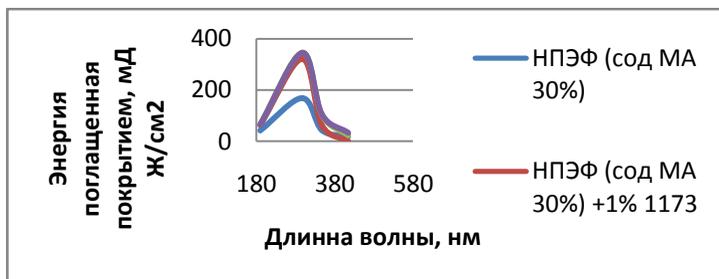


Рис. 4. Спектры поглощения покрытия с содержанием МА – 30%

По данным рис. 3 и 4 можно сделать вывод о том, что чем больше процент фотоинициатора в системе, тем энергия поглощенная покрытием больше и кривая, соответственно располагается выше, а также у всех образцов с ненасыщенным полиэфиром с содержанием малеинового ангидрида 12% замечено смещение максимума затраченной энергии на отверждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихомирова А.О. Исследование термодинамической совместимости ненасыщенных олигомеров с акриловыми мономерами ультрафиолетового отверждения / А.О. Тихомирова, Е.А. Индейкин // V Междунар. конф.-школа по хим. технологии: сб. тез. докл. сателлитной конф. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2016. С. 605-607.
2. Грачёва А.С. Исследование композиций для фотоотверждения / А.С. Грачёва, А.О. Тихомирова, Е.А. Индейкин // Юбилейная семидесятая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием Ч. 1. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. С. 210–211.

СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГЕТИТА И ШУНГИТА

А.М. Хватова, Е.А. Индейкин

Научный руководитель – Е.А. Индейкин, профессор

Ярославский государственный технический университет

Изучены технологические и пигментные свойства шунгита и смесей желтого железоксидного пигмента с шунгитом в различных соотношениях. Разработан синтез коричневых пигментов на основе таких смесей прокалочным методом и определены основные свойства синтезированных пигментов. Получены пигментированные лакокрасочные материалы и покрытия на основе синтезированных пигментов.

Ключевые слова: шунгит, жёлтый железоксидный пигмент, прокалочный синтез, анализ, кондуктометрический метод.

SYNTHESIS IRON OXIDE PIGMENTS ON THE BASIS OF GOETHITE AND SHUNGITE

A.M. Hvatova, E.A. Indeikin

Scientific Supervisor – E.A. Indeikin, Professor

Yaroslavl Technical State University

Technological and pigment properties of shungite and mixtures of yellow iron oxide pigment with shungite in different ratios were studied. The synthesis of brown pigments on the basis of such mixtures by perforating method was developed and the basic properties of synthesized pigments were determined. The obtained pigmented coating materials and coatings based on the synthesized pigments.

Keywords: shungit, a yellow pigment, prokalochny synthesis, analysis, a konduktometrichesky method.

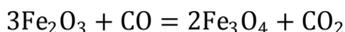
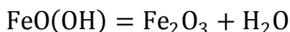
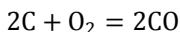
Физико-химические свойства шунгита были определены ранее [1].

Основная часть работы – прокалочный синтез пигмента на основе шунгита и жёлтого железоксидного пигмента.

Как известно, при прокалке жёлтого железоксидного пигмента (при температуре 600-700 °С) протекают процессы дегидратации, пигмент становится красным и переходит в Fe₂O₃ (III). Прокалка при температуре

500-600°C приводит к окислению углерода, содержащегося в шунгите, кислородом воздуха, с образованием двуокси углерода [2, 3].

Поэтому можно предположить, что при прокатке смесей шунгита и жёлтого железооксидного пигмента при температурах 600-800 °С без доступа кислорода воздуха, произойдёт дегидратация гетита и восстановление железа (III) до железа (II) оксидом углерода(II). В результате возможно образование магнетита черного цвета.



При температурах 300-400 °С наблюдается эндо-эффект, а в диапазоне температур 500-600 °С при прокатке в закрытом тиглях наблюдается экзотермический эффект, сопровождающийся потерями массы.

Для определения необходимого времени термической обработки шихты, состоящей из гетита и шунгита, был проведен анализ содержания железа в составе синтезированных пигментов и связь состава с колористическими свойствами пигментов.

Анализ проводился кондуктометрическим комплексометрическим титрованием адаптированным нами для исследуемых продуктов [4].

Для кондуктометрических измерений использовался потенциометр-кондуктометр Cyberscan 510. В качестве титранта использовался Трилоном Б. Типичная кривая титрования для синтез проведенного в течение 15 минут при температуре 600 °С, приведена на рис. 1.

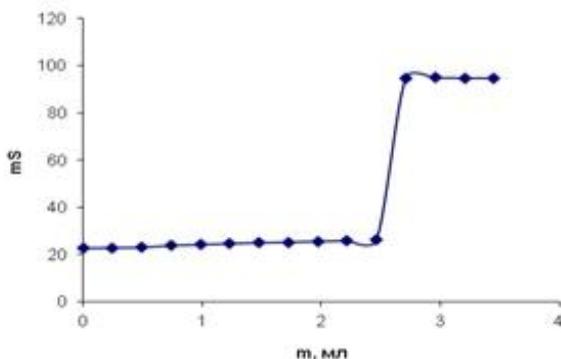


Рис. 1. Зависимость электрической проводимости раствора от добавленного объема 1 М раствора трилона Б

На основании исследования определена зависимость содержания железа (Fe^{3+}) в синтезированных смесях. Таким образом, установлено что на один моль железа приходится три моль Трилона Б, и что теоретическое содержание железа совпадает с расчётным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хватова А.М.* Исследование свойств шунгита и синтез пигментов с его использованием / А.М. Хватова, Е.А. Индейкин // Юбилейная семидесятая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием Ч. 1. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. С. 228-232.
2. *Туктамышев И.Ш.* Разработка и промышленное опробование технологии получения карбида кремния из шунгитовой породы: дис. ... канд. техн. наук. М., 2000. 178 с.
3. Нетрадиционные методы модифицирования свойств шунгитов и других углеродсодержащих материалов / Н.Н. Рожкова, Г.И. Емельянова, Л.Е. Горленко, В.Н. Лунин, А.С. Янковская // Органическая минералогия: материалы 2-го Рос. совещания по орган. минералогии, Петрозаводск, 13-17 июня 2005. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. С. 257-258.
4. *Беленький Е.Ф.* Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. Л.: Химия, 1974.

СЕКЦИЯ «ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ»

УДК 661.856

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТАЦИИ МЕДИ

А.А. Курицына, А.В. Никитина, Е.Л. Никитина

Научный руководитель - Е.Л. Никитина, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрен способ цементации из медьсодержащего раствора в электромагнитном аппарате.

Ключевые слова: цементация, медьсодержащие сточные воды, электромагнитный аппарат.

RESEARCH OF PROCESS OF CEMENTATION OF COPPER

A.A. Kuricyna, A.V. Nikitina, E.L. Nikitina

Scientific Supervisor - E.L. Nikitina, Candidate of Technology Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The method of cementation is considered from copper-containing solution in an electromagnetic apparatus

Keywords: cementation, copper-containing wastewaters, electromagnetic apparatus.

Промышленные сточные воды, содержащие тяжелые металлы, попадая в открытые водоемы, представляют угрозу экологическому природному равновесию. Сброс этих вод на городские очистные сооружения ведет к нарушению процессов биологической очистки и попаданию токсичных металлов в открытые водоемы. Соединения тяжелых металлов даже в относительно небольших концентрациях вызывают изменения функций метаболизма и структуры ряда органов и систем, определяют более высокий уровень заболеваемости [1].

К основным источникам образования медьсодержащих сточных вод являются гальванические цеха, а также стоки горно-обогатительных и шахтных вод горнодобывающей промышленности. Соединения меди, выносимые сточными водами гальванического производства, относят к

высокотоксичным соединениям, обладающими канцерогенными и мутагенными свойствами. Ионы меди и ее соединений обладают токсическим действием на все живые организмы, поэтому ее ПДК для сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения составляет не более $0,001 \text{ мг/дм}^3$. Необходимость выделения меди из сточных вод, помимо ее вредного влияния, объясняется еще и ценностью выделяемого сырья. В связи с этим, работы по созданию и совершенствованию высокоэффективных методов очистки медьсодержащих сточных вод, имеют актуальное значение.

Традиционные методы переработки медьсодержащих техногенных вод, такие как химическое осаждение, гальванокоагуляция, экстракция и другие используются главным образом для локализованных, богатых медью растворов и сопровождаются образованием вторичных промышленных отходов, требующих последующего обезвреживания и утилизации. В промышленных условиях для осаждения меди нашли применение два способа: цементация и электролиз. Выбор способа осаждения в первую очередь определяется ее содержанием в растворах [2]. При небольшом содержании меди (менее 15 г/дм^3) применение электроосаждения не целесообразно. Цементация - электрохимический процесс, который протекает на поверхности металлических частиц с растворенными ионами и при котором происходит растворение металла и вытеснение его из раствора в осадок. При цементации меди используют железный скрап (стружку, обрезки проволоки). Способ цементации имеет ряд преимуществ: простота и быстрота осуществления процесса, получение высокодисперсной меди, экономное использование реагентов [3].

Целью работы является исследование способа цементации меди из медьсодержащего раствора в электромагнитном аппарате. В ЭМА используется энергия переменного поля и магнитных рабочих элементов, движущихся под воздействием этого поля. ЭМА состоит из электрической обмотки (индуктора), рабочей камеры (реактора) и магнитных рабочих элементов. При включении индуктора в электрическую цепь переменного тока рабочие элементы подвергаются воздействию магнитного поля, приводятся в интенсивное хаотическое движение. Восстановление меди в электромагнитном аппарате (ЭМА) из раствора сульфата меди с концентрацией 20, 50, 70 г/дм^3 проводили методом цементации железной стружкой с размером частиц от 5-10 мм в течение 1,2,3 мин. Под действием ударов и высоких локальных напряжений происходит восстановление меди. Медь переходит в осадок, удаляемый из реактора последующим фильтрованием и промывкой водой. Удаляемая цементная медь может включать примеси железа. Для удаления примесей использовали раствор соляной кислоты (1:1). В результате подобной промывки получается товарная медь, имеющая высокую степень чистоты.

Установлено, что с увеличением продолжительности обработки увеличивается выход продукта и содержание меди в осадке. Чем выше исходная концентрация медьсодержащего раствора, тем выше содержание меди в осадке и выше ее дисперсность. С увеличением продолжительности обработки увеличивается дисперсность меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство. М., 2002. 352 с.
2. *Даценко В.В.* Решение экологических проблем при утилизации компонентов сточных вод гальванических производств // Восточно-Европ. журн. передовых технологий. 2012. Т.6, № 10. С. 33-38.
3. Решение экологических проблем технологического процесса травления меди / Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, М.А. Добряня, Е.В. Голик, В.В. Даценко // Вестник НТУ “ХПИ”. Сер. Химия, хим. технология и экология: сб. науч. тр. 2008. С.129-132.

УТИЛИЗАЦИЯ И ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ СТРОИТЕЛЬНОЙ ИНДУСТРИИ

Д.А. Бабурин, В.В. Полякова, Д.С. Рудакова, О.Н. Шарапов

Научный руководитель – О.Н. Шарапов, старший преподаватель

Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова

Во многих странах мира активно проводятся строительные работы не только жилых, но и муниципальных и промышленных объектов. Активное развитие строительной индустрии в свою очередь повышает количество строительных отходов. Чтобы контролировать количество данного мусора необходимо прибегнуть к утилизации этих остатков либо актуализировать переработку и вторичное его использование.

Ключевые слова: строительные отходы, утилизация, вторичное использование, переработка, рециклинг мусора.

RECYCLING AND REUSE OF WASTE IN THE CONSTRUCTION INDUSTRY

D.A. Baburin, V.V. Polyakova, D.S. Rudakova,
O.N. Sharapov

Scientific Supervisor - O. N. Sharapov, Senior Lecturer

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

In many countries of the world construction works not only residential, but also municipal and industrial facilities are actively carried out. Active development of the construction industry, in turn, increases the amount of construction waste. In order to control the amount of this waste, it is necessary to resort to the utilization of these residues or to update the recycling and its secondary use.

Keywords: construction waste, recycling, reuse, processing, recycling of garbage.

Высокая скорость нового строительства, реконструкции, благоустройства и сноса зданий и сооружений влекут за собой увеличенный объём строительного мусора. Его утилизация в России и в странах Европы

имеет стремительное развитие благодаря политике государства по отношению к отраслям.

Исходя из этого, в этой статье была поднята цель рассмотреть целесообразность данного процесса. Но прежде чем приступить к данному вопросу следует выяснить, что в себя включают и как классифицируются строительные отходы.

Строительные отходы – это утиль, образующийся в процессе строительства зданий и проведении общестроительных работ [4]. Основными категориями данных отходов можно выделить следующие:

- крупногабаритные части включают в себя элементы конструкций, образующиеся в течение строительного процесса;

- упаковочный мусор, такой как пленка, бумага и прочие упаковочные изделия;

- пыль, обломки, крошки и т.д.;

Помимо этого, так же существует классификация по материалу:

- металл;

- бетон;

- железобетон;

- стекло;

- древесина;

- элементы коммуникаций и т.д.

Если рассмотреть самый простой способ – как поступают со строительными отходами, то до настоящего времени строительные остатки, которые были получены при сносе зданий или демонтаже конструкций, производился вывоз на транспорте и ликвидация на обычных полигонах ТБО. Данный мусор ровнялся техникой, а именно экскаваторами, и служил своего рода фундаментом для складирования другого типа мусора. Данный метод утилизации был крайне невыгодным, поскольку ограниченное количество полигонов не вмещает столь большой объём отходов и изымать следующее вторичное сырье:

- металлолом в виде арматур, прокатных профилей и т.п.;

- стекольная масса;

- бетон, кирпичи и т.д.

Вторичное использование вышеуказанных материалов можно отнести к перспективному способу урегулирования проблемы с большим объёмом отходов строительства. При производстве работ по сносу сооружений такие получаемые материалы как крупный и мелкий щебень, песок, глинистые материалы, дробленый кирпич используются для дренажных систем и дешевым способом выравнивания горизонтальных, так и наклонных поверхностей. Данные материалы могут быть подвергаться

дроблению на любые необходимые фракции. Также приемлемо их применение для изготовления бетонной смеси. В странах, ограниченных добычей камня, переработка отходов для дальнейшего выравнивания дорог крайне актуальна.

Демонтажу в нередких случаях также подвергается асфальтное покрытие. В последующем оно применимо для изготовления как новых дорог, так и самого покрытия.

Отсюда можно выделить перспективность использования продуктов вторичного производства, которая заключается в нижеуказанном:

- возможность экономии на покупке новых материалов;
- уменьшение объёмов мусора;
- экологичность.

Так же нельзя не обратить внимание на утилизацию методом рециклинга мусора, которая позволяет экономить финансы на сбор, транспортировку и прочие процессы, поскольку такой строительный мусор, как бетон, битый или целый кирпич, не нуждается в транспортировке и используется по месту проведения работ. Такой метод уместен в таких случаях, когда на месте снесенного здания будет возведено новое, где будет необходим значительный объём щебня для фундамента. Теперь же вместо щебня можно использовать дроблёный кирпич и бетон, полученные при демонтаже или сносе строения. Помимо сокращения затрат на погрузку и транспорт, затраты на размещение остатков строительной деятельности на полигонах ощутимо снижаются из-за их переработки по месту.

Следует учесть тот факт, что переработка строительных остатков предотвращает рост объёма мусора что, в первую очередь, благоприятно влияет на экологическую ситуацию. В качестве примера можно привести невозможность обработки земли в местах захоронения строительных отходов [3].

Если взять ситуацию в России, то строительный утиль ежегодно занимает не одну сотню гектар площади, около 23 млн тонн вторичного материала в ожидании переработки, из которых почти 59%, составляют крупногабаритные элементы из кирпича, камня или железобетона. Скорость роста данных остатков с течением времени растёт на 21% в год, что говорит о том, что на данном этапе развития перерабатывающей индустрии предприятия не справляются с поступающей массой остатков строительства, даже на временных полигонах.

Однако в настоящий момент правительство РФ не игнорирует данную проблему и предпринимает меры по стимулированию и поддержке этой отрасли промышленности, способствуя их максимально быстрому развитию и работоспособности на полную мощь. Данные ини-

цированные действия возымели результат, так как ввозимые на свалки объёмы обломков и мусора с течением времени сокращаются в объёме [2].

В Америке и странах Европы существует налог на выброс строительных остатков. Если сравнить его сумму со стоимостью утилизации, то она окажется выше. Такие отходы гораздо дешевле подвергнуть переработке, которая обходится гораздо дешевле и выгоднее, чем покупка и транспортировка новой строительной продукции. В Швеции, Нидерландах и Дании, при текущем уровне развития индустрии, перерабатывается 89-90% всех строительных остатков, благодаря внедрению и активному использованию новых технологий, а также корректировкам и поправкам в действующем законодательстве, таких как сортировка мусора еще до транспортировки до пункта переработки.

Если взять во внимание своевременную переработку, то она позволяет сократить ежегодное накопление объема строительных остатков. Подводя итог можно сделать заключение, что утилизация строительных отходов в мире целесообразна, поскольку она позволяет бережливо относиться к природным ресурсам, а также способствует соблюдению экономии на приобретение и производство новых строительных материалов [1]. Помимо этого, утилизация способствует минимальному, а в некоторых случаях исключению, загрязнению природы от загрязнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 56222-2014. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и определения в области материалов
2. ГОСТ 30772-2001. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и определения.
3. Об отходах производства и потребления. Закон Российской Федерации № 89, 1998.
4. *Сорокин Н.Д.* Тематический словарь терминов в области обращения с отходами // «Общедоступная серия» Библиотеки «Интеграла»/ 2015. 76 с.

КОМПОСТИРОВАНИЕ, КАК ОДИН ИЗ МЕТОДОВ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

В.В. Полякова, Д.А. Бабухин, Д.С. Рудакова, О.Н. Шарапов

Научный руководитель – О.Н. Шарапов, старший преподаватель

Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова

Жизнь человека связана с появлением большого количества отходов. Резкое повышение потребления привел к образованию большого объема твердых бытовых отходов, с которыми приходится бороться. Это все несет определенную угрозу жизни человечества. Однако абсолютно безотходного производства нет. Именно поэтому следует выбрать наиболее эффективный способ утилизации отходов.

Ключевые слова: компостирование, компост, утилизация отходов, переработка, органические отходы, технологии компостирования.

COMPOSTING, AS ONE OF THE METHODS OF DISPOSAL OF SOLID WASTE.

V.V. Polyakova, D.A. Babukhin, D.S. Rudakova, O.N. Sharapov

Scientific Supervisor - O.N. Sharapov, Senior Lecturer

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

Human life is associated with the emergence of a large amount of waste. The sharp increase in consumption has led to the formation of a large volume of solid waste, which have to deal. This all poses a certain threat to the life of mankind. However, there is absolutely no waste-free production. That is why it is necessary to choose the most effective method of waste disposal.

Keywords: composting, compost, waste disposal, recycling, organic waste, composting technologies.

С каждым годом население городов растет. Если в начале XXI века процент городского населения составлял 20 %, то уже к концу 2017 года он составил 75 %.

На наш взгляд, главной проблемой урбанизации в России является увеличение скопления ТБО в городах, что влечет за собой появление новых свалок. В большинстве случаев они плохо организованны или же и

вовсе несанкционированны. Все это влечет за собой ухудшение окружающей среды, а именно загрязнение атмосферы, воды и почвы. Именно поэтому утилизация ТБО актуальна.

Отходы производства и потребления (далее - отходы) – это вещества или предметы, которые образованы в процессе производства, выполнения работ, оказания услуг или в процессе потребления, которые удаляются, предназначены для удаления или подлежат удалению [1].

Количество ТБО в расчете на одного человека увеличивается примерно на 1-4 %, а по массе – на 0,2-0,4 % в год.

Для борьбы с утилизацией ТБО применяют следующие методы: промежуточное хранение, сортировка, компостирование, термические методы, вторичная переработка, брикетирование и захоронение.

В данной статье более подробной рассмотрим один из методов утилизации ТБО – компостирование.

Компостирование отходов – преобразование органических отходов при помощи микроорганизмов в смесь, которую можно использовать для улучшения плодородия почвы. Компостирование не требует никакого дополнительного оборудования, что свидетельствует о том, что данный процесс является одним из простых методов утилизации отходов.

Компостирование – естественный процесс. Он происходит благодаря организмам (бактерии, грибы, черви, насекомые), которые находятся в отходах и земле, питаясь, веществами в материале или друг другом, они способствуют переработке отходов.

Бактерии участвуют лишь в первичном разрушении материала. В компост их не добавляют. А вот грибы и червей добавляют в компостные кучи (вторичные помощники разложения материалов). Грибы вносят в почву углекислый газ и поглощают микробов. Черви перерабатывают органические вещества, давая растениям лучше их усваивать [3].

Компостирование отходов можно производить различными способами: в компостной куче, яме, ящике или траншее. Каждый из этих методов применяется для определенных объемов отходов: для частного компостирования лучше применять ящик или компостную кучу, а для больших объемов лучше использовать ямы или траншеи. Как мне кажется лучше использовать ящик или яму, так как это выглядит более эстетично, а также внутри сохраняется влага и тепло, что благоприятно влияет на формирования компоста.

Требования к хранению отходов (методом компостирования):

- 1) место складирования должно быть затенено;
- 2) расположение ямы, кучи или траншеи должно быть не менее чем 50 см от построек;
- 3) вокруг ямы должно присутствовать место для прохода;
- 4) наличие дренажа.

Компостная куча должна складываться следующим образом: базовый слой – это основа для формирования материала. Она должна состоять из крупных бурых материалов (веток, например). Это требуется для хорошей вентиляции складированных отходов. Толщина этого слоя должна составлять от 10 до 20 см. Основной слой состоит из 2 типов материалов, как я уже писала выше, азотных и углеродистых. Данные отходы укладываются отдельно друг от друга, слоями по 10-15 см, после чего их тщательно перемешивают для более активного разложения. Главным примечанием является, то, что в основном слое материалы должны быть мелко нарезанными или поломанными, что также ускорит процесс разложения.

Перемешивание и увлажнение компостной кучи проводится до тех пор, пока компост не будет готов. Данный процесс лучше производить летом, так как более высокие температуры помогают быстрому размножению бактерий и грибов, следовательно, и компост быстрее станет готов. Перемешивание отходов следует осуществлять лопатой или вилами, так будет лучше обеспечен доступ воды.

Готовность материала можно определить по следующим показателям: цвет кучи – темный; консистенция – рассыпчатая; наличие запаха свежей земли; больше не похож на изначальные материалы.

К положительным моментам компостирования можно отнести: использование материала, как втор сырьё (удобрение почвы); безотходность производства; применения для улучшения ландшафта; использование данного материала для подкормки растений или мульчи. (Мульча – покрытие почвы вокруг растений, защищающая ее от эрозии, высушивания и солнца.)

Трудности компостирования: температура кучи может не повышаться (причинами данной проблемы могут быть: не правильные размеры кучи (она должна быть не шире 2 м, высота 1,2-1,5 м); недостаток влаги или азота (если куча новая); плохое проветривание); появление запаха (данная проблема может возникнуть из-за избытка воды или большого использования зеленых материалов); куча привлекает животных и насекомых (не добавлять отходы с маслами, мясом или молочные продукты, если уже данные материалы входят в состав кучи, следует ее закрыть) [2].

Технологии компостирования

Минимальная технология. Размеры компостной кучи составляют 4 м в высоту и 6 м в ширину. Перемешивание (переворачивание) производят раз в год. Процесс компостирования занимает 1-3 года в зависимости от климата. При данной технологии необходима большая санитарная зона.

Технология низкого уровня. Размер компостных куч составит 2 м в высоту и 3-4 м в ширину. Перемешивание куч производится чаще, чем

минимальной технологии. Первый раз – через месяц, последующие – через 10 месяцев. Сам процесс занимает 16-18 месяцев.

Технология среднего уровня. Размер кучи такой же, как и при технологии низкого уровня. Кучи переворачиваются ежедневно. Готовности компоста можно достичь за 4-6 месяцев. Минусом данной технологии является то, что капитальные и текущие затраты намного выше, чем у предыдущих технологий.

Технология высокого уровня. Данная технология аналогична предыдущей. Единственным отличием является то, что требуется специальная аэрация компостных куч. Компост готов уже через 2-10 недель [3].

Компостирование твердых бытовых отходов

Основной целью компостирования являются обеззараживание ТБО (в процессе отходы нагреваются до 60-70°C, что позволяет уничтожить возбудителей болезней) и переработка в удобрение. Положительным моментом можно считать, что при компостировании в атмосферу выделяется меньшее количество «парниковых» газов, чем при сжигании или вывозе на свалки. Основным недостатком компоста является высокое содержание в нём тяжелых металлов и других токсичных веществ.

Оптимальными условиями компостирования являются: рН: 6-8, влажность (W) 40–60 %, время образования компоста – 1-2 месяца.

Переработка ТБО производят в небольших масштабах 1-3 % от всей массы отходов. Широко данный способ применяют во Франции, Швеции, Нидерландах, Германии, Италии и Испании. Часто компостируется выделенная из ТБО органическая часть, менее загрязнённая цветными металлами, чем все отходы.

В СССР хорошо работал комбинированный (компостирование и пиролиз) завод по переработке ТБО в Ленинградской области. Завод состоял из ряда отделений: приёмного, биотермического и дробильно-сортировочного, склада готовой продукции и установки для пиролиза (не компостируемой части отходов).

Согласно технологической схеме (рис. 1) предусматривалась разгрузка мусоровозов в приемные бункера, из которых отходы подавались на ленточные конвейеры, а затем - во вращающиеся биотермические барабаны. В барабанах температура отходов повышалась до 60 °С, при помощи постоянно подаваемого воздуха. Компост представлял собой рыхлый продукт без запаха. Просеянный компост проходил магнитную сепарацию и направлялся в дробилки для измельчения минеральных составляющих, а затем транспортировался на склад готовой продукции. Выделенный металл прессовался. Отсеянная не компостируемая часть ТБО (кожа, резина, дерево, пластмасса, текстиль и т. д.) направлялась на установку пиролиза [4].



Рис. 1. Схема санитарной очистки города

К большому сожалению, в России перерабатывающая промышленность, такая как компостирование, не пользуется широким применением в связи с не налаженной системой сбора вторичного сырья, так же отсутствием мест сбора вторичных ресурсов. Самое главное еще не везде налажена система вывоза и экологическая утилизация отходов. Если же мы и дальше будем придерживаться устоявшейся системы, то экологическая проблема обострится еще больше. Именно поэтому компостирование можно считать утилизацией будущего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Российская Федерация. Законы. Об отходах производства и потребления: [Фед. закон: принят Гос. Думой 24.06.1998 N 89-ФЗ (ред. от 31.12.2017)].
2. Порожнюк Л.А. Экология: учеб.-практ. пособие / Л.А. Порожнюк, Е.В. Порожнюк. Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. С. 96-97.
3. Промышленная экология: учеб.-практ. пособие / С.В. Свергузова, Н.С. Лупандина, Т.А. Василенко, Л.Н. Ольшанская. Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. С. 59, 81.
4. Бобович Б.Б. Переработка отходов производства и потребления / Б.Б. Бобович, В.В. Девяткин, под ред. Б.Б. Бобовича. М.: Интермет Инжиниринг, 2000. 495 с.

УДК 502.3

**ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ
ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ
ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

М.Л. Кравченко, А.В. Лихачева

Научный руководитель – А.В. Лихачева, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Представлена характеристика воздействия на окружающую среду технологии получения пигментов из отработанных электролитов цинкования. Показано, что технологическая схема получения пигментов из отходов будет работоспособной в том случае, если в ней будут предусмотрены системы очистки выбросов и сточных вод.

Ключевые слова: *отработанный технологический раствор, гальваническое производство, отход, воздействие, характеристика.*

**PROBLEMS OF PROCESSING PROCESSED
TECHNOLOGICAL SOLUTIONS
OF GALVANIC PRODUCTION**

M.L. Kravchenko, A.V. Likhacheva

Scientific Supervisor – A.V. Likhacheva, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

The characteristic of environmental impact of technology for obtaining pigments from spent galvanizing electrolytes is presented. It is shown that the technological scheme for obtaining pigments from waste will work if there are systems for purifying emissions and wastewater.

Keywords: *waste technological solution, galvanic production, waste, impact, characteristics.*

В промышленной экологии одно из направлений популярное в последнее время это получение полезной продукции из отходов. Связано это с исчерпанием природных ресурсов и необходимостью, соответственно, поиска альтернативных источников сырья.

На кафедре промышленной экологии Белорусского государственного технологического университета много внимания уделяют переработке отходов, образующихся в гальваническом производстве [1-3]. Одним из наиболее успешных направлений является получение пигментов из отработанных технологических растворов гальванического производства. На основании проведенных исследований предложены технологические схемы, которые позволяют получать пигменты хорошего качества. Однако реализация подобных разработок на практике сдерживается, так как, перерабатывая отходы, мы получаем другие отходы, обезвреживание которых превращается в непростую задачу.

Отходами производства пигментов являются газовые выбросы, сточные воды, шламы от их очистки и др.

В табл. 1 представлена характеристика источников и факторов воздействия на окружающую среду технологии получения пигментов из отработанных электролитов цинкования.

Таблица 1. Характеристика воздействия на окружающую среду технологии получения пигментов из отработанных электролитов цинкования

Наименование оборудования	Фактор воздействия	Объект воздействия
Реактор с мешалкой	Шум, вибрация, выброс пыли при дозировании реагентов	Атмосферный воздух, живые организмы
Фильтр-пресс	Шум, вибрация, образование фильтрата	Атмосферный воздух, поверхностные и подземные воды, живые организмы
Реактор промывки осадка	Шум, вибрация, отведение промывных сточных вод	Атмосферный воздух, поверхностные и подземные воды, живые организмы
Сушилка	Шум, вибрация, испарение влаги, электромагнитное воздействие	Атмосферный воздух, живые организмы
Насосы	Шум, вибрация, электромагнитное воздействие	Атмосферный воздух, живые организмы

Помещения, в которых производится работа с пигментами, должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной вентиляцией, а места наибольшего пыления укрытиями с местной вытяжной вентиляцией. На производстве происходит постоянный контроль воздуха на содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны, так как отходами производства пигментированных материалов являются вентиляционные выбросы, содержащие пыль пигментов.

Наиболее значимым недостатком технологического процесса производства пигментов из отработанных электролитов цинкования является образование большого количества загрязненных технологических сточных вод, а именно образование фильтрата и промывных сточных вод, загрязненных хлоридами, фосфатами, ионами аммония, поверхностно-активными веществами и другими соединениями, входящими в состав блескообразователей.

Основной объем отходов, образующихся при производстве пигментов, составляют промывные сточные воды, которые образуются при многоступенчатой отмывке пигментов водой от растворенных солей. Также в данном технологическом процессе вода используется для промывки оборудования.

Для уменьшения общего объема сточных вод и снижения потребления свежей воды необходимо, во-первых, в самой технологии получения пигментов предусмотреть меры, направленные на снижение водопотребления, а, во-вторых, стремиться к максимально возможному использованию очищенных сточных вод в последующих циклах производства, например для промывки, охлаждения и т.д. Общие требования к качеству воды для гальванического производства, способам ее рационального использования и применению маловодных и малоотходных схем промывок установлены ГОСТ 9.314.90. «Вода для гальванического производства и схемы промывок общие требования».

Т.о. для того чтобы технологическая схема получения пигментов из отходов была работоспособной, в ней необходимо предусмотреть системы очистки выбросов от пыли пигмента и сточных вод. Также необходимо решить проблемы обезвреживания высококонцентрированного фильтрата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некоторые направления использования отходов гальванического производства / В.Н. Марцуль, О.С. Залыгина, Л.А. Шибека, А.В. Лихачева // Труды БГТУ. Сер. Химия и технология неорган. веществ. 2012. № 3. С. 70-75.
2. *Лихачева А.В.* Рациональное использование сырьевых ресурсов при нанесении гальванических покрытий / А.В. Лихачева, В.Д. Мусская // Дальневосточная весна – 2016 : материалы 14-й Межд. науч.-практ. конф. по проблемам экологии и безопасности. 2016. С. 128-130.
3. *Чепрасова В.И.* Анализ направлений обращения с отработанными растворами электролитов гальванического производства / В.И. Чепрасова, О.С. Залыгина, А.В. Лихачева // Прогрессивные технологии и процессы : сб. науч. ст. 2-й Межд. молодежной науч.-практ. конф. 2015. С. 163-166.

ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ – ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В.Д. Ленская, Г.И. Касперов

Научный руководитель – Г.И. Касперов, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Рассматриваются результаты исследований химического загрязнения водных объектов Республики Беларусь при чрезвычайных ситуациях техногенного характера.

Ключевые слова: ущерб, водный объект, перенос, сброс, загрязнение.

CHEMICAL POLLUTION OF WATER BODIES POSES THREATS TO ENVIRONMENT

V.D. Lenskaj, G.I. Kasperov

Scientific Supervisor - G.I. Kasperov, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Belarusian State Technological University

The results of investigation of water bodies' chemical pollution caused by man-made disasters in the Republic of Belarus are presented.

Keywords: damage, water body, (pollutants) transfer, discharge, pollution

Вопросам охраны окружающей среды и решению экологической проблемы природопользования в Республике Беларусь уделяется огромное значение. Анализ литературных, научных и других источников показал, что на территории Беларуси ежегодно регистрируется до 10 аварийных ситуаций сопровождающихся химическим загрязнением водных объектов. При этом установлено, что масштабы, в особенности при авариях вблизи водных объектов, имеют большие площади распространения. Опубликованные Минприроды Республики Беларусь данные свидетельствуют о том, что поверхностные воды страны испытывают значительную химическую нагрузку. Наибольшее количество недостаточно очищенных сточных вод, содержащих различные химические компоненты и соединения, поступает в реки бассейна Днепра. Среди рек наиболь-

шую нагрузку, связанную со сточными водами, испытывают: р. Свислочь ниже Минска, р. Неман ниже Гродно, р. Березина ниже Бобруйска, р. Днепр ниже Могилева и Речицы, р. Зап. Двина ниже Новополоцка, р. Припять ниже Мозыря, р. Ясельда ниже Березы, р. Уза ниже Гомеля. В водные объекты сбрасываются, в составе сточных вод, загрязняющие вещества в больших объемах (от 150 т нефтепродуктов до 74700 т сульфатов) [1]. Более 360 предприятий, имеют выпуски сточных вод в природные поверхностные водные объекты.

Наряду с поступлением недостаточно очищенных сточных вод существенным источником химического загрязнения поверхностных вод являются аварийные ситуации. Среди главных причин следует указать устаревшее оборудование, исчерпавшее ресурс эксплуатации; несвоевременный и некачественный ее ремонт; нарушение технологической дисциплины; небрежность обслуживающего персонала и т.д.

Анализ, имеющийся информации показал, что тенденция роста количества анализируемых аварийных ситуаций зависит от ряда факторов и условий, что исключает возможности их детального прогноза. При этом установлено, что масштабы, а в особенности при авариях вблизи водных объектов, имеют большие площади распространения, и как следствие происходит значительный удар экологии. Отмечается массовая гибель моллюсков, раков, рыбы, других водных организмов и водной растительности и т.д. Наряду со значительным материальным и экологическим ущербом следует оценивать и социальный ущерб, который включает в себя вред нанесенный здоровью населения и ухудшение условий обитания.

Наибольшее количество случаев (более 90 % от общего числа) сопровождающихся массовым выбросом загрязняющих веществ в водные объекты приходится на аварии в канализационных системах и аварии на очистных сооружениях сточных вод (рис. 1). Основными загрязняющими компонентами являются фосфор- и азотсодержащие соединения. Повышенное поступление их в водные объекты сопровождается снижением содержания растворенного в воде кислорода до критических значений (что приводит к массовой гибели рыбы) и развитием других крайне нежелательных процессов ухудшающих качество поверхностны вод.

К потенциально опасным источникам химического загрязнения водных объектов следует отнести также автомобильный и железнодорожный транспорт, который перевозит химически опасные вещества. По железным дорогам страны ежемесячно перевозится до 1500 вагонов с взрывоопасными и ядовитыми веществами. На многих предприятиях этот вид транспорта является важнейшим при внутризаводских перевозках. Используются как цистерны вместимостью 40–60 тонн, так и различные контейнеры и емкости до 0,8 м³.

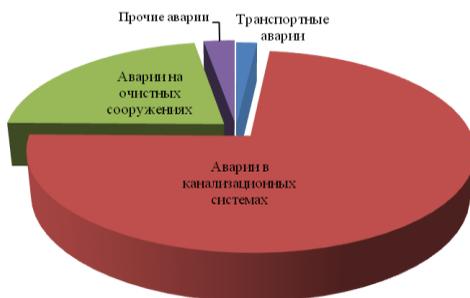


Рис. 1. Доля различных видов аварий, повлекших за собой химическое загрязнение водных объектов

Основными причинами аварий на железнодорожном транспорте являются неисправности путей, подвижного состава, средств сигнализации, централизации и блокировки, ошибки диспетчеров, невнимательность и халатность машинистов. Причинами ЧС на автомобильном транспорте являются неудовлетворительное техническое состояние дорог и техники, большое количество развязок и пересечений дорог на одном уровне, в том числе и с железными дорогами, возросшее количество автомобильного транспорта, принадлежащего физическим лицам и т.д.

Особую опасность представляют аварии при транспортировке химически опасных веществ на речном транспорте. В республике реки судоходны на протяжении 1900 км, что говорит о возможности переноса на большие расстояния химически опасных веществ, в случае возникновения аварий.

Таким образом, ежегодное повторение аварийных ситуаций сопровождающихся массовым сбросом загрязняющих веществ в водные объекты требует принятия превентивных решений для ограничения их распространения, локализации и последующей ликвидации. Решение этой задачи невозможно без комплексных, всесторонних исследований процесса переноса химических загрязнений в водных объектах. Были проведены натурные наблюдения переноса химических загрязнений в водохранилищах: Заславское, Криница, Дрозды, Комсомольское, Чижовское (табл. 1). Измерения производились на трех контрольных створах, расположенных в различных гидрологических зонах водохранилищ: в верховой, средней и приплотинной. На каждом створе было выбрано 3-5 вертикалей, на которых проводились замеры в тройной повторяемости. Кроме изучения гидрофизических характеристик в выбранных створах и вертикалях производились замеры распределения скоростей волновых и стоковых течений. Наличие измерений по створам позволило при обработке материалов наблюдений построить планы поверхностных течений.

Таблица 1. Натурные наблюдения переноса химических загрязнений в водохранилищах

Название водоема	Тип водоема	Площадь зеркала, км ²	Источник загрязнения		
			Промышленное	Сельскохозяйственное	Прочее
1. Заславское	русловое	26,86	-	+	+
2. Криница	русловое	0,96	-	+	+
3. Дрозды	русловое	2,38	-	+	+
4. Комсомольское	русловое	0,34	+	-	+
5. Чижовское	русловое	2,8	+	+	+

В результате исследований и натурных наблюдений было установлено, что мощность слоя воды, охватываемого поверхностным течением, достигает 0,5 площади сечения водохранилища, а скорость течения - 0,3-0,4см/с. Значения скоростей береговых течений в силу сложной морфологии русла реки могут изменяться по длине водохранилища и имеют наибольшие значения в условиях среднего и верхового плесов. Величины средних скоростей вдольбереговых течений по ширине изменялись в пределах 0,02 + 0,05 м/с. Полученные результаты послужат основой для разработки алгоритма переноса химических загрязнений в водотоках и водоемах при чрезвычайных ситуациях техногенного характера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водные ресурсы – основа устойчивого развития Республики Беларусь / А.Н. Апацкий, В.П. Аблажей, М.Ю. Калинин, А.П. Станкевич / Междунар. сотрудничество в решении водно-экологических проблем: материалы III Междунар. водного форума. Минск. 2006. С. 8–21.
2. *Пааль Л.Л.* Инженерные методы расчета формирования качества вод водотоков. Ч. II. Таллин, 1976. 134 с.
3. *Широков В.М.* Справочник. Водохранилища Белоруссии / В.М. Широков, В.А. Пидопличко. Минск: Университетское, 1992. 80 с.

АГРЕГАЦИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ АКТИВНОГО ИЛА ПРИ КУЛЬТИВИРОВАНИИ НА СТОЧНЫХ ВОДАХ МОЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Т.С. Хильченко, О.В. Нестер, Р.М. Маркевич

Научный руководитель – Р.М. Маркевич, канд. хим. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Рассматривается возможность формирования агрегатов активного ила в аэробных условиях на различных носителях и без них условиях, а также действие некоторых внешних факторов, способствующих агрегации активного ила.

Ключевые слова: *гранулированный активный ил, биопленка активного ила, сточные воды молочного производства.*

AGGREGATION TECHNIQUES OF ACTIVATED SLUDGE MICROORGANISM DURING CULTIVATION PROCESS ON DAIRY INDUSTRY WASTEWATER

T.S. Khilchenko, O.V. Nester, R.M. Markevich

Scientific Supervisor - R.M. Markevich, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

In the article the author(s) considers the relevance of the formation of aerobic granular sludge technology under various operational conditions thanks to laboratory-scale experiment framework. The attention is primarily focused on the effect of some external factors contributing to the aggregation of active sludge

Keywords: *aerobic granular sludge, activated sludge biofilm, dairy industry waste.*

В настоящее время метод очистки сточных вод активным илом является наиболее универсальным. Основными критериями выбора предприятиями применения биологической очистки являются низкие затраты, простота в использовании и экологичность данного метода. Вместе с тем отмечают ряд недостатков данного метода очистки, а именно: вспухание и пенообразование активного ила в аэротенках, образование большого

количества избыточной биомассы, сложность разделения очищенной воды и активного ила при отстаивании [2].

В этой связи интерес представляют возможности формирования таких агрегатов, как гранулы и биопленки активного ила. Они обладают лучшими седиментационными свойствами и более устойчивы к различным токсическим сбросам [3].

Цель исследования заключалась в формировании гранул активного ила и биопленок на носителе для очистки сточных вод молочного производства.

Объектами исследования являлись циркуляционный активный ил городских очистных сооружений, сточные воды молочного производства со значением ХПК 5200 мг/дм^3 и различные носители (керамзит, полипропилен (ПП), полиэтилен (ПЭ), кварцевый песок, кинетический песок (98 % диоксид кремния, 2 % полидиметилсилоксан)). К носителям предъявлялся ряд требований: дисперсность, обеспечивающая возможность поддержания данного носителя во взвешенном состоянии, развитая поверхность, низкая стоимость материала.

В качестве стрессовых факторов были выбраны ионы Ca^{2+} (вносились в виде соли $\text{CaCl}_2 - 400 \text{ мг/дм}^3$), 28 % раствор пероксида водорода ($\text{H}_2\text{O}_2 - 260 \text{ мкл/дм}^3$), 2н серная кислота ($\text{H}_2\text{SO}_4 - 5000 \text{ мкл/дм}^3$).

В колбы объемом 250 мл вносился активный ил городских очистных сооружений (30 мл), сточные воды молочного производства (70 мл) и соответствующие носители.

Культивирование осуществляется в отъемно-доливном режиме, на шейкере-инкубаторе при рабочей частоте 130 мин^{-1} , температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Пересев осуществляется 1 раз в 10 суток. При пересевах культуры активного ила содержимое конической колбы количественно переносят в мерный цилиндр на 100 мл, смесь отстаивалась в течение 7 мин, сливали 70 мл надсадочной жидкости, и доводили сточными водами до прежнего уровня. Также при пересевах проводились микроскопические исследования иловой смеси и фиксировались значения рН.

Инкубирование проводилось в течение 98 суток.

В ходе эксперимента в культивируемую смесь активного ила вносились различные стрессовые факторы и фиксировалась ответная реакция микроорганизмов активного ила. Так, при внесении серной кислоты в колбы, где носителем выступал кварцевый песок, на десятые сутки после внесения кислоты наблюдалось образование крупных гелеобразных агрегатов (рис. 1).

Другим стрессовым фактором являлось варьирование режимов работы шейкера-инкубатора от 130 до 70 мин^{-1} . После снижения количества оборотов шейкера-инкубатора до 70 мин^{-1} при микропировании отмечались небольшие пузырьки газа в полисахариде.



**Рис. 1. Активный ил на десятые сутки после внесения кислоты
(носитель – кварцевый песок)**

При одинаковых условиях культивирования в колбах с разными носителями наблюдался разный прирост активного ила, различные седиментационные свойства, а также отличающийся видовой состав. Так образцы, где в качестве носителя использовался кинетический и кварцевый песок, обладали лучшими седиментационными свойствами по сравнению с образцами, в которых в качестве носителя выступали гранулы ПЭ и ПП.

На 90 сутки культивирования лишь в колбе с гранулами ПЭ наблюдались гранулоподобные агрегаты активного ила (рис. 2).



**Рис. 2. Гранулы активного ила на 90 сутки инкубирования
(носитель – полиэтилен)**

Процесс формирования агрегатов активного ила протекал неравномерно, но в ходе эксперимента отмечались некоторые закономерности.

Так в течение семи суток после внесения серной кислоты наблюдалось активное выделение полисахарида, что способствовало агрегации

активного ила, при этом фиксировалась саморегуляция значений рН до нейтральных значений. Но данный метод требует дальнейшего уточнения дозы и частоты подкислений, так как частые подкисления вызывают угнетение биоценоза активного ила.

При снижении интенсивности перемешивания, уменьшается количество растворенного кислорода, что может привести к кислородному «голоданию» и тем самым способствовать синтезу полисахарида. При долгом периоде кислородного «голодания» могут происходить анаэробные процессы, с чем может быть связано образование пузырьков газа в полисахариде.

При внесении пероксида водорода и ионов кальция тенденций к агрегации не зафиксирован, однако, в колбах, где в качестве носителя использовался полиэтилен и полипропилен, после внесения перекиси водорода фиксировалось улучшение седиментационных свойств.

Относительно материалов выбранных в качестве носителя, можно отметить, что при инкубировании с периодическим внесением серной кислоты в колбах с кинетическим и кварцевым песком, наиболее активно выделялся полисахарид. На поверхности гранул полиэтилена, гранул полипропилена и керамзита видимых биообрастаний при выбранных условиях культивирования не было получено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Харькина О.В.* Проблемы эксплуатации сооружений очистки сточных вод и их решения: вспухание и пенообразование активного ила / О.В. Харькина, С.В. Харькин // Справочник эколога. 2015. № 2. С. 85-96.
2. *Максимов С.П.* Обзор методов биологической очистки сточных вод / С.П. Максимов, И.А. Алексеев // Технические науки – от теории к практике: сб. ст. по материалам ХLI междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск: Си-БАК, 2014. № 12 (37).
3. Исследование грануляции активного ила при воздействии агентов стресса в отъемно-доливном процессе аэробной биологической очистки / Н.С. Хохлачев, С.В. Калёнов, О.С. Занина, А.Е. Кузнецов // Изв. Самарского науч. центра Российской академии наук. 2012. № 5. С. 853–856.

УДК 669.1

СРАВНЕНИЕ ВАРИАНТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Д.В. Шавко, А.В. Лихачева

Научный руководитель – А.В. Лихачева, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Приведена классификация способов переработки отработанных растворов травления гальванического производства. Проведены результаты сравнительного анализа способов переработки отходов с использованием разнонаправленных критериев.

Ключевые слова: *отработанный травильный раствор, гальваническое производство, вариант, переработка, сравнение.*

COMPARISON OF OPTIONS OF PROCESSING OF SOLUTIONS OF ETCHING OF GALVANIC PRODUCTION

D.V. Shavko, A.V. Likhacheva

Scientific Supervisor – A.V. Likhacheva, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

The classification of methods for processing waste solutions of etching of galvanic production is given. The results of a comparative analysis of waste processing methods using differently directed criteria are presented.

Keywords: *spent etching solution, galvanic production, option, processing, comparison.*

Гальваническое производство относится к числу наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, которые обладают токсичными свойствами.

Металлосодержащие отходы гальванического производства, в том числе и отработанные травильные растворы можно рассматривать как вторичное сырье, так как концентрация в них полезных компонентов достаточно высока. Поэтому важно разрабатывать технологии перера-

ботки и использования отходов, обеспечивающие повторное использование ценных металлов.

Отработанные травильные растворы гальванического производства часто сбрасываются на очистные сооружения вместе с промывными сточными водами, что нарушает нормальные условия работы сооружений [1].

В настоящее время разработано несколько технологий переработки отработанных травильных растворов гальванического производства с получением из них ценных продуктов.

В работе рассмотрены наиболее перспективные направления переработки отработанных травильных растворов, представлены технологические схемы каждого процесса переработки, составлены материальные и энергетические балансы процессов.

Для выбора наиболее эффективного проекта по переработке отработанных травильных растворов гальванического производства проведем сравнение наиболее перспективных способов. К которым относятся:

- переработка отработанных травильных растворов в пигмент;
- переработка отработанных травильных растворов в сорбент;
- переработка отработанных травильных растворов в коагулянт;
- переработка отработанных травильных растворов в железный купорос;
- переработка отработанных травильных растворов в мелиорант;
- переработка отработанных травильных растворов в вяжущий материал.

Сравнение вариантов переработки отработанных травильных растворов и выбор наиболее эффективного проекта проводились на основании характеристик процесса, материального и энергетического балансов, количества образующихся отходов, данных о водопотреблении, и стоимости оборудования необходимого для осуществления процесса.

Сравнительный анализ вариантов переработки отработанных травильных растворов гальванического производства представлен в табл. 1.

Согласно приведенным данным видно, что наименьшими экономическими затратами обладает процесс переработки отработанных травильных растворов гальванического производства в железный купорос. Именно поэтому данную технологию переработки используют на ОАО «Речицкий метизный завод» и ОАО «Белорусский металлургический завод».

Наиболее выгодным по энергопотреблению является процесс переработки отработанных травильных растворов в коагулянт, а процесс переработки в пигмент является самым энергоемким.

Таблица 1. Сравнительный анализ направлений переработки отработанных травильных растворов гальванического производства (280 т/год)

Наименование продукта переработки отхода	Расход вспомогательных материалов, кг/год	Образующиеся отходы, кг/год	Потребление		Общая стоимость оборудования, USD
			воды, кг/год	энергии, кВт/год	
Пигмент	- каустический магнезит: 17161 - воздух: 10232	- фильтрат, содержащий уротропин: 290807; - промывная вода: 8421555	на промывку: 8421555	107 568	5492
Сорбент	- раствор известкового молока: 325718 - воздух: 36882	фильтрат, содержащий уротропин: 525025	приготовление известкового молока	48 730	4593
Коагулянт	- концентрат гипохлорита натрия: 62588 - соляная кислота: 67764	фильтрат, содержащий хлорид и сульфат натрия, уротропин: 308128	приготовление концентрата гипохлорита натрия: 18287	11 866	4593
Железный купорос	–	–	для охлаждения и разбавления маточного раствора	82 810	3359
Мелиорант	- торф: 55793	–	–	70 109	4417
Вязущий материал	- каустический магнезит: 22984	- хлорид магния: 33926 - маточный раствор, содержащий уротропин: 15901	–	67 527	5225

Из общего сравнения можно сделать вывод о том, что наиболее эффективным является процесс переработки отработанных травильных растворов гальванического производства в мелиорант. Данный процесс реализуется по безотходной технологии и без потребления воды, а также относится к числу менее энергоемких процессов. Однако важно помнить, что данная технология может быть реализована только при наличии в отработанных травильных растворах уротропина (источник азота). Этот факт резко ограничивает возможность использования данного направления.

Таким образом, проведенный сравнительный анализ показывает, что каждое направление переработки отработанных травильных растворов гальванического производства имеет свои достоинства и недостатки. Поэтому при выборе направления переработки отходов необходимо учитывать не только расходные и стоимостные характеристики самого способа переработки отхода, но и возможности предприятия, связанные с наличием требуемых сырьевых ресурсов и вспомогательных материалов, доступностью энергетических ресурсов, экономическими возможностями и т.д. Но при этом немаловажным является и востребованность продуктов, получаемых из отработанных травильных растворов гальванического производства. Если рассматривать последний аспект, то для Республики Беларусь наиболее значимым направлением является получение из отходов пигментов [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Очистка сточных вод гальванических цехов предприятий Республики Беларусь / В.Н. Марцуль, О.С. Залыгина, А.В. Лихачева, В.И. Романовский // Труды БГТУ. № 3. Химия и технология неорган. веществ. 2013. № 3. С. 61-66.
2. Лисинецкая М.А. Переработка отработанных травильных растворов с получением железосодержащих пигментных масс / М.А. Лисинецкая, А.В. Лихачева // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. 2014. № 2 (6). С. 46-51.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ТИАЗИНОВЫЙ КРАСИТЕЛЬ, ПЛАЗМЕННО-АДСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Г.И. Гусев, А.А. Гушин, В.И. Гриневич, Ю.М. Лысенкова

Научный руководитель – А.А. Гушин, канд. хим. наук, доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет

В работе приведены результаты исследования процессов очистки сточных вод от органического красителя – метиленового синего совмещенных плазменно-сорбционных процессах. Комбинация данных методов приводит к увеличению эффективности деструкции загрязнителя, присутствующего в воде, а также снизить концентрации промежуточных и конечных продуктов его разложения и, что позволяет исключить вторичное загрязнение окружающей среды, т.к. токсичные продукты деструкции (альдегиды, спирты, карбоновые кислоты), будут сорбироваться на поверхности адсорбента, а впоследствии, разрушаться до углекислого газа и воды.

Ключевые слова: диэлектрический барьерный разряд, адсорбция, метиленовый синий.

CLEANING WASTEWATER CONTAINING THE TYAZINE COLOR WITH A PLASMA-ADSORPTION METHOD

G.I. Gusev, A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, Yu.M. Lysenkova

Scientific Supervisor – A.A. Gushchin, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Ivanovo State University of Chemical and Technology

The paper presents the results of a study of wastewater treatment processes from an organic dye - methylene blue in combined plasma sorption processes. The combination of these methods leads to an increase in the efficiency of the destruction of the contaminant present in the water, as well as to reduce the concentrations of intermediate and final products of its decomposition and, thus, to exclude secondary pollution of the environment, toxic products of degradation (aldehydes, alcohols, carboxylic acids), will be adsorbed on the surface of the adsorbent, and subsequently, break down to carbon dioxide and water.

Keywords: dielectric barrier discharge, adsorption, methylene blue.

Одна из экологических проблем современности – загрязнение природных вод, обусловленное сбросом в них неочищенных бытовых, промышленных и ливневых сточных вод.

Традиционным методом очистки сточных вод является адсорбционный метод, к достоинствам которого, относятся высокая эффективность и возможность очистки сточных вод от многокомпонентных смесей. Также значительный интерес со стороны ученых проявляется к использованию плазмы диэлектрического барьерного разряда (ДБР) как способа защиты окружающей среды. ДБР является эффективным методом для получения активных частиц (электроны, атомарный кислород, гидроксильный радикал, озон и др.), которые приводят к деструкции различных токсичных соединений. Основным преимуществом ДБР над другими способами очистки является то, что в процессе обработки происходит разложение загрязнителя на токсичные соединения, а не его улавливание, как это происходит, например, при использовании сорбционных методов. Комбинирование методов позволит снизить количество исходного и промежуточных продуктов разложения, а также увеличит полноту минерализации загрязняющего соединения, что приведёт к снижению вторичного загрязнения окружающей среды, т.к. продукты деструкции (альдегиды, спирты, карбоновые кислоты и т.д.), будут сорбироваться на поверхности адсорбента, а впоследствии, разрушаться до углекислого газа и воды.

Целями работы являлись изучение эффективности процессов очистки сточных вод от метиленового синего методами статической адсорбции и плазменной обработки в барьерном разряде, а также в совмещенном плазменно-сорбционном методе, а также исследование кинетики процессов образования продуктов деструкции при обработке воды с различной начальной концентрацией в ДБР с введением адсорбента в разрядную зону.

Эксперимент проводился на установке, основным элементом которой служил плазмохимический реактор. В качестве плазмообразующего газа использовался кислород. Более подробное описание плазмохимического реактора приведено в работах [1-3]. Ранее в работе [4], также была изучена возможность деструкции 2,4-дихлорфенола при помощи плазмы ДБР.

В качестве сорбента использовался диатомит марки СМД сорб. Исследование процессов адсорбции красителя осуществляли в стационарных условиях при температуре 20 °С при соотношении Т:Ж - / 1:200 в лабораторном реакторе объемом 100 мл путем смешения 250 мг адсорбента с 50 мл модельного раствора красителя при постоянном перемешивании в течение 10 мин. Модельный раствор готовили добавлением в дистиллированную воду катионного красителя (метиленовый голубой) с

концентрацией 6; 15; 20; 30; 40 мг/л. После обработки пробы отбирались в виалы, которые помещались в центрифугу, после чего в полученных образцах оценивалась концентрация красителя с использованием спектрофотометрического метода при рабочей длине волны $\lambda = 663$ нм (спектрофотометр марки ПЭ-5400 УФ).

Параметры обработки модельных растворов в диэлектрическом барьерном разряде представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры обработки в ДБР

Параметр	Значение
Напряжение, (кВ)	10,6
Сила тока, (А)	0,65
Объем газа, (мл/с)	3
Время обработки, (с)	600
Масса сорбента, (мг)	250
Объем раствора, (мл)	50

Определение величины рН раствора до и после обработки в ДБР, а также при обработке в ДБР с присутствующим в системе адсорбентом проводилось при помощи рН-метра марки рН-150МИ. Концентрация диоксида углерода на выходе из реактора во всех экспериментах определялась хроматографическим методом.

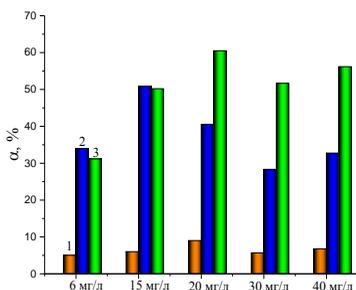


Рис. 2. Эффективность очистки метиленового синего различной концентрации:

- 1 – адсорбционная очистка;
2 – очистка в ДБР; 3 – очистка ДБР + адсорбция

Результаты исследований демонстрируют низкую величину адсорбции метиленового синего в статических условиях, что, вероятно, связано с малыми временами проведения эксперимента, которые не превышали 10 мин. В данных условиях эффективность сорбционной очистки не превышала 10 % (рис. 2).

Процесс разложения метиленового синего в диэлектрическом барьерном разряде протекает более эффективно, чем при адсорбции, и в максимуме составляет 40 %.

Таким образом, можно сделать вывод, что исследуемый краситель относится к устойчивым по отношению к окислительным процессам химическим соединениям. Совмещение плазменных и сорбционных процессов приводит к росту эффективности разложения метиленового голубого, присутствующего в воде, до 60 %.

Снижение величины рН раствора метиленового синего после обработки в ДБР свидетельствует о том, что одним из основных промежуточных продуктов деструкции являются карбоновые кислоты (КК). Присутствие в системе адсорбента позволяет увеличить величину рН раствора, что говорит об адсорбции КК на поверхность диатомита из обрабатываемого раствора. Рост концентрации диоксида углерода на выходе из

реактора при увеличении времени обработки свидетельствует о полноте протекающих окислительных процессов. Оценка баланса по углероду позволяет сделать вывод, что в конечный продукт переходит более 60 % исходного загрязнителя.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что плазмохимические процессы совместно с сорбционными процессами можно эффективно использовать для удаления персистентных органических соединений, растворенных в воде, и применять методы как в процессах водоочистки, так и при водоподготовке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Regeneration of natural sorbents contaminated with oil products in dielectric barrier discharge plasma / G.I. Gusev, A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, A.A. Osti, T.V. Izvekova, E.Yu. Kvitkova // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim Khim. Tekhnol.* 2017. Т. 60, № 6. С. 72-76.
2. *Гушин А.А.* Оценка возможности использования диэлектрического барьерного разряда для восстановления сорбентов / А.А. Гушин, В.А. Любимов, Г.И. Гусев // Наука и инновации в технических университетах: материалы Восьмого Всерос. форума студентов, аспирантов и молодых ученых. Санкт-Петербургский гос. политехн. ун-т. 2014. С. 98-99.
3. *Гушин А.А.* Восстановление активности сорбентов, содержащих нефтепродукты с использованием диэлектрического барьерного разряда / А.А. Гушин, В.А. Любимов, Г.И. Гусев // Пожарная и аварийная безопасность: материалы IX Междунар. науч.-практ. конф. 2014. С. 213-216.
4. Деструкция 2,4-дихлорфенола, растворенного в воде, в плазме диэлектрического барьерного разряда / А.А. Гушин, В. Я. Шулык, Г. И. Гусев, Т. В. Извекова // Успехи в химии и хим. технологии. 2014. № 4 (153). С.23-26.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ШИХТЫ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ

Н.Ю. Алешина, Н.С. Яманина, В. М. Макаров

Научный руководитель – Н.С. Яманина, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается получение гексаферрита бария комбинированным способом, который предусматривает сокращение времени на производство магнитных материалов, в частности гексаферрита бария. В ходе опытов были получены хорошие результаты, позволяющие судить о перспективе использования данного способа.

Ключевые слова: электрохимический метод, термический метод, гексаферрит бария, магнетит.

NEW METHOD OF CHARGE PREPARATION OF THE INITIAL COMPONENTS UPON RECEIPT OF HEXAFERRITE BARIUM

N. Yu. Aleshina, N. S. Yamanina, V. M. Makarov

Scientific Supervisor – N. S. Yamanina, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The production of barium hexaferrite is considered in a combined way, which provides for the reduction of time for the production of magnetic materials, in particular barium hexaferrite. During the experiments, good results were obtained, allowing to judge the prospect of using this method.

Keywords: electrochemical method, thermal method, barium hexaferrite, magnetite.

Магниты из феррита бария получили широкое распространение в 50-х годах XX века. По природе родственны с магнетитом, природным магнитным материалом. Но в отличие от магнетита у этих материалов петля гистерезиса гораздо шире, что свидетельствует о лучших магнитных свойствах данных материалов.

Магниты из феррита бария обладают высоким удельным электрическим сопротивлением, значительной коэрцитивной силой, отличаются стабильностью магнитных характеристик к различным воздействиям и имеют наименьшую плотность материала, что снижает вес конструкции [1].

Ферритовые магниты завоевали популярность своей низкой ценой, и вместе с тем хорошими магнитными и эксплуатационными характеристиками. Они устойчивы к размагничиванию магнитным полем и температурным воздействием. Эти магниты практически не подвержены коррозии.

В отечественной и зарубежной практике изготовления магнитов из гексаферритов наиболее широко используют обычную керамическую технологию. В качестве исходных компонентов применяют Fe_2O_3 и BaCO_3 , смесь которых прокаливают при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6–10 часов.

Свойства магнитных материалов зависят от их химического состава, способа изготовления и термической обработки. При этом намагниченность насыщения относится к группе структурно-нечувствительных магнитных свойств, и её значение мало меняется при изменении химического состава и обычно не зависит от условий изготовления и термообработки.

Совсем недавно феррит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ широко использовался только в качестве постоянных магнитов. Однако в последнее время с появлением нового способа магнитной записи с перпендикулярным намагничиванием феррит бария получает свое второе рождение и начинает использоваться в магнитных носителях записи информации высокой плотности. Особенность частичек феррита бария – лёгкость намагничивания в направлении оси с перпендикулярной плоскости кристалла, имеющего шестигранную форму. В этом случае для реализации записи с перпендикулярным намагничиванием частицы располагают параллельно плоскости носителя. Отличительной особенностью в данном случае является то, что уровень записи сигналов в диапазоне длин волн короче $1\text{ }\mu\text{m}$ возрастает и достигает мощности сигнала, который возникает при использовании металлопорошкового носителя.

Важным применением порошка гексаферрита бария стало использование его как материала для высококоэрцитивных кредитных карт, сохраняющих информацию при воздействии внешних магнитных полей.

Постоянные магниты из феррита бария нашли широкое применение в промышленности и в быту. Основное применение нашли в двигателях постоянного тока, в генераторах, в акустических системах.

Получение гексаферрита бария керамическим способом имеет ряд недостатков [2]:

1) протекают в несколько этапов в течение длительного времени (подготовка компонент, перемешивание, измельчение, прокаливание 8-10 часов);

2) требуют большое количество различных реагентов (оксид железа, карбонат бария, оксиды магния, лантана, циркония, бора);

3) процесс осуществляется при высоких температурах (1100-1200⁰С в течение 8-10 часов).

На кафедре «Охрана труда и природы» ЯГТУ было предложено получение гексаферрита бария комбинированным способом, которое проводилось в два этапа:

Первый этап связан с электрохимическим получением шихты, при значительно более равномерном распределении компонентов, содержащих ионы бария и железа. Результаты рентгенофазового анализа образца (рис. 1) показывают наличие двух фаз: карбонат бария и магнетита.

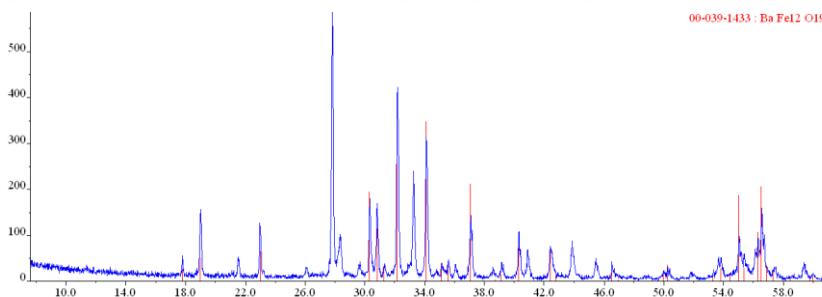


Рис. 1. Рентнограмма магнетита, полученного электрохимическим способом

Второй этап включает прокаливание шихты при температуре 1200⁰С в течение одного часа. Рентгеноструктурный анализ шихты после прокаливания, представленный на рис. 2, показывает наличие гексаферрита бария с присутствием моноферрита бария.

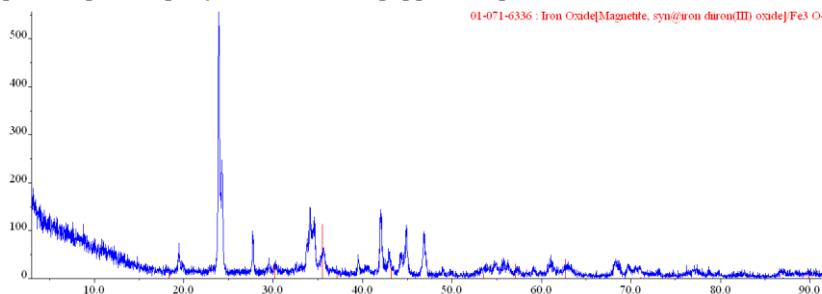


Рис. 2. Рентнограмма гексаферрита бария

Как показала практика, что получение гексаферрита бария таким комбинированным способом позволяет существенно увеличить коэрцитивную силу магнитного материала и сократить время получения вместо 6-10 часов керамического способа на 2,5 часа комбинированного способа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Структура и магнитные свойства гексагонального феррита бария // *К.В. Чернякова, В.В. Паньков, М.И. Ивановская, В.А. Ломоносов* // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2008. № 1.
2. *Якушечкина А.К.* Исследование магнитных свойств металл-замещенного гексаферрита бария: дипломная работа / МГУ им. Ломоносова. 2015.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ЛЕТУЧИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

М.В. Андрюкова, Н.Л. Маркелова

Научный руководитель - Н.Л. Маркелова, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается адсорбция паров летучих растворителей на активированном угле. В качестве сорбентов выступают пористые твердые вещества с большой удельной поверхностью.

***Ключевые слова:** адсорбция, активированный уголь, удельная поверхность, степень очистки, насыпная плотность, регенерация.*

RESEARCH ADSORPTION OF VAPOURS VOLATILE SOLVENTS ON THE ACTIVATED CARBON

M.V. Andryukova, N.L. Markelova

Scientific Supervisor – N.L. Markelova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The paper examines a research adsorption of vapors volatile solvents on the adsorbent. As sorbents are porous solids with large specific surface.

***Keywords:** adsorption, activated carbon, specific surface, cleaning efficiency, bulk weight, regeneration.*

Адсорбция – это поглощение примеси из газа твердым веществом – адсорбентом. Адсорбционный метод является одним из самых распространенных средств защиты воздушного бассейна от загрязнений.

В качестве адсорбентов применяют пористые твердые вещества с большой удельной поверхностью [1].

Адсорбция паров органических растворителей – обратимый процесс, связанный с выделением тепла. Отсюда следует, что сам процесс необходимо проводить при пониженной температуре и высоком давлении, а десорбцию (регенерацию угля) – при пониженном давлении и повышенной температуре.

Цель научной работы - определить марку активированного угля и провести исследование процесса адсорбции паров летучих растворителей.

Объект исследования – уголь активированный, используемый в фильтрующей коробке противогаса ГП-5.

На первом этапе работы были определены характеристики угля, взятого для исследования (табл. 1). Размер гранул составил 1-2 мм, насыпная плотность 600 кг/м^3 . Удельную поверхность определяли с помощью красителя метиленового голубого. Она составила $609,5 \text{ м}^2/\text{г}$ угля.

Таблица 1. Характеристика угля

Показатель	Уголь, взятый для эксперимента	Уголь марки СКТ
Размер гранул, мм	1-2	1-3,5
Насыпная плотность, г/см^3	0,6	0,38-0,6
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	609,5	600-1700

Установили, что наш уголь относится к марке СКТ, которая используется для рекуперации сероуглерода и ацетона из парообразных смесей [2, 3].

Представляло научный и практический интерес испытать данный уголь для очистки воздуха от паров летучих растворителей. В качестве паров растворителей выступали пары ацетона. Результаты эксперимента с различным расходом газовой смеси представлены на рис. 1.

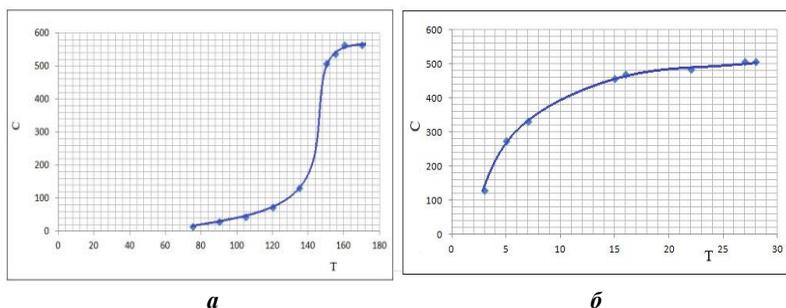


Рис. 1. Изотермы адсорбционного процесса:
а – при расходе газовой смеси $5 \text{ дм}^3/\text{ч}$;
б – при расходе газовой смеси $20 \text{ дм}^3/\text{ч}$

Как видно из изотерм, адсорбирующая способность угля очень сильно зависит от расхода газовой смеси. Чем меньше расход, тем больше время работы адсорбента до проскока.

Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты исследования адсорбции паров летучих растворителей на активированном угле

Параметры	Значение	
Сорбент	Уголь активированный	
Масса сорбента в колонке, г	6,6	
Высота слоя сорбента в колонке, см	6	
Объемный расход азота, $\text{дм}^3/\text{ч}$	5	20
Исходная концентрация ацетона в газовой смеси, $\text{г}/\text{дм}^3$	565,5	507,5
Время до появления концентрации «проскока» за слоем сорбента, мин	75	3
Время появления максимальной концентрацией, мин	160	27
Степень недоиспользования адсорбционной емкости в работающем слое, %	31,5	13,4
Объем пропущенного через сорбент газа до появления проскоковой концентрации ацетона, м^3	0,0625	0,4
Динамическая адсорбционная способность, $\text{мг}/\text{г}$	0,52	22,8
Высота работающего слоя адсорбента (рассчитано по уравнению Майклса), см	5,0	23,17
Степень очистки в начальный период, %	97,43	74,28

Степень очистки от паров ацетона в начальный период составляла более 97%. Время до появления «проскоковой» концентрации за слоем сорбента составило: для расхода газовой смеси $5 \text{ дм}^3/\text{ч}$ – 75 минут; для расхода газовой смеси $20 \text{ дм}^3/\text{ч}$ – 3 минуты. Таким образом, активированный уголь марки СКТ хорошо и продолжительно работает при низком расходе газовой смеси. Степень недоиспользованности адсорбционной емкости в рабочем слое составила в 1 случае – 31,5 %, во втором – 13,4%. Высота работающего слоя, рассчитанная по уравнению Майклса, составила в первом случае – 5 см, т.е. 83 % слоя сорбента работало на поглощение органического растворителя. Во втором случае расчетная величина работающего слоя составила 23,17 см, т.е. высоты насыпного слоя колонки было недостаточно для эффективного процесса очистки. Поэтому сорбент уже через 3 минуты перестал эффективно работать. Следовательно, чем больше расход газовой смеси, тем больший слой сорбента в колонке должен быть. Установлено, что после регенерации активированного угля, сорбент возвращает свои первоначальные свойства. Регенерацию проводили нагреванием угля до температуры $200 \text{ }^\circ\text{C}$ в токе азота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тимрот С.Д.* Очистка воздуха от парообразных и газообразных соединений : метод. указания к лаб. работам по курсу "Промыш. экология" / сост.: С.Д. Тимрот, Г.А. Ефимова; Яросл. гос. техн. ун-т. Ярославль, 2011. 27 с.
2. Уголь активный древесный дробленый. [Электронный ресурс] 2015. Режим доступа: <http://www.mtkisorbent.ru/ugol-aktivnyj-aktivirovannyj/ugli-aktivnye-na-drevesnoj-osnove/ugol-aktivnyj-bau-a-pr-va-oao-sorbent-detail>
3. Марки угля [Электронный ресурс] 2002. Режим доступа: https://books.google.ru/books?id=aSZDCwAAQBAJ&pg=PA100&lpg=PA100&dq=%D1%83%D0%B3%D0%BE%D0%BB%D1%8C+%D1%81%D0%BA%D1%82+%D1%82%D0%BE%D1%80%D1%84&source=bl&ots=uqsjB67ofM&sig=kOvJ3prSwB6BvBmv_xgYocq_HvI&hl=ru&sa=X&ved=0ahUKEwjVyPWawKLYAhWGF5oKHbvgBrEQ6AEISzAG#v=onepage&q=%D1%83%D0%B3%D0%BE%D0%BB%D1%8C%20%D1%81%D0%BA%D1%82%20%D1%82%D0%BE%D1%80%D1%84&f=false

УТИЛИЗАЦИЯ И ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННОГО АКТИВНОГО ИЛА

М.В. Андрюкова, Н.Л. Маркелова

Научный руководитель - Н.Л. Маркелова, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В статье представлены различные способы утилизации отработанного активного ила, а также наиболее подробно рассмотрен самый эффективный и выгодный метод.

Ключевые слова: утилизация, отработанный активный ил, пиролиз, блок-схема.

RECYCLING AND REUSE OF WASTE ACTIVATED SILT

M.V. Andryukova, N.L. Markelova

Scientific Supervisor – N.L. Markelova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The paper presents various methods utilization of spent active silt, as well as the most detailed consideration of the most effective and profitable method .

Keywords: recycling, waste activated silt, pyrolysis, block diagram.

Биологический метод очистки сточных вод применяется для очистки бытовых и производственных сточных вод от растворенных органических и неорганических загрязнителей. Данный процесс основан на способности микроорганизмов, использовать эти вещества в качестве питания в процессе жизнедеятельности. Сообщество микроорганизмов называется активным илом. Отработанный активный ил является отходом третьего класса опасности и представляет угрозу для окружающей среды. Он содержит в своем составе нефтепродукты и тяжелые металлы, патогенные и болезнетворные микроорганизмы.

Известны следующие методы переработки отработанного активного ила:

1. *Компостирование* совместно с бытовым мусором. Компостирование является естественным процессом, при котором под воздействием бактерий, насекомых, грибов и червей происходит разложение органических отходов. С помощью такого способа из бытового мусора и осадка сточных вод получают компост, обладающий высокой агрономической ценностью. Различают два способа компостирования: с использованием, так называемых динамичных (с ворошением отходов) и статичных (без ворошения) штабелей. Компостирование проводится в условиях принудительной аэрации. Благодаря аэрированию, улучшающему условия жизнедеятельности микроорганизмов, процесс перегнивания отходов значительно ускоряется.

2. Использование отработанного активного ила в качестве *органического удобрения*. В России для применения отработанного активного ила в сельском хозяйстве требуется его соответствие 31 нормам СанПиН 2.1.753-96. Согласно этим нормам, содержание тяжелых металлов в сухом веществе должно быть следующим, мг/кг, не более: 1000 Pb, 20 As, 15 Hg, 30 Cd, 400 Ni, 1200 Cr, 2000 Mn, 4000 Zn, 1500 Cu.

3. *Получение топлива*. Авторами [1] предлагается получение формованного топлива на основе высушенной смеси измельченного твердого топлива и сгущенного отработанного активного ила следующего состава: 5-14 % воды, 13-38 % отработанного активного ила, 48-84 % измельченного твердого топлива. Формуют смесь при давлении 0,1-25 МПа и сушат формовки при 50-180 °С в течение 1,5-0,4 ч или при температуре окружающей среды 5-30 ч. Формованное топливо обладает высокой механической прочностью, позволяющей снизить затраты на его хранение, погрузку, разгрузку и транспорт.

4. *Получение активированного угля*. Высушенный отработанный активный ил подкисляют и смешивают с формальдегидом. Далее проводят карбонизацию, т.е. пиролиз в печах без доступа воздуха при 700-800 °С. Для получения гранулированного угля порошкообразный материал после карбонизации смешивают со связующим, формуют гранулы, а затем активируют. Адсорбент можно получать и без введения реагентов. Отработанный активный ил, обезвоженный на центрифуге, сушат в течение 16 ч при 105 °С, затем карбонизируют 4 ч при 700 °С в инертной среде. Активацию угля проводят водяным паром при 800 °С до обгара до 30 %. Полученный уголь имеет суммарную поверхность пор 200 м²/г и объем пор 0,31 см³/г. Сорбционная емкость достигает 150 мг ХПК/г.

5. Наиболее экологичным и экономически выгодным является термический метод переработки органических отходов – пиролиз. В результате пиролиза образуются продукты, которые могут быть подвержены дальнейшему вторичному использованию. Однако в связи с наличием в составе отработанного активного ила влаги, тяжелых металлов, нефте-

продуктов и патогенных микроорганизмов, вторичное использование продуктов пиролиза, невозможно, т.к. возникает необходимость предварительной обработки и обезвреживания отработанного активного ила. В связи с этим, на основе анализа литературных источников, предлагается блок-схема утилизации отработанного активного ила (рис. 1).

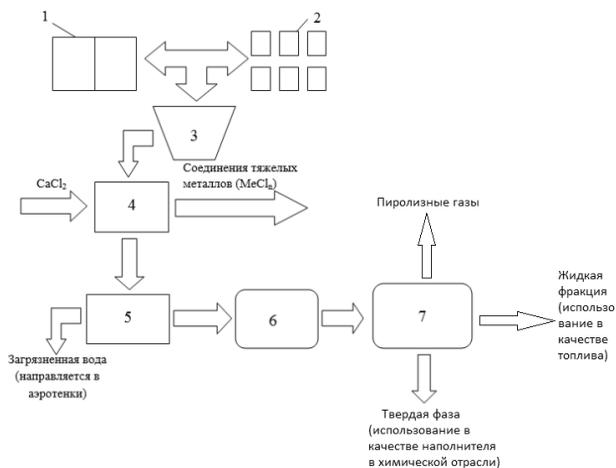


Рис. 1. Блок-схема переработки отработанного активного ила:

- 1 – иловая камера; 2 – иловые карты; 3 – бункер для усреднения состава;
 4 – камера смешения реагентов; 5 – ленточный фильтр-пресс для обезвоживания осадков; 6 – шаровая мельница; 7 – пиролизная установка

Активный ил с иловых камер (1) и иловых площадок (2) по трубопроводу поступает на станцию и с помощью шнекового транспортера подается в бункер для усреднения состава (3). Далее по транспортеру он подается в смесительную камеру (4) для детоксикации, т.е. извлечения из отработанного активного ила тяжелых металлов. Туда же подается раствор хлорной извести в соотношении 1:100 (CaCl_2). Камера представляет собой емкость, внутри которой с помощью лопастной мешалки смешивается отработанный активный ил и хлорная известь. В результате большая часть ионов тяжелых металлов переходит в малорастворимые и нерастворимые соединения и удаляется. Выделенный осадок нерастворимых тяжелых металлов целесообразно направлять на переработку специализированным организациям, где после дополнительной обработки его используют в качестве пигментов-наполнителей для краски. Далее очищенный от тяжелых металлов осадок поступает в ленточный фильтр-пресс для обезвоживания (5). В результате остаточная вода направляется в аэротенки. А обезвоженный осадок подается в шаровую мельницу (6) для

механического измельчения. После чего измельченный осадок поступает в пиролизную установку (7). В установке осадок загружается в реторту, которая помещается в печь. Там он подвергается термическому разложению при температура 500°C. В процессе пиролиза происходит разложение нефтепродуктов, содержащихся в отработанном активном иле, а также уничтожение патогенных микроорганизмов. В результате образуется парогазовая смесь, которая выводится по трубопроводу и твердая фракция, которую извлекают из установки. Парогазовая смесь охлаждается, пары конденсируются, и полученная жидкость отделяется от неконденсирующихся газов. Газы направляются в сепараторы для полной очистки. На старте в качестве топлива для пиролизной установки используется природный газ. В дальнейшем очищенный пиролизный газ можно использовать для производства электроэнергии. Жидкая фракция накапливается в сборнике жидкого продукта и используется в качестве топлива для оборудования. Полученная твердая фракция может быть использована в химической отрасли в качестве наполнителя [2].

Таким образом, предлагаемое техническое решение проблемы утилизации избыточного отработанного активного ила позволяет:

– ликвидировать источник негативного воздействия на окружающую среду – иловые площадки;

– получить продукцию, используемую в разных отраслях в качестве вторичного сырья или альтернативного источника энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Солодкова А.Б.* «Обезвреживание отработанного активного ила с получением материалов для решения экологических проблем химических и нефтехимических предприятий»: дис. ... д-ра техн. наук / Энгельс. технол. ин-т (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский гос. техн. ун-т им. Гагарина Ю.А.», 2014, 160с.
2. *Ошаева О.В.* Технология обезвреживания отработанного активного ила биологических очистных сооружений нефтеперерабатывающих заводов / О.В. Ошаева, С.В. Измайлова // Молодежный науч. форум: Естественные и медицинские науки: электрон. сб. ст. по материалам XLIII междунар. студ. науч.-практ. конф. № 3(42), 2015.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТЕШЛАМА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ПЕСКА

М.Ч. Базаров, С.Д. Тимрот

Научный руководитель - С.Д. Тимрот, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В данной работе изучается опустынивание и методы борьбы с ним при использовании нефтешлама.

***Ключевые слова:** опустынивание, методы борьбы, нефтешлам, битумная паста.*

USE OF OIL SLUDGE WITH A HIGH CONTENT OF MINERAL COMPONENTS IN STRENGTHENING SAND

M.C. Bazarov, S.D. Timrot

Scientific Supervisor - S.D. Timrot, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

In this paper, desertification and methods of combating it are studied using oil sludge.

***Keywords:** desertification, methods of struggle, oil sludge, bitumen paste.*

Развитие цивилизации почти всегда сопровождается возникновением проблем, которые впоследствии оказывают влияние на всё человечество в целом. В середине прошлого века ООН предоставила данные о том, что за последние 100 лет количество земель, пригодных для обработки, сократилось на 25 %. Движение барханов (скоплений песка) может приводить к засыпанию дорог, полей, пастбищ, огородов, небольших населённых пунктов.

Закрепление песка с целью прекращения ветровой эрозии и подвижности, создания более благоприятных условий для лесоразведения является актуальной задачей. Причиной передвижения песков является ветер (барханы). Обычно скорость ветра не превышает 4 м/с. Однако в

некоторых районах, а именно в межгорных проходах скорость ветра часто достигает 15-20 м/с.

Для закрепления песка используются биологические, механические и химические способы.

Биологические способы закрепления песков заключаются в высаживании растений, таких как джужгун, черкез, песчаная акация, которые создают заслон песку. Выбор растений определяется климатическими условиями района. Механическая защита состоит в посеве пескоукрепительных трав, посадкой (черенками, сеянцами) деревьев или кустарников.

Химические препараты применяют вместе с механическими, с биологическими и индивидуально для экстренного закрепления подвижных песков. Химические вещества используют обычно в сочетании с посадкой кустарников и посевом трав.

На кафедре охраны труда и природы разработан метод получения битумных паст на основе нефтешлама и битума. Нефтешлам, который является эмульгатором, получается в виде отхода на ОАО «СЛАВ-НЕФТЬ-ЯНОС» с установки ФЛОТТВЕГ. Нами был предложен метод укреплению песка с помощью битумной пасты.

Первоначально использовалась битумная паста следующего состава: 24 % битума, 24% нефтешлама, 52%. Состав нефтешлама приведен в табл. 1.

Таблица 1. Результаты физико-химического анализа нефтяного шлама «Флотвег»

Наименование показателя	Значение показателя
Доля минеральных компонентов, %	33
Содержание воды, %	33,9
Массовая доля органических веществ в шламе, %	33,1
Кислотное число	0
Плотность, кг/м ³	1,179

При долгом хранении при низких температурах состав нефтешлама изменился. Состав шлама после хранения приведен в табл. 2.

Таблица 2. Результаты физико-химического анализа нефтяного шлама «Флотвег»

Наименование показателя	Значение показателя
Доля минеральных компонентов, %	23,22
Содержание воды, %	26
Массовая доля органических веществ в нефтешламе, %	50,78
Кислотное число	0
Плотность, кг/м ³	0,907
Содержание железа, %	1,8576

Для такого состава нефтешлама оптимальный состав оказался следующим: 16 % битума, 24 % нефтешлама и 60 % воды.

Использование в качестве эмульгатора отхода позволит получить недорогую битумную пасту и уменьшить ветровую эрозию.

На следующем этапе для подбора модели пустыни нами было проведено исследование зернового состава песка. Данные указаны в табл. 3.

Таблица 3. Зерновой состав песка

Размер сит, мм	Масса, г	Массовая доля, %	Полные проходы, %
2,5	60	10,5	10,5
1,25	34	5,9	16,4
0,63	89	15,5	31,9
0,315	211	36,8	67,7
0,14	159	27,75	95,45
<0.14	20	3,5	98,95

По зерновому составу был подобран песок, подобный Каракумскому.

Были исследованы адгезионные свойства полученной битумной пасты, так как от них зависит сцепление битума с минеральными материалами. В ходе анализа вяжущие свойства были оценены на 4 балла.

В работе была разработана методика испытания песка на подвижность под действием ветра. На образец песка, выступающего в роли модели пустынного песка, на определённую площадь было нанесено некоторое количество битумной пасты. В качестве источника ветра была использована газодувка. В ходе эксперимента было достигнуто максимальное значение скорости воздуха 25 м/с, при этом песок был надёжно скреплён битумной плёнкой, на которую воздушный поток не оказал воздействия. Это является доказательством хороших вяжущих свойств полученной битумной пасты, которая может быть использована для закрепления песка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Заборовский Е.П.* Лесные культуры и мелиорация / Е.П. Заборовский, С.С. Лисин, С.С. Соболев. 2-е изд., переработ. М.: Лесная пром-сть, 1972. 311 с.
2. *Справочник агролесомелиоратора / Г.Я. Маттис, Е.С. Павловский, А.Ф. Калашников [и др.].* М.: Лесная пром-сть, 1984. 248 с.

**ПОИСК МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ
ПРУДОВ–НАКОПИТЕЛЕЙ НПЗ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Ю.О. Бакулина, А.Ю. Тончавина, С.Д. Тимрот

Научный руководитель – С.Д. Тимрот, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Объектом исследования являются пруды–накопители кислого гудрона НПЗ им. Менделеева. Осуществлен подбор наиболее подходящего метода очистки данных вод – реагентный. Разработана принципиальная технологическая схема процесса очистки воды. Определена степень очистки воды, которая содержится в прудах - накопителях.

Ключевые слова: пруды-накопители, нефтепродукты, сульфат-ионы, коагулянт, флокулянт, физико-химические свойства воды, эффективность очистки.

**SEARCHING OF METHODS OF CLEANING OF WATER
OF PONDS–RESERVOIRS OIL REFINERY NAMED
OF D.I. MENDELEYEV**

J.O. Bakulina, A.J. Tonchavina, S.D. Timrot

Scientific Supervisor – S.D. Timrot, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The object of research are ponds–reservoirs of sour tar refinery of the named after Mendeleev was investigated. The most suitable method of water purification was chosen – reagent method. The principle technological scheme of water purification process has been developed. The degree of purification of water, which is contained in ponds-reservoirs of sour tar, is determined.

Keywords: ponds – reservoirs, oil products, sulfate ions, coagulum, flocculant, physical and chemical properties of water, effectiveness of cleaning.

В современном мире промышленность интенсивно развивается и вместе с этим увеличивается количество образующихся отходов. Для решения данной проблемы необходимо разработать различные методы их переработки. Основными задачами человека являются: охрана окружающей среды от вредных выбросов и экономия природных ресурсов.

Основными отраслями промышленности, которые наносят наибольший ущерб окружающей среде (ОС), являются: нефтехимическая, нефтеперерабатывающая и химическая. В нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности одним из основных отходов являются кислые гудроны, образующиеся в процессах сернокислотной очистки нефтепродуктов, при производстве сульфонатных присадок, и флотореагентов.

Кислые гудроны представляют собой смолообразные высоковязкие массы различной степени подвижности, содержащие в основном серную кислоту, воду и разнообразные органические вещества. Органическая часть кислых гудронов включает различные сернистые соединения, смолы, твердые асфальтообразные вещества другие компоненты, что позволяет перерабатывать их в битумы, широко используемые в качестве дорожно-строительных материалов [1].

Такой вид отхода как кислый гудрон накапливается в специальных прудах – накопителях. Эти пруды представляют большую опасность для ОС. Они приводят к закислению почв, загрязнению водоемов и воздушных бассейнов. Кислый гудрон как отход стал образовываться в первые годы работы НПЗ им. Д.И. Менделеева. В настоящее время на территории предприятия имеются накопители жидких промышленных отходов - кислогудронные пруды, их суммарная площадь составляет около 17 га.

Проблема очистки воды с прудов – накопителей кислого гудрона является актуальной в настоящее время. В ходе научно-исследовательской работы, были определены основные физико-химические свойства проб воды с кислогудронных прудов. На основании полученных данных, выбран наиболее подходящий метод очистки – реагентный. Он заключается в добавлении к очищаемой воде флокулянта и коагулянта, которые способствуют протеканию процесса очистки. В качестве реагентов использовали: раствор коагулянта «Аква-Аурат 30» с массовой долей 7 %, раствор флокулянта «SUPERFLOCA-100» с массовой долей 0,25 % и раствор стабилизатора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с массовой долей 0,05 %. Результаты, проведенных исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты исследований, полученных в лаборатории

	pH	Электропроводность, λ, мкСм	Содержание сульфатов, мг/дм ³	Содержание нефтепродуктов, мг/дм ³
До процесса очистки	2,82	2,50	216,15	2,14
После процесса очистки	6,15	0,70	89,20	0,401
Эффективность очистки воды, %	–	72,00	58,73	81,26

Как видно из полученных данных, в результате использования коагуляционно-флокуляционной композиции была получена достаточно эффективная степень очистки. По нефтепродуктам степень очистки составила 82 %, по сульфат-ионам 59 %. На НПЗ им. Менделеева применяется другая методика очистки данных вод и по заводским данным, степень очистки по нефтепродуктам составляет 15 %, а по сульфат-ионам 54 %. Сравнительный анализ лабораторных и заводских данных, показал, что реагентный метод обладает рядом преимуществ и может быть использован в производстве.

По результатам работы, была предложена принципиальная технологическая схема очистки, она представлена на рис. 1.

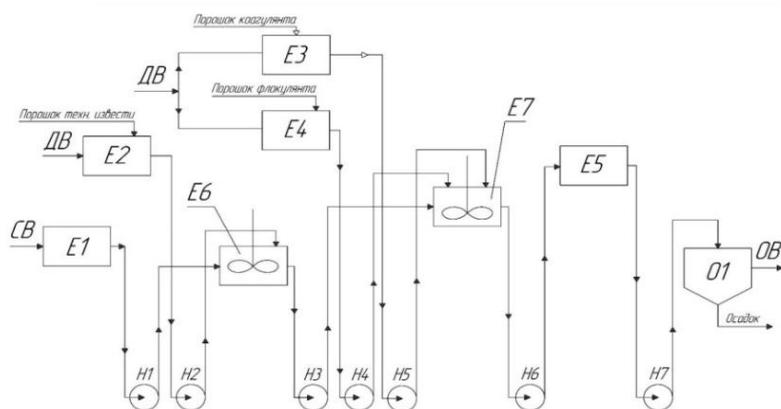


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема очистки воды с прудов-накопителей кислого гудрона:

E1 – емкость сбора воды с прудов-накопителей кислого гудрона; E2 – емкость раствора стабилизатора; E3 – емкость раствора коагулянта; E4 – емкость раствора флокулянта; E5 – камера хлопьеобразования; E6, E7 – емкость смешения с мешалкой; O1 – отстойник; H1–H7 – насос дозатор; СВ – сточная вода; ДВ – дистиллированная вода; ОВ – очищенная вода

Сточная вода с прудов – накопителей кислого гудрона поступает в емкость E1, затем подается насосом-дозатором H1 в емкость смешения E6, где они перемешиваются с раствором стабилизатора, подаваемого из E2. Это необходимо для доведения pH среды до нейтрального состояния. Из E6 вода поступает в смесительный бак E7, где смешивается с растворами коагулянта и флокулянта, поступающих из E3 и E4. После перемешивания, полученный раствор подается в камеру хлопьеобразования E5. Затем стоки поступают в отстойник. В результате, мы имеем очищенную

воду, которая поступает на дальнейшие стадии очистки и осадок, который отбирается с низа отстойника и отправляется на переработку.

Таким образом, применение предлагаемого метода позволит повысить эффективность очистки воды с прудов-накопителей и уменьшить негативное воздействие сточных вод на окружающую природную среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Захаров С.Л.* Очистка сточных вод нефтебаз // Экология и промышленность России. 2009. Январь. С. 35–37.
2. *Крылов И.О.* Установка доочистки сточных и ливневых вод от нефтепродуктов / И.О. Крылов, С.И. Ануфриев, В.И. Исаев // Экология и пром-сть России. 2002. Июнь. С.17-20.
3. *Минаков В.В.* Новые технологии очистки от нефтяных загрязнений / В.В. Минаков, С.М. Кривенко, Т.О. Никитина // Экология и пром-сть России. – 2002. – май С. 7-9.
4. *Субботкин Л.Д.* Национальная академия природоохранного и курортного строительства. Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ методом электрофлотокоагуляции / Л.Д. Субботкин, Н.Ю. Вербницкая // Строительство и техногенная безопасность. 2011. Вып. 38.

ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

В.О. Вишнякова, В.В. Макарьин

Научный руководитель - В.В. Макарьин, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены основные трудности и особенности существующих способов переработки отходов полиэтилентерефталата. Одним из перспективных методов рециклинга полиэтилентерефталата может служить переэтерификация последнего многоатомными спиртами.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, отходы, утилизация.

PROBLEMS AND WAYS OF PROCESSING OF WASTE PRODUCTS OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE

V.S. Vishnyakova, V.V. Makaryin

Scientific Supervisor - V.V. Makaryin, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The basic difficulties and features of existing ways of processing of waste products of polyethyleneterephthalate are considered. The one of perspective methods of recycling of polyethyleneterephthalate can serve process interesterification of the polyethylene terephthalate by multinuclear spirits.

Keywords: polyethyleneterephthalate, waste products, recycling.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) впервые получен в 1940-е годы в Великобритании и первоначально предназначался для производства волокон. Отсюда его многочисленные названия: "полиэстер", "лавсан", "дакрон" и др. Но уже в 1960-е годы начал использоваться для производства пленки, а в 1977 году компания Pepsi начала выпуск своих напитков в бутылках из ПЭТФ.

Комплекс ценных свойств полиэтилентерефталата обусловил его широкое применение во многих областях промышленности. В России полиэтилентерефталат используют главным образом для изготовления пластиковых ёмкостей и бутылок. В меньшей степени применяется для изготовления плёнки в также литьевых изделиях. В мире ситуация об-

ратная: большая часть ПЭТФ идет на производство нитей и волокон. С другой стороны, уже сейчас объемы его отходов только в России составляют сотни тысяч тонн в год. Отходы полиэтилентерефталата образуются без исключения во всех процессах переработки сырья в изделия. Большую часть отходов из полиэтилентерефталата составляют изделия, выбывшие из употребления. К ним относятся товары ширпотреба, упаковка, емкости для жидкостей, композиционные материалы и т.п. Полиэтилентерефталат в природных условиях достаточно инертный материал. Изделия из ПЭТФ не содержат вредных компонентов, которые могли бы заражать подземные воды, однако их разложение происходит крайне медленно, поэтому целесообразно организовать рециклинг ПЭТФ.

Одна из проблем переработки вторичного ПЭТФ заключается в организации сбора и подготовки отходов к переработке.

Производственные отходы в компактных источниках практически не содержат поверхностные загрязнения и являются однородными по составу продуктом. В тоже время, основная масса бытовых отходов требует очистки от загрязнений. Заготовка отходов полиэтилентерефталата в компактных источниках образования не представляет особых трудностей и осуществляется в объеме до 86 % от их образования.

Сбор выбывших из употребления изделий и упаковки может производиться через приемные пункты вторичного сырья, а также и путем раздельного сбора в местах образования. Выделение отходов ПЭТФ из бытового мусора сложно и экономически неэффективно при существующих системах санитарной очистки городов и населенных пунктов.

Заготовка вторичного полиэтилентерефталата (в основном бутылок из-под напитков) через сети приемных пунктов экономически малоэффективна, а также низкая заготовительная стоимость бутылки, не стимулирующая население к сдаче вторичного сырья [1].

Наиболее эффективен раздельный сбор выбывших из употребления изделий полиэтилентерефталата. Этот метод получил широкое распространение за рубежом и начинает развиваться в России. В некоторых городах есть удачный опыт раздельного сбора бытовых отходов, где сортировкой ПЭТ бутылок занимаются дворники по договору с заготовителями. Такой способ заготовки, видимо, наиболее перспективен в российских условиях, т.к. обеспечивает достаточную чистоту собранного материала (с бутылок снимаются крышки, кольца и этикетка).

Во многих странах ПЭТФ компостируется, как и другие полимерные отходы, но, учитывая, что на разложение пластика требуется более 80 лет, площади земельных угодий, отчуждаемых для их складирования, стремительно растут. Сжигание отходов не требует таких площадей, однако выбросы в атмосферу и захоронение золы не менее опасны с экологической точки зрения.

В России сортировку ПЭТ бутылок проводят в приемных пунктах и на мусоросортировочных заводах, а также на свалках, привлекая для этой работы труд бомжей. Как показывает опыт работы мусоросортировочных заводов, оператор из общего потока поступающего мусора может только отсортировать ПЭТ бутылки. Снимать крышки, кольца и этикетки оператор на сортировочном конвейере не в состоянии.

Бутылки с крышками создают дополнительные проблемы, т.к. плохо сжимаются. Крышки приходится снимать или протыкать бутылки острым прутком, что снижает производительность и требует дополнительные рабочие места.

Для обеспечения сминаемости бутылок предлагается оснащать автоматические пакетировочные прессы специальными перфораторами. Такие перфораторы автоматически прокалывают поступающие ПЭТ бутылки перед их пакетированием [2].

Рассматривая подробнее варианты утилизации и рециклинга ПЭТФ, можно выделить следующие методы:

Захоронение. Самый бесперспективный вариант, поскольку ценное полимерное сырье закапывается, а огромные территории становятся непригодными для сельскохозяйственных нужд.

Грануляция. Для переработки ПЭТ-отходов используют дробилки, мельницы, грануляторы. Под механическим и тепловым воздействием отходы переходят в смолоподобное состояние. Вторичный полиэтилен-терефталат может быть использован в качестве добавки для улучшения физико-механических или электромеханических характеристик другого полимера.

Агломерация. Равномерность загрузки пленочных отходов в перерабатывающее оборудование после промывки обеспечивается агломерацией. При агломерации из пленки получаются окатыши (компактные зерна) произвольной формы с достаточно высокой насыпной плотностью и хорошей сыпучестью.

Сжигание. Теплотворная способность 2 т пластиковых отходов упаковки эквивалентна теплотворной способности 1 т нефти (теплотворная способность ПЭТ - 22700 кДж/кг). В некоторых странах работают небольшие ТЭЦ по сжиганию бытовых отходов, в состав которых входит до 50% отходов полимерной упаковки. Недостатки: использование значительное количество кислорода и сложность очистки.

Пиролиз – термическое разложение органических веществ в отсутствие кислорода с целью получения полезных продуктов.

Химическая рециркуляция среды способ переработки отходов ПЭТ - деполимеризации отходов ПЭТ нейтральным гидролизом до терефталевой кислоты и этиленгликоля, снова идущих на синтез ПЭТ. Также распространен способ переработки отходов ПЭТ – получение сравнительно

недорогой ненасыщенной полиэфирной смолы. Для этого отходы ПЭТ подвергаются гликолизу и поликонденсации с добавлением ненасыщенных многоосновных кислот или их ангидридов с целью получения ненасыщенной полиэфирной смолы.

С нашей точки зрения одним из перспективных методов переработки вторичного ПТЭФ является переэтерификация последнего многоатомными спиртами (в частности глицерином) с получением полимеров с различной вязкостью в зависимости от условий проведения реакции [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бобович Б.Б.* Переработка отходов производства и потребления: справоч. пособие / Б.Б. Бобович, В.В. Девяткин; под ред. д.т.н., проф. Б.Б. Бобовича. М.: «СП Интермет Инжиниринг», 2000. 96 с.
2. Полиэтилентерефталат: новые направления рециклинга / А.Ю. Беданов, Б.З. Бештоев, М.А. Микитаев, А.К. Микитаев, В.В. Сазонов // Пластические массы. 2009, № 6. С. 18–21.
3. *Пархачева К.С.* Переэтерификация полиэтилентерефталата глицерином / К.С. Пархачева, В.В. Макарьин, В.Б. Доброхотов // Тез. докл. 68 Всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учеб. заведений с междунар. участием. 22 апреля 2015 г. Ярославль Ч.1. ЯГТУ, 2015. С. 410.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ СТОКОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Э.В. Галикова, О.П. Филиппова

Научный руководитель – О.П. Филиппова, д-р техн. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается причина возникновения кислых стоков и их опасность, расслоение кислородных прудов при длительном хранении. Предлагается метод нейтрализации электрохимическим способом.

Ключевые слова: *нейтрализация, кислые стоки, кислые гидроны, кислородные пруды, электрохимический способ.*

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF NEUTRALIZATION OF ACID STRAWS BY ELECTROCHEMICAL METHOD

E.V. Galikova, O.P. Filippova

Scientific Supervisor – O.P. Filippova, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The reason for the occurrence of acidic effluents and their danger, stratification of acidic ponds during prolonged storage is considered. A method of neutralization by an electrochemical method is proposed.

Keywords: *neutralization, acid waste, acid tar, acidic ponds, electrochemical method.*

Производственные сточные воды многих предприятий с повышенным содержанием кислот нельзя спускать в канализационную сеть, на очистные станции и в водоемы без предварительного доведения концентрации этих загрязнений до допустимых значений. К таким производственным сточным водам относятся воды химических, машиностроительных, металлургических и нефтеперерабатывающих заводов и особенно тех заводов, где имеются гальванические и термические цехи.

На предприятиях нефтеперерабатывающих заводов кислые стоки образуются при очистке нефтепродуктов, аппаратов и резервуаров концентрированной серной кислотой

Ярославский нефтеперерабатывающий завод им. Д.И. Менделеева является типичным предприятием, ранее использующим серную кислоту для очистки смазочных масел, и владельцем прудов–накопителей кислого гудрона – отхода, применяемой подобной технологии.

В 1987г. завод приступил к переработке кислого гудрона на «верхних» кислугудронных прудах. Переработка донного кислого гудрона производилась на немецкой установке «БОМАГ». В 1991г. в ФРГ была закуплена установка «КАРИ», предназначенная для нейтрализации и частичной очистки кислых вод - верхнего слоя кислугудронных прудов (рис. 1).



Рис. 1. Кислогудронные пруды

После нейтрализации и частичной очистки стоки с установки «КАРИ» проходят очистку на очистных сооружениях завода.

Нейтрализованная вода, то есть вода, которая содержит целый ряд вредных загрязняющих веществ, сброс которых в водоем без дополнительной очистки недопустим. Поэтому для дополнительной очистки вода после установки «КАРИ» поступает на очистные сооружения завода.

Таким образом, ликвидация отхода кислого гудрона из прудов-накопителей одновременно производилась по двум технологическим линиям, включающим очистку кислых сточных вод на установке «КАРИ» (после нейтрализации и частичной очистки стоки с установки «КАРИ» проходят дополнительную очистку на очистных сооружениях завода) и нейтрализацию донного кислого гудрона из прудов негашеной известью на установке «БОМАГ» и засыпка им освобожденных карт кислугудронных прудов.

Кислые гудроны - один из основных отходов нефтеперерабатывающей промышленности. Представляют собой высокотоксичные вязкие

смолоподобные массы, которые содержат тяжелые углеводороды, серную кислоту и воду.

Кислые гудроны относятся ко II классу опасности и подлежат накоплению в специальных прудах, вблизи крупных нефтеперерабатывающих заводов. Но кислугудронные пруды рассчитаны только на временное хранение опасных отходов, которое затянулось на десятки лет. Дальнейшее их существование чревато экологической катастрофой, поэтому в последние годы во всем мире ведется активный поиск эффективных решений по обезвреживанию кислых гудронов и восстановлению нарушенных земель.

При длительном хранении кислого гудрона в прудах – накопителях происходит расслоение. На дно пруда оседает тяжелый кислый гудрон, имеющий в своем составе серную кислоту и тяжелые нефтяные остатки. В верхнем слое находятся нефтепродукты, плотностью меньше единицы. Средний слой состоит из воды, сульфокислот и карбоновых кислот (рис. 2).

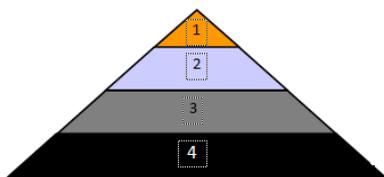


Рис. 2. Разрез кислугудронного пруда–накопителя

1. Слой, содержащий масло после очистки (0,3 м);

2. Диффузионный слой (0,3-0,35 м);

3. Водный слой, содержащий разбавленную серную кислоту, сульфокислоты и эмульсию нефтепродуктов в воде (0,5 м);

4. Кислый гудрон с высоким содержанием сераорганических соединений, с повышенной плотностью (тяжелее воды, до 3,5 м).

Водный слой, загрязнённый сульфокислотами, нефтепродуктами, не позволяет извлечь основное количество углеводородов, находящихся в нижнем слое. Откачать водный слой и сбросить его в водоём не представляется возможным в связи с высоким содержанием загрязняющих веществ, особенно поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержание которых доходит до 6000 мг/дм^3 .

Существует несколько способов нейтрализации производственных сточных вод:

а) непосредственное смешение кислых стоков со щелочными перед спуском их в канализационные сети;

б) использование активной щелочности городских сточных вод или водоема;

в) добавление реагента в пропорциях, необходимых для нейтрализации;

г) фильтрация загрязненных вод через нейтрализующие материалы.

д) окисление кислых стоков. Этот метод используют в том случае, когда другими методами очистки, в том числе и биохимическим, не удастся разрушить или удалить вредные вещества, содержащиеся в производственных сточных водах.

Анализ литературных данных показывает, что очистка промышленных сточных вод с такой высокой концентрацией ПАВ весьма проблематична.

Предлагается процесс очистки кислых стоков проводить электрохимическим способом, с использованием переменного тока. Так, при подаче на электроды напряжения в 50-70 В ток, возникающий в системе, составит 12-45 А, при этом расстояние между электродами можно регулировать от 5 до 15 см, температура процесса 70-98 °С.

Сточная вода с повышенной кислотностью образуется на многих предприятиях в ходе различных технологических процессов. Данную воду нельзя очищать на очистных сооружениях или сбрасывать в водоемы без предварительного доведения кислотности до нейтральных значений.

На сегодняшний день существуют различные способы обезвреживания кислых сточных вод, но все приведенные методы имеют свои плюсы и минусы. Поэтому прежде чем выбирать метод обезвреживания кислотных стоков необходимо оценивать количество образующихся стоков, применимость того или иного способа и экономическую выгоду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2283815 С1 РФ, МПК C02F 1/66. Способ нейтрализации сточных вод, содержащих серную кислоту / Л.Б. Сватовская, Л.Л. Масленникова.
3. *Шабалин А.Ф.* Очистка и использование сточных вод на предприятиях черной металлургии. М., 1968.

ПОЛУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ

А.А. Ежов, И.М. Задворнов, С.Д. Тимрот

Научный руководитель – С.Д. Тимрот, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются способы получения и применения адгезионной добавки для асфальтобетона.

Ключевые слова: асфальтобетон, адгезионная добавка, битум, полимерно-битумное вяжущее.

OBTAINING ADHESION ADDITIVES FOR ASPHALT-CONCRETE

A.A. Ezhov, I.M. Zadvornov, S.D. Timrot

Scientific adviser - S.D. Timrot, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Methods for the preparation and use of an adhesive additive for asphalt concrete.

Keywords: asphaltic concrete, adhesive additive, bitumen, polymer-bitumen binder.

В последние десятилетия в общественном сознании экологические проблемы занимают ведущее место. Это связано с ростом производства и с усиливающимся его воздействием на окружающую среду, что требует осмысления происходящих процессов, выработки тактики и стратегии постановки научных исследований и их практической реализации.

Повышенное содержание железа – одна из главных проблем воды. Оно не только придает воде неприятный вкус и мутно-оранжевый цвет, но и вредит здоровью. Именно поэтому очистка воды от железа становится обязательной мерой предупреждения серьезных проблем со здоровьем и техникой [1].

На установках обезжелезивания воды образуется обильное количество отходов, в том числе и своеобразный осадок темной окраски, кото-

рый в дальнейшем можно рационально утилизировать в сфере производства асфальтобетонных покрытий. Существует много способов утилизации, но все они недостаточно эффективны.

В ФГБОУ ВО «ЯГТУ» на кафедре «Охрана труда и природы» был разработан способ переработки осадка обезжелезивания в качестве активатора минеральной части, позволяющий улучшать адгезию минеральной части.

Сцепление битума с минеральными материалами зависит как от адгезионных свойств используемых битумов, так и от минералогического состава минеральных материалов. Зачастую разрушение асфальтобетона связано со слабым сцеплением битума и кислых пород. В настоящее время используются адгезионные добавки, которые теряют свои полезные свойства при длительном температурном воздействии.

Таким образом, одним из определяющих условий получения высококачественного асфальтобетона является хорошее сцепление битума с минеральным материалом, которое обеспечивается, прежде всего, хорошим смачиванием и химическим взаимодействием активных компонентов битума и минерального материала. Решение этой проблемы достигается применением адгезионных присадок, обладающих поверхностно-активными свойствами, которые способствуют усилению адсорбционных и хемосорбционных процессов на поверхности минерального материала.

При использовании адгезионных присадок уменьшается водонасыщение асфальтобетонной смеси (АБС) и увеличивается коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении. Увеличивается предел прочности при сжатии после длительного водонасыщения [2].

Нами была разработана адгезионная добавка на основе отхода обезжелезивания воды. На данный момент проводятся её испытания с целью оценки её эффективности. Для оценки качества сцепления битумного вяжущего с поверхностью щебня был использован стандартный метод. Качество сцепления оценивают визуально по степени сохранности пленки битумного вяжущего на зернах щебня после его кипячения в дистиллированной воде.

Предварительно были определены физико-химические показатели добавки:

- влажность составляет 91%
- количество железа составляет 85%

Смесь содержит двухвалентное Fe (II), трёхвалентное Fe (III) железо, оксид железа (III) Fe_2O_3 . В дальнейшем предполагается более подробное изучение химического состава активатора.

Методика анализа заключалась в следующем: Из средней пробы применяемого щебня отбирают шесть зерен размером не менее 10 мм и высушивают их в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С. Каж-

дое зерно щебня погружается в битум при температуре 130-150 °С, после чего вынимают и подвешивают на штативе для стекания лишнего битума.

После обработки каждое зерно, подвергается кипячению в воде при применении вязких битумов 30 мин. По истечении времени зерна щебня вынимают из стакана и погружают в стакан с холодной дистиллированной водой на 1-3 мин для охлаждения и закрепления оставшейся на поверхности щебня пленки битума. Остывший щебень вынимают из воды и помещают на фильтровальную бумагу. Поверхность зерен щебня осматривают и проводят оценку качества сцепления битумного вяжущего со щебнем по степени сохранности пленки вяжущего в соответствии со стандартом [3].

В ходе испытаний было опробовано два варианта обработки. В первом случае щебень обрабатывался адгезионной добавкой до сушки, а во втором случае после сушки. Полученные данные представлены на рис. 1-3.



Рис. 1. Щебень без активатора



Рис. 2. Щебень, обработанный после сушки



Рис. 3. Щебень, обработанный до сушки

Как видно из полученных данных, наилучший эффект проявляется на образце, обработанном добавкой до сушки. Его качество сцепления

составляет по стандарту 5 баллов. При обработке по второму варианту качество сцепления составило по стандарту 4 балла. Необработанный образец имеет плохое качество сцепление оценкой в 2 балла.

Данная зависимость может объясняться тем, что при нанесении добавки на горячий щебень нарушается равномерность покрытия его активатора за счет быстрого испарения воды. Таким образом следует наносить активатор на холодные минеральные материалы.

Добавка, полученная на основе осадка обезжелезивания воды, является эффективной и позволяет улучшить сцепление минеральной части с битумом. Предлагаемый способ позволит эффективно и грамотно утилизировать осадок обезжелезивания воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Очистка воды от железа. Современные системы фильтрации [Электронный ресурс] // Комсомольская правда. 31.03.2015. Режим доступа: <https://www.kp.ru/guide/ochistka-vody-ot-zheleza.html>
2. Адгезионные присадки к дорожным битумам и полимербитумным вяжущим [Электронный ресурс] // Химическая продукция для нефте- и газодобычи / ЗАО АМДОР. – Режим доступа: http://www.amdor.spb.ru/produkcija_kompanii/adgezionnye_prisadki
3. ГОСТ 12801-98. Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний. М.: Изд-во стандартов, 1998. 46 с.
4. *Макаров М.А.* Очистка воды от железа [Электронный ресурс]: / Руководитель ПТО ООО «САТ» М.А. Макаров. Электрон. текстовые дан. Санкт-Петербург. Режим доступа: <http://www.satspb.net/articles/zhelezo.php>

УДК 669.771

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАТИОНОВ АЛЮМИНИЯ В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНОЙ ВЕЛИЧИНОЙ PH

И.Е. Зыков, Е.Л. Никитина

Научный руководитель - Е.Л. Никитина, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается воздействие соединений алюминия на человека и использование алюминиевой посуды для приготовления, хранения пищи.

Ключевые слова: *алюминиевая посуда, коагуляция, остеопороз, отравляющее и засоряющее действие*

THE STUDY OF THE CONTENT OF ALUMINUMS CATIONS IN ENVIRONMENTS WITH SIZE DIFFERENT PH

I.E. Zykov, E.L. Nikitina

Scientific Supervisor - E.L. Nikitina, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Discusses the impact of aluminum compounds on humans and the use of aluminum utensils for cooking, food storage is considered

Keywords: *aluminum utensils, coagulation, osteoporosis, toxic and littering effect.*

Несмотря на то, что о вреде алюминиевой посуды говорит немало источников, подобная посуда и пищевая упаковка по-прежнему производятся в промышленных масштабах в России и СНГ, пользуется спросом среди хозяек для использования в быту, широко используется для производства качественной кухонной посуды, в сочетании с нержавеющей сталью, антипригарными покрытиями. В современной посуде не допускается контакт пищи с алюминием, зато успешно используется его способность быстро нагреваться и аккумулировать тепло [1]. Установлено, что алюминий отрицательно влияет на обмен веществ, особенно минеральный, на функцию нервной системы, воздействует на размножение и рост клеток. К важнейшим клиническим проявлениям нейротоксического дей-

ствия относят нарушения двигательной активности, судороги, снижение или потерю памяти, психопатические реакции. Избыток солей алюминия снижает задержку кальция в организме, уменьшает адсорбцию фосфора, одновременно в 10-20 раз увеличивается содержание алюминия в костях, печени, мозге и в паращитовидной железе [2]. Избыток алюминия тормозит синтез гемоглобина, вызывает флюороз зубов и специфическое повреждение костей (костный флюороз); может вызвать или усилить новообразования костей. Физическими признаками отравления алюминием могут быть ломкие кости или остеопороз, нарушение почечной функции. Особенно склонны к негативному воздействию алюминия дети и пожилые люди. У детей избыток алюминия вызывает повышенную возбудимость, нарушения моторных реакций, анемию, головные боли, заболевание почек, печени, колиты. Гиперактивность, повышенная возбудимость, агрессивность подростков, нарушения памяти и трудности в учёбе, могут быть результатом даже небольшого повышения количества ионов алюминия в организме. Алюминий также оказывает общее отравляющее и засоряющее действие на организм человека [3]. Из воды в организм человека поступает 5-8% алюминия.

В настоящее время в технологии подготовки питьевой воды используют коагулянты на основе алюминия, которые удаляют от 60-80% различных вредных примесей. Они дешевы, доступны в практике водочистки. В ходе очистки воды соединениями алюминия, содержание этого металла в питьевой воде, особенно в период паводка может увеличиваться в 2 и более раз. Однако при высоких уровнях загрязнения источника, алюминиевые коагулянты требуют больших дозировок коагулянта, что приводит к увеличению в питьевой воде содержания ионов алюминия.

Целью работы явилось исследование использования алюминиевой тары для приготовления и хранения пищи. Объектом исследования явились модельные растворы дистиллированной воды с $\text{pH}=6,7$, прокипяченной в алюминиевой кастрюле в течение 10,30,60 мин., а также раствора соды с $\text{pH}=9,33$ и уксусной кислоты с $\text{pH}=3,3$. Установлено, что с увеличением времени кипения дистиллированной воды и модельных растворов с различной величиной pH наблюдается увеличение содержания катионов алюминия. Наиболее высокое содержание катионов алюминия образуется в щелочной среде, что связано с образованием алюминатов натрия. Щелочи легко растворяют защитную оксидную пленку на поверхности алюминия, он начинает реагировать с водой, в результате чего металл растворяется с выделением водорода. При нахождении в контакте с алюминиевой посудой длительное время, вода также насыщается ионами алюминия. Интенсивность перехода ионов в раствор, говорит о том, что хранение продуктов в металлической посуде небезопасно с точки

зрения насыщения их ионами алюминия. Кислоты и щелочи, содержащиеся в продуктах, при контакте с алюминием разрушают защитную пленку, и тогда металл переходит в пищу. Установлено, что наиболее интенсивный переход катионов алюминия наблюдается в кислой и щелочной среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рейли К.* Металлы для изготовления упаковочных материалов: алюминий и олово // М:1985. с.112
2. *Шугалей И.В.* Некоторые аспекты влияния алюминия и его соединений на живые организмы / И.В. Шугалей, А.В. Гарабаджиу, М.А. Илюшин // Экологическая химия. 2012. 21(3). С. 172-186
3. *Росивал Л.* Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах / Л. Росивал, Р. Энгст, А. Соколай. М: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. 284 с.

БОРЬБА С ГОЛОЛЕДОМ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ

Р.Э. Калаев, М.А. Никитинская, Н.Л. Маркелова

Научный руководитель - Н.Л. Маркелова, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В статье рассматриваются проблема гололеда и методы борьбы с ним в России и за рубежом.

Ключевые слова: гололед, гололедица, противогололедные материалы, классификация.

THE ICING IN RUSSIA AND ABROAD

R E. Kalaev, M.A. Nikitinskaya, N.L. Markelova

Scientific Supervisor – N.L. Markelova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The article deals with the problem of ice and methods of dealing with it in Russia and abroad.

Keywords: ice, sleet, and deicing materials, classification.

В зимний период возникают неблагоприятные условия для движения транспорта из-за образования снежно-ледяной корки. На скользких дорогах увеличиваются себестоимость перевозок и количество ДТП, снижается скорость движения. Основной задачей зимнего содержания автомобильных дорог является проведение комплекса мероприятий по обеспечению непрерывного и безопасного дорожного движения на дорогах, включая их очистку от снега и борьбу с зимней скользкостью.

На рис. 1 видно, что в России минусовые температуры держатся на протяжении 5 месяцев: с ноября по март, то есть поиск наиболее эффективного противогололедного реагента является весьма актуальной задачей. Реагент должен не только быть выгоден с экономической точки зрения и отвечать всем требованиям стандарта, предъявляемого к таким материалам, но и не наносить вред окружающей среде.

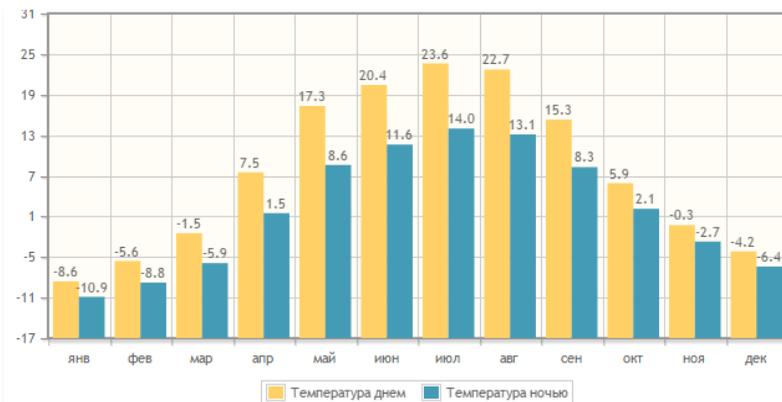


Рис. 1. Распределение температур днем и ночью [1]

Повторяемость преобладающих видов гололедно-изморозевых отложений составляет на территории Центрального региона России от 50 до 70%, вид гололедно-изморозевых отложений - гололед, мокрый снег (с преобладанием гололеда) (рис. 2).



Рис. 2. Повторяемость преобладающих видов гололедно-изморозевых отложений (масштаб 1: 30 000 000) [2]

ГОЛОЛЕД – это слой плотного льда, образовавшийся на поверхности земли, тротуарах, проезжей части улицы и на предметах (деревьях, проводах и т.д.) при намерзании переохлажденного дождя и мороси (тумана). Обычно гололед наблюдается при температуре воздуха от 0 до минус 3°C. Корка намерзшего льда может достигать нескольких сантиметров.

ГОЛОЛЕДИЦА - это тонкий слой льда на поверхности земли, образующийся после оттепели или дождя в результате похолодания, а также замерзания мокрого снега и капель дождя.

Наиболее популярный способ устранения гололеда в России - обработка поверхностей дорог химическими антигололедными реагентами. К противогололедным реагентам относятся твердые или жидкие дорожно-эксплуатационные материалы, применяемые для борьбы с зимней скользкостью на автомобильных дорогах и улицах. Классификация противогололедных материалов приведена на рисунке 3.

Реагенты снижают точку плавления льда, и за счет этого лед тает даже при температуре до -15 градусов [3, 4].



Рис. 3. Классификация противогололедных материалов

Интересно, а как решается проблема обледенения дорожного полотна за рубежом? В США каждый из 50 штатов придумывает собственные инновации в борьбе с гололедом, но повсеместно в качестве дорожной присыпки используется хлорид кальция (CaCl_2). Это не только очень распространенная пищевая добавка (зарегистрирована как E 509), но и весьма эффективное противогололедное средство. Хлорид кальция является побочным продуктом при промышленном получении пищевой соды, поэтому себестоимость его производства крайне низкая.

Альтернативный вариант распространен на Скандинавском полуострове. Если соли хлора так или иначе вступают в реакцию при соприкосновении с резиной, то некоторые метаморфические горные породы являются очень инертными к любым внешним воздействиям. Наиболее доступны и дешевы в этом плане граниты и мраморы. В Швеции, Финляндии и некоторых других странах мелкую мраморно-гранитную фракцию (размер частиц не более 3 мм) собирают в карьерах и используют для посыпания дорог. Чем гуще крошка, тем сильнее трение, и тем меньше шансов у льда остаться на дорожном полотне. По весне рассыпанную

по дорогам крошку собирает специальная техника, после чего крошка моется, чтобы следующей зимой быть использованной вновь.

В некоторых странах Европы дороги уже сами по себе обладают антигололедным эффектом: асфальт содержит специальный компонент, препятствующий возникновению гололеда и облегчающий чистку дорог. Швейцария и Австрия практикуют обработку дорог с применением фрикционных материалов – смеси песка и мелкого щебня, Германия использует магний.

Ещё в США в борьбу с зимними неудобствами вступают отходы ликероводочных заводов. Действуя в паре с солью, сладкий сироп усиливает её действие. Соль крепче прилипает к асфальту и использует весь свой потенциал.

За рубежом за последние годы широкое распространение находят материалы на ацетатной основе. Одним из представителей этой группы является СМА $\text{CaMg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6$ (торговая марка Cryotech, USA) [5]. В настоящее время СМА используется во многих странах мира при решении вопросов защиты окружающей среды и проблем, связанных с коррозией металла и шелушением цементобетона. СМА представляет собой гранулированный кальций-магниевый ацетат, распределяемый по покрытию подобно другим противогололедным материалам. Хотя СМА выглядит как соль, этот материал имеет уникальные эксплуатационные характеристики. Часто СМА используется как ингибитор коррозии, перемешиваемый с дорожной солью и количестве 20 % по массе.

На кафедре «Охрана труда и природа» проводится научная работа по поиску наиболее эффективного и экологически безопасного противогололедного реагента из отходов производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Погода в Ярославле [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://russia.pogoda360.ru/259775/avg/>
2. Гололедно-изморозевые отложения [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://geographyofrussia.com/gololedno-izmorozevye-otlozheniya/>
3. *Подольский В.П.* Экологические аспекты зимнего содержания дорог / В.П. Подольский, Т.В. Самодурова, Ю.В. Федорова; ВГАСА. Воронеж, 2000. 152 с.
4. Руководство по борьбе с зимней скользкостью на автомобильных дорогах. Введ. 2003-16-06. М., 2003. 72 с.
5. *Пунгина А.А.* Проект «Борьба с гололедом» / А.А. Пунгина, О.М. Егорова. г. Шебекино Белгородской области – 2015г, 15с.

ОЧИСТКА ЗАПЫЛЕННЫХ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ

А.И. Карлин, Р.Э. Калаев, К.М. Муратова

Научный руководитель – К.М. Муратова, ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

Показана актуальность защиты атмосферы от трудноуловимого промышленного выброса - мелкодисперсной пыли (PM). Спомощью приведенных результатов с использованием разных видов пыли исследован процесс очистки запыленного воздуха в циклоне как самом распространенным пылеуловителе в промышленности.

Ключевые слова: пыль, очистка воздуха, циклон.

CLEANING GAS FLOWS

A.I. Karlin, R.E. Kalaev, K.M. Muratova

Scientific Supervisor - K.M. Muratova, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

The relevance of protecting the atmosphere from a subtle industrial release - fine dust (PM) - is shown. Using the above results using different types of dust, the process of cleaning the dusty air in the cyclone as the most common dust collector in the industry has been studied.

Keywords: dust, air cleaning, cyclone.

В связи с тем, что многие производственные процессы связаны с выделением пыли, запыленность воздуха является одной из самых распространенных проблем современности и важнейшей экологической проблемой городской среды. Основными путями поступления промышленной пыли в атмосферу являются отрасли горнодобывающей, горноперерабатывающей, машиностроительной, металлургической, нефтяной и газовой промышленности, а также предприятия ТЭЦ (неполное сгорание твердого топлива) и выбросы автомобильного транспорта. В большинстве случаев защита атмосферного воздуха сводится к очистке газов перед их выбросом в атмосферу с использованием пылеочистных устройств.

Пыль представляет собой дисперсную систему с газообразной дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой, состоящей из частиц микро- и макроскопического размеров, обладающих свойством нахо-

даться во взвешенном состоянии более или менее продолжительное время. Согласно данным [1], в 2016 году в Ярославской области от стационарных источников загрязнения атмосферы образовалось 15 тыс. т твердых взвешенных частиц, из которых 2,2 тыс. т выброшены без очистных сооружений, причем, как убедительно показано в работе [2], наибольший вред представляет именно мелкодисперсная пыль, т.е. частицы размером частиц менее 10 (PM_{10}) и менее 2,5 мкм ($PM_{2,5}$). В ней представлен подробный обзор о проведенных во многих странах мира исследованиях, посвященных воздействию тонкодисперсной пыли на организм человека, результаты которых указывают на наличие связи между хронической экспозицией $PM_{2,5}$ и показателями смертности от сердечнососудистых заболеваний и рака легких, при этом эта связь наблюдается при любой концентрации PM . Причем установлено, что снижение уровней загрязнения воздуха взвешенными частицами в результате непрерывного внедрения высокоэффективных пылеулавливающих аппаратов для улавливания мелкодисперсных взвешенных частиц положительно сказывается на здоровье населения в обследуемых районах [3]. В связи с вышесказанным представляет определенный интерес рассмотрение различных методов пылеочистки, применяемых для охраны воздушного бассейна от газопылевых промышленных выбросов.

В настоящее время в промышленности для защиты атмосферы от пылевого загрязнения используют разного рода фильтры (например, рукавные фильтры и электрофильтры), а также аппараты «мокрой» и в некоторых случаях «сухой» очистки. В промышленной практике на первой ступени очистки запыленных промышленных потоков чаще всего используются сухие пылеуловители, так как они просты в эксплуатации, являются экономически целесообразнее и не создают проблем очистки шлама в отличие от «мокрых» пылеуловителей. Ярким представителем таких аппаратов является циклон, поэтому целью данной научной работы являлось исследование процесса улавливания различных видов пыли на циклоне типа СЦН-40.

Принцип действия очистки пылегазового потока в циклоне состоит в следующем: газовый поток в аппарате движется по спирали, при этом под действием центробежной силы взвешенные частицы, обладающие большей плотностью, чем воздух, отбрасываются к стенкам аппарата, а под действием силы тяжести частицы собираются в бункере циклона. Процесс пылеулавливания в циклоне зависит от природы очищаемой пыли, её концентрации и физико-химических свойств, таких как плотность и дисперсный состав пыли.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие типы пыли: кварцевая пыль, магнитный сорбент и пыль, уловленная электрофильтрами Череповецкого металлургического комбината.

Для решения поставленной цели на первом этапе работы мы определили насыпную плотность и дисперсный состав пылевидных материалов, используя при этом соответствующие методики. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты экспериментов по определению насыпной плотности и дисперсного состава различных видов пыли

	Кварцевая пыль	Пыль с электрофильтров Череповецкого металлургического комбината	Магнитный сорбент
Насыпная плотность, г/см ³	1,33	1,18	0,76
R _{ср} , мкм	9,69	4,89	➤ 100 мкм

Следующим этапом работы было проведение натуральных экспериментов по пылеулавливанию рассматриваемых пылевидных материалов на упомянутой лабораторной установке. На каждом виде пыли проводилось не менее трех экспериментов. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты экспериментов

№ опыта	Вид пыли	Скорость воздуха во входящем патрубке, м/с	Расход воздуха, м ³ /с	Запыленность, г/см ³	Степень очистки, %
1	Пыль с электрофильтров	4,3	0,003	24,2	58,6
2	Магнитный сорбент	6,4	0,0045	43,5	94,5
3	Кварцевая пыль	7,1	0,005	71,3	95,8

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать следующие выводы: высокая степень очистки пыли размером > 100 мкм, достигающая порядка 94 - 99 %, что также подтверждается многочисленными литературными данными, а при очистке мелкодисперсной пыли достигнута относительно малая эффективность (до 58,6 %). Однако, согласно литературным источникам, эффективность очистки тонкодисперсных фракций пыли циклона составляет менее 30 %, то есть выбранные технологические параметры (скорость воздуха, концентрация пыли в воздушном потоке) позволили почти в 2 раза увеличить эффективность очистки газового потока от мелкодисперсной пыли.

Для более высокоэффективной очистки мелкодисперсной пыли (в данной работе – пыли с электрофильтров Череповецкого металлургического комбината) рекомендуется использовать циклон лишь на первой

ступени очистных сооружений, а в качестве второй ступени очистки рекомендуется использовать или рукавный фильтр [4] или центробежно-инерционный пылеуловитель [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доклад об экологической ситуации в Ярославской области в 2016 году. Сборник. Ярославль: Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области, 2017.
2. Влияние мелкодисперсной пыли на биосферу и человека / С.З. Калаева, К.М. Муратова, Я.В. Чистяков, П.В. Чеботарев // Изв. ТулГУ. Науки о Земле. Вып. 3. Тула: Изд-во ТулГУ, 2016. С. 40-63.
3. *Трацилова А.В.* Оценка риска смертности населения от мелкодисперсных взвешенных частиц, выбрасываемых в атмосферу промышленными предприятиями: дис. канд. биол. наук. Волгоград, 1999.
4. Очистка газовых выбросов от железосодержащих пылей / Р.Э. Калаев, И.В. Волков, Г.А. Ефимова // Юбилейная семидесятая всерос. науч.-техн. конференция студентов, магистрантов и аспирантов с междунар. участием «Научно-технические и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем». 19 апреля 2017 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч. 1. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. С. 452-455.
5. *Чистяков Я.В.* Основы сепарации мелкодисперсной пыли в центробежно-инерционном пылеуловителе / Я.В. Чистяков, К.М. Муратова, Н.И. Володин // Экология и промышленность в России. 2016. Т. 20, № 8. С. 20-27.

УДК 614.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ФЕНОЛОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

К.А. Климова, О.П. Филиппова

Научный руководитель - О.П. Филиппова, д-р техн. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

В работе используется модельный раствор, приготовленный из воды, фенола и маслоотхода. Данный раствор проходит двухступенчатую систему очистки, которая включает в себя прохождение раствора, через пенополиуретановый фильтр и трёх адсорберов заполненных силикагелем марки КСК. Далее сравнивается ПДК исходной воды и очищенной с ПДК городского коллектора.

Ключевые слова: нефтепродукты, фенол, пенополиуретановый фильтр, силикагель, система очистки, модельный раствор.

STUDY OF THE CLEANING ABILITY OF WATER FROM PHENOLS AND PETROLEUM PRODUCTS

K.A. Klimova, O.P. Filippova

Scientific Supervisor - O.P. Filippova, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

In work the model solution prepared from water, phenol and oil of departure is used. This solution passes two-stage system of cleaning which includes passing of a solution through the polyurethane foam filter and three adsorbers filled with silica gel of KSK brand. Further compares the MPC of the source water and treated with MPC the city collector.

Keywords: petroleum products, phenol, polyurethane foam silica gel, water treatment system, model solution..

Одним из наиболее ценных природных богатств является вода. Быстрое развитие промышленного производства и сельского хозяйства, а также постоянное повышение социально-культурного уровня населения вызывают неотложную необходимость в решении проблемы предотвра-

щения отрицательного воздействия человеческой деятельности на окружающую среду, в том числе защиты водоемов от загрязнения сточными водами. Основная масса загрязнений поступает в водоемы со сточными водами от населенных пунктов и промышленных предприятий [1].

Одним из наиболее распространенных загрязнителей являются нефти и нефтепродукты. Основными источниками их поступления являются добывающие предприятия, системы перекачки и транспортировки, нефтяные терминалы и нефтебазы, хранилища нефтепродуктов, железнодорожный транспорт, речные и морские нефтеналивные танкеры, автозаправочные комплексы и станции, а также нефтепродукты вымываются из грунта ливневыми водами. Особенно оправдано в случаях очистки водорастворимых соединений, в частности фенола [2].

Фенолы - органические соединения ароматического ряда, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с атомами углерода ароматического кольца. Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязнений, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной промышленности, в результате лесосплава, а также со стоками гидролизной промышленности [3, 4].

Наиболее полно обрисовать ситуацию, которая складывается при попадании загрязняющих веществ в воду, поможет более конкретная ситуация, корни которой берут начало в девяностых годах, но последствия видны и по сей день 18 августа 1933 года первая сажа была получена на Ярославском сажевом заводе, который оказался на тот момент не только крупнейшим предприятием этой отрасли в стране, но и вполне современным производством в сравнении со своими зарубежными конкурентами. Завод проработал до 1979 г. Ярославский сажевый завод располагался в северной части г. Ярославля, на Тутаевском шоссе, на правом берегу реки Волги, в 80100 м от уреза воды. Сырьем для производства технического углерода служило так называемое «зеленое масло». Оно представляет собой керосиногазойлевую фракцию продуктов пиролиза крекин-керосина, смесь высокомолекулярных полициклических углеводородов. Использовалось как сырье для производства техуглерода. Относится к опасным веществам, но ПДК рабочей зоны не установлено. «Зеленое масло» доставлялось нефтеналивными судами по Волге, сливалось и хранилось на территории завода в открытых земляных прудах с неизвестной степенью гидроизоляции. Также в 140 м от уреза воды была расположена нефтеловушка, которая использовалась в технологии. За многолетнюю эксплуатацию завода грунт в непосредственной близости от реки Волга оказался пропитанным нефтепродуктом, который грунтовыми водами вымывался в реку. В 1990 году после проливных дождей случилась ава-

рия: из-за ливневых стоков произошел сдвиг пластов, «зеленое масло» в виде водомасляной эмульсии вышло наружу, попав в ручей, впадающий в р. Волга, вследствие чего произошло загрязнение реки и водопродонной воды нефтепродуктами. Центральный водозабор г. Ярославля находится в 1,5-2 км от источника загрязнения. Для сбора нефтяной эмульсии в 1976 году был построен дренаж, протяженностью 1225 м, глубиной 3 м, сроком эксплуатации 20 лет, с помощью которого нефтепродукты, просочившиеся в почву, должны были частично улавливаться, но они попадали в реку Волга. Дренаж, с момента постройки, не реконструировался до настоящего времени. Поэтому в последние годы дренажная система не выполняла функции отвода загрязненных вод от реки и превратилась в емкость для накопления нефтепродуктов, став дополнительным источником потенциального загрязнения грунтовых вод и реки Волга.

18 мая 2005 года по сообщению «Российской газеты» в областное управление МЧС за сутки поступило более 600 жалоб от жителей Ярославля на качество воды. После этого выяснилось, что случилось ЧП: «зеленое масло» вылилось из переполненных дренажных колодцев.

Вода была взята с территории бывшего Ярославского сажевого завода, который был пущен в эксплуатацию в 1933 году и проработал до 1979 г. «Зеленое масло» - продукт пиролиза керосина, которое хранилось и сливалось в открытые земляные пруды с неизвестной степенью гидроизоляции, так же на территории завода была расположена нефтеловушка, которая использовалась в технологии. В результате многолетней эксплуатации хранилища и нефтеловушки на промплощадке сформировался значительный очаг загрязненных грунтов и подземных вод. Как временное решение, для предотвращения попадания нефтепродуктов с промплощадки в р. Волга, на первой надпойменной террасе с абсолютными отметками поверхности 90-96 м в 1976 г. был сооружен линейный дренаж, сроком действия 20 лет. Он представляет собой траншею, протяженностью 1225 м, глубиной 3 м, проходящую вдоль береговой линии на расстоянии 30-50 м от уреза воды.

В этой дренажной системе во время работы завода должно было происходить отделение нефтепродуктов. Нефтепродукты использовались по назначению, а частично осветленная вода спускалась в Волгу. С перебоями дренаж работал до 90-х годов. В последние годы он не выполнял функции отвода загрязненных вод от реки и превратился в емкость для накопления нефтепродуктов, став дополнительным источником загрязненных грунтовых вод и реки Волга. Вода из дренажа представляет собой желтую мутную жидкость с мелкими коричневыми включениями и неприятным запахом (ощущается сладковатый запах фенола), масляной пленкой на поверхности. При длительном хранении цвет и мутность не меняются.

Таблица 1. Физико-химические показатели «Зеленого масла»

Показатели	«Зеленое масло»	Отход «зеленого масла»
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,983±0,04	0,960±0,02
Пределы кипения, °С	155 -365	100-345
Коксуемость, %	0,44±0,39	1,69±0,5
Фракционный состав, °С н.к.	155±45	100±50
50%	260±20	261 ±4
к.к.	370±10	345±4,5
Содержание, % воды	следы	5,5±5,0
Золы	0,004±0,001	0,0037±0,00
механические примеси	0,003±0,005	0,0023±0,005

В связи с тем, что данная вода является сильно загрязненной фенолами и нефтепродуктами, мы предлагаем использовать следующий принцип (метод) очистки. Так как очистка сточной воды предполагает две стадии, сначала собираем установку (рис. 1), состоящую из фильтра с полиуретановой загрузкой.

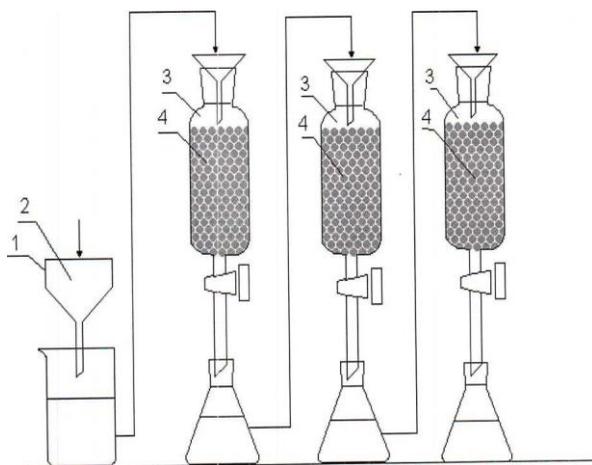


Рис. 1. Схема установки:

- 1 - фильтр с полиуретановой загрузкой;
2 - пенополиуретан; 3 - адсорберы; 4 - силикогель

Полиуретановая загрузка представляет собой цельный кусок полиуретана диаметром, совпадающим с диаметром фильтра, и высотой 2,0-2,5 см. Затем собираем вторую часть установки, представляющую собой, закрепленные на стенде три адсорбера (стеклянные емкости), объемом 1 дм³ под каждый из которых помещаем коническую колбу для сбора

отфильтрованного раствора. Заполняем адсорберы на 2/3 адсорбентом. Масса адсорбента в каждом адсорбере 250 г. В качестве адсорбента в данной работе используем силикагель марки КСК (крупный силикагель крупнопористый). Силикагель КСК - твёрдый адсорбент, высушенный гель поликремниевой кислоты. По своей структуре он является высокопористым телом, образованным мельчайшими сферическими частицами, по химическому составу - двуокисью кремния SiO₂ (кремнезёмом). Диаметр пор 100 нм, удельная поверхность 150 м²/г, общий объем пор 0,89 мл/г. Производителем данного силикагеля является фирма ООО «НЕ-ОЛАБ» г. Ярославль. Конструкция фильтров предусматривает легкую загрузку и выгрузку пенополиуретана и силикагеля-адсорбента. Результаты очистки представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристика анализируемой воды до после очистки

Загрязнитель	Содержание в анализе в воде до очистки, мг/дм ³	Содержание в анализе в воде, после очистки, мг/дм ³	ПДК (гор. коллектора), мг/дм ³
Фенол	0,385	0,009	0,008
Нефтепродукт	31140	0,21	0,3

По данным полученным в результате анализа можно сделать вывод о том, что с помощью предложенного метода очистки можно понизить содержание нефтепродуктов до уровня ПДК гор. коллектора и на порядок снизить содержание фенола, однако этим методом нельзя достичь снижения концентрации фенола до уровня ПДК гор. коллектора. Для этого необходимо проводить дополнительную очистку от фенолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пашаян А.А. Масштабы и последствия нефтяного загрязнения акваторий / А.А. Пашаян, А.В. Нестеров. Брянск, БРИТА, с. 5
2. Масштабы последствий нефтяного загрязнения акватории [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://science-bsea.narod.ru/2006/les_2006/pashajan_mas.htm]
3. Рефераты по естественным наукам [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.fago.ru/Natural_Sciences/29579.html
4. Методы очистки сточных вод [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://otherreferats.allbest.ru/ecology/00071349_0.html.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТЕО- И МАГНИТНОЙ АДАПТАЦИИ ЧЕЛОВЕКА

В.Д. Кононова, М.А. Князева*, В.В. Макарыин, Г.С. Маскова*

Научные руководители - В.В. Макарыин, канд. техн. наук, доцент,
Г.С. Маскова, канд. мед. наук, доцент

*Ярославский государственный медицинский университет
Ярославский государственный технический университет

Исследована реакция людей на воздействие магнитных полей с определением их метеолабильности. Оказалось, что большинство метеолабильных людей относятся к группе магнитоотрицательных.

***Ключевые слова:** магнитное поле, магнитная чувствительность, метеоустойчивость, кардиоинтервалометрия, вегетативный статус, парасимпатикотония, симпатикотония.*

RESEARCH METEO-AND MAGNETIC ADAPTATION OF THE PERSON

V.D. Kononova, M.A. Knjazeva*, V.V. Makaryin, G.S. Maskova*,

Scientific Supervisors - V.V. Makaryin, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor; G.S. Maskova, Candidate of Medical
Sciences, Associate Professor

*Yaroslavl State Medical University
Yaroslavl State Technical University,

Reaction of people to influence of magnetic fields with their definition meteorolability is investigated. Appeared, that the majority meteorolability people concern to magnetonegative group.

***Keywords:** a magnetic field, magnetic sensitivity, meteorolability, cardiointervalometry, the vegetative status, parasymphathtonia, symphathtocotonia.*

Наша планета защищена от солнечного ветра собственным магнитным полем. Это поле оказало влияние на эволюцию живых существ. У человека за многовековую историю выработались механизмы адаптации к

естественному магнитному полю, которые могут давать сбои во время магнитных бурь. С развитием цивилизации естественные магнитные поля дополнились различными полями антропогенного происхождения и в течение нескольких последних десятилетий уровень электромагнитного поля (ЭМП) в окружающей среде катастрофически вырос. Необходимость изучения влияния электромагнитных полей на организм обусловлена тем, что роль и действие ЭМП на человека изучены несопоставимо мало по сравнению с той ролью, которую они играют в нашей жизни. С другой стороны человек подвержен влиянию смены погоды и климата и у некоторых людей наблюдается повышенная чувствительность организма к смене погоды (метеолабильность), что проявляется нервными, сердечными, вегетосудистыми нарушениями, а также болями в суставах, и встречается чаще у лиц, страдающих хроническими заболеваниями. Замечено, что нередко нежелательные реакции возникают за несколько дней до наступления плохой погоды. Это объясняют тем, что изменению погоды предшествуют сдвиги магнитной напряженности Земли, в связи с потоками электромагнитных волн солнечной активности. Именно они и вызывают метеотропные нарушения. Однако многие из этих расстройств носят неспецифический характер, и непосредственная связь их со сдвигами погоды не установлена, а значит, они тоже не объясняют механизма метеотропных влияний на организм человека. Поэтому представляет интерес совместной оценки метео- и магнитной чувствительности (устойчивости) человека.

Вегетативная устойчивость зависит от 'правильной' работы двух отделов – симпатического и парасимпатического вегетативной нервной системы. Парасимпатическая нервная система регулирует работу эндокринной системы, пищеварительного тракта, отвечает за метаболизм и понижение артериального давления. Симпатическая нервная система активна в стрессовых ситуациях. Она отвечает за питание мышц кислородом, учащенное сердцебиение, дыхание. Симпатикотония - преобладание тонуса симпатического отдела вегетативной нервной системы над парасимпатическим. Парасимпатикотония - преобладание тонуса парасимпатического отдела вегетативной нервной системы.

В этой работе магнитную чувствительность определяли по методике, описанной в патенте [1].

Метеолабильность - с помощью анкетирования с оценкой вегетативной устойчивости и метеочувствительности [2].

В исследовании приняли 25 молодых человека в возрасте 20-23 лет. Результаты распределения по реакции на магнитное поле оказались следующими:

1) 7 человек имели магнитоотрицательный характер (из них 1 человек с отсутствием баллов по метеочувствительности, 4 человека с 5-ю баллами по выраженности метеочувствительности и 2 человека с баллами

выше 5; 2 человека с вегетативным статусом – нормотония, 3 человека с вегетативным статусом – парасимпатикотония, 2 человека с вегетативным статусом – симпатикотония; 5 человек имеют хронические заболевания).

2) 8 человек - магнитоположительный характер (из них 7 человек имеют 5 баллов по выраженности метеочувствительности, 1 человек имеет 7 баллов; 4 человека с вегетативным статусом – симпатикотония, 4 человека с вегетативным статусом – парасимпатикотония; 5 человек имеют хронические заболевания).

3) В группу магнитолабильности 1-го типа попали 5 человек (из них 3-е имеют 5 баллов по выраженности метеочувствительности, 2 человека имеют более 5 баллов по выраженности метеочувствительности; 4 человека с вегетативным статусом – симпатикотония, 1 человек с вегетативным статусом – нормотония; 4 человека имеют хронические заболевания).

4) В группу магнитолабильности 2-го типа попали 4 человека (из них все имеют 5 баллов по выраженности метеочувствительности; 2 человека с вегетативным статусом – симпатикотония, 2 человек с вегетативным статусом – парасимпатикотония; 1 человек имеет хронические заболевания).

5) Только один человек попал в группу магнитоустойчивых (нормотония; 3 балла по метеочувствительности)

Выводы

Как следует из результатов, большинство метеочувствительных людей относятся к группе магнитоотрицательных. Пациенты, имеющие хронические заболевания и измененный вегетативный статус, относятся к группе магнитолабильных. Магнитоустойчивые типы людей имеют в основе исходный нормотонический вегетативный тонус с нормальной реактивностью и характеризуются устойчивым типом реакции на воздействие магнитного поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2303392 РФ, МПК А 61 В 5/05. Способ оценки воздействия электромагнитных полей на человека / В.В. Макарьин, А.Г. Гушин, В.А. Любичев. Оpubл. 27.07.2007, Бюл. №21.
2. *Ганузин В.М.* Распространенность метеочувствительности и метеотропных реакций у студентов старших курсов / В.М. Ганузин, Н.Л. Черная // Вопросы школьной и университетской медицины и здоровья. 2015. №3. С. 28–31.

СИНТЕЗ МАГНЕТИТА ДЛЯ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ВЗАМЕН ПРИРОДНОГО

К.А. Лосева, М.А. Кручина, С.З. Калаева, В.М. Макаров

Научный руководитель – С.З. Калаева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются два способа синтеза магнетита из промышленных железосодержащих отходов. Синтезированный магнетит можно использовать для получения магнитной жидкости и в качестве антикоррозионного пигмента в лакокрасочной промышленности.

***Ключевые слова:** магнетит, промышленные отходы, магнитная жидкость, химическая конденсация, намагничённость насыщения.*

SYNTHESIS OF MAGNETITE MAGNETIC FLUID INSTEAD OF NATURAL

K.A. Loseva, M.A. Kruchina, S.Z. Kalaeva, V.M. Makarov

Scientific Supervisor – S. Z. Kalaeva, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Discusses two methods of synthesis of magnetite from iron-containing industrial waste. Synthesized magnetite can be used to obtain a magnetic fluid as an anti-corrosive pigment in the paint industry.

***Keywords:** magnetite, industrial waste magnetic liquid, chemical condensation, saturation magnetization*

Магнетит является широко используемым материалом в технике и технологии, а также для получения магнитной жидкости (МЖ). Запасы природного магнетита находятся в стадии исчерпания. Поэтому разработка технологий получения магнетита из других сырьевых источников является актуальной. Такими источниками могут явиться промышленные отходы с высоким содержанием железа, например, гальваношламы, пыль, улавливаемая электрофильтрами на металлургических заводах и другие. Поэтому целью работы явился синтез магнетита для магнитной жидкости взамен природного.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

- оценить физико-химические свойства отходов;
- синтезировать магнетит с использованием различных отходов;
- получить магнитную жидкость из синтезированного магнетита;
- оценить свойства полученных образцов магнетита и магнитной жидкости.

Магнитная жидкость - суспензия нанодисперсных частиц магнетита стабилизированная поверхностно - активным веществом в жидкости – носителе [1, 2]. Для получения МЖ необходимо три компонента: магнетит, стабилизатор, препятствующий слипанию этих частиц и жидкость-носитель; На рис. 1 представлена структура магнитной жидкости.

Чистый магнетит представляет собой вид руды, состоящий из оксидов двухвалентного и трехвалентного железа ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). В работе магнетит был синтезирован из промышленных отходов.

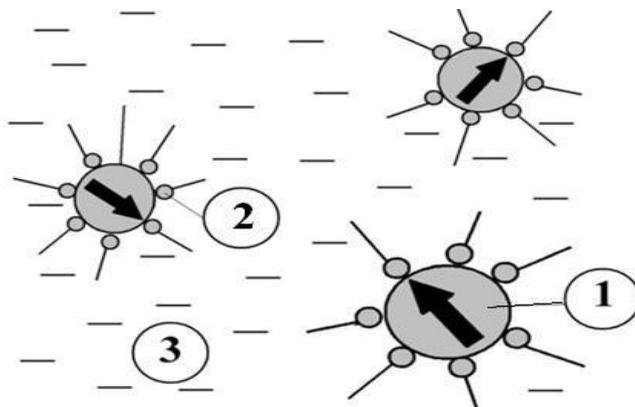


Рис. 1. Магнитная жидкость:

1 - магнетит; 2 - стабилизатор; 3 - жидкость-носитель

Объектами исследования явились следующие промышленные отходы:

- гальваношламы - отходы, которые образуются при очистки сточных вод гальванических цехов;
- отходы металлургического производства - пыль с электрофильтров (содержит Fe^{3+}) и отход после травления стальных листов (содержит Fe^{2+});
- отход Оленегорского ГОК - отход производства природного магнетита;
- осадок после обезжелезивания.

Самым распространенным способом получения магнетита является химическая конденсация, который проводят в две стадии [3-4]:

1) Растворение железосодержащего отхода в соляной кислоте



2) Смешение солей двух- и трехвалентного железа с последующим осаждением магнетита



На рис. 2 представлена блок-схема получения магнетита из железосодержащих отходов (ЖСО): гальваношлам растворяется в соляной кислоте, после фильтрования смешивается с раствором двухвалентного железа и при интенсивном перемешивании вводится концентрированный раствор аммиака. В результате образуется осадок черного цвета – магнетит.

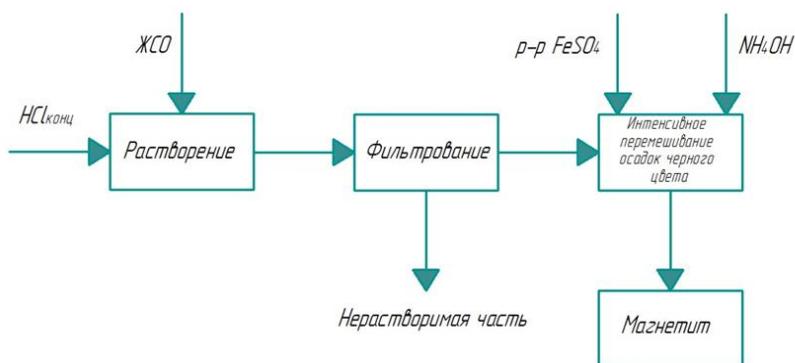


Рис. 2. Блок-схема получения магнетита из железосодержащих отходов

Кроме химической конденсации магнетит в нашей работе мы получали прокаливанием железосодержащего отхода с добавлением отхода технического углерода для восстановления железа. ЖСО прокаливался при температуре 1100 °С в течение 1 часа. Затем определялись магнитные характеристики (табл. 1).

Из таблицы видно, что образцы 1-4 имеют высокие значения намагниченности насыщения 190-249 кА/м.

Их можно использовать для получения магнитной жидкости. А образцы 5 и 6 обладают намагниченностью насыщения на уровне 35-82 кА/м, данный магнетит не растворяется ни в одной кислоте. Поэтому эти образцы представляют интерес для лакокрасочной промышленности в качестве антикоррозионного пигмента.

Таблица 1. Намагниченность насыщения полученных образцов

№ образца	Отход (сырье)	Намагниченность насыщения, кА/м
М-1	Оленегорский ГОК	249,40
М-2	Пыль электрофильтров ЧМЗ	207,60
М-3	Гальваношлам АО «ССЗ «Вымпел», г. Рыбинск	190,00
М-4	гальваношлам ЯСЗ	193,00
М-5	Гальваношлам ЯЗДА, прокаленный при T=1100 °С	35,53
М-6	осадок обезжелезивания подземной воды, прокаленный при T=1100°С	82,1

Был определен размер частиц полученного магнетита на лазерном анализаторе Нанотракт [5]. Результат приведен на рис. 3.

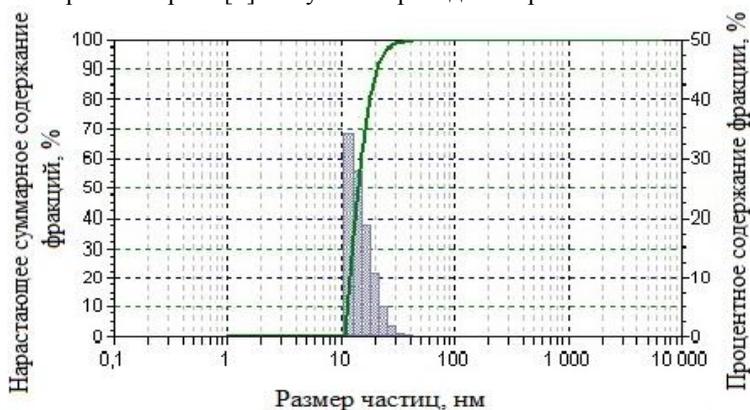


Рис. 3. Диаграмма зависимости нарастающего суммарного и процентного содержания фракций от размера частиц

Размер частиц полученного химической конденсацией магнетита составил 10-20нм, следовательно, они могут быть использованы для получения магнитной жидкости, т.к. размер частиц магнетита в магнитной жидкости должен составлять 5-100 нм. Блок-схема получения магнитной жидкости представлена на рис. 4.

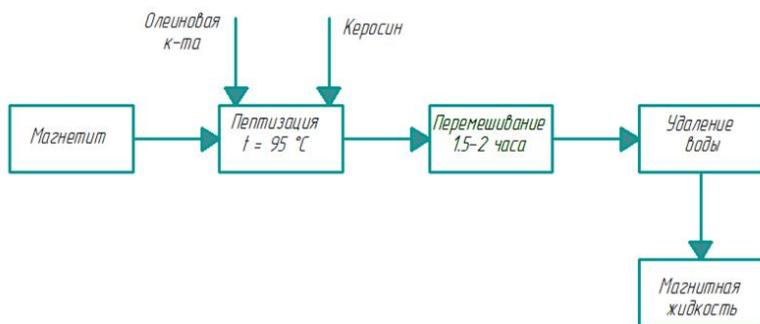


Рис. 4. Блок-схема получения магнитной жидкости

Суспензия магнетита подогревается до 95°C, при интенсивном перемешивании вводится стабилизатор (олеиновая кислота) и жидкость-носитель (керосин) в соотношении магнетит:стабилизатор:жидкость-носитель = 60:15:25, перемешивание и подогрев продолжается в течение 2 часов. Затем в делительной воронке отделяется вода. Свойства полученных магнитных жидкостей представлены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства полученной магнитной жидкости

Номер пробы	Плотность, г/м ³	Намагниченность, кА/м	Объемная доля магнетита, %
МЖ-1	867	4,11	2,70
МЖ-2	925	10,20	4,50
Промышленная МЖ (Производство АМ «КУБ»)	911	9,30	3,77

Из табл. 2 видно, что полученные магнитные жидкости имеют свойства на уровне магнитной жидкости, полученной из чистых компонентов при равной объемной доле магнетита.

В результате работы сделаны следующие выводы:

- при производственной деятельности растет количество промышленных отходов, большинство отходов имеют в своем составе ценные компоненты, которые можно использовать для получения востребованных продуктов;

- магнитные жидкости являются перспективным материалом, которые находят все большее применение в различных областях промышленности и техники. Замена чистых компонентов для получения магнитных жидкостей промышленными железосодержащими отходами позволит снизить их стоимость и одновременно является эффективным способом утилизации этих отходов;

- синтезированы образцы магнетита с использованием промышленных железосодержащих отходов двумя способами: химической конденсацией и прокаливанием. Определены свойства полученных образцов магнетита. Намагниченность насыщения составила 34-149 кА/м;

- определен размер частиц магнетита, который находится в пределах от 10 до 20 нм.

- получены магнитные жидкости с разной плотностью и объемной долей магнетита. Показано, что свойства полученных магнитных жидкостей находятся на уровне промышленных МЖ при близкой объемной доли магнетита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магнитные жидкости: способы получения и области применения [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://magneticliquid.narod.ru/authority/008.htm> Дата обращения 2.02.2018
2. *Такетоми С.* Магнитные жидкости: пер. с япон. / С. Такетоми, С. Тикадзуми. М.: Мир, 1993. 272 с.
3. Пат. 2182382 РФ. Способ получения магнитной жидкости / С.З. Калаева, В.М. Макаров, А.М. Шипилин [и др.]. Оpubл. 10.05.2002, Бюл. №13.
4. *Калаева С.З.* Магнитные жидкости из отходов производства / С.З. Калаева, В.М. Макаров, А.М. Шипилин // Экология и промышленность России. 2002. Сентябрь. С.15-16.
5. Лазерный анализатор размеров частиц Nanotracs [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://microtracs-rus.ru> (15.02.2018)

РОЛЬ МОРСКИХ ВЫДР В САМОРЕГУЛИРОВАНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ЧЕЛОВЕКА

С.С. Мухлаева, Е.С. Крамная

Научный руководитель - Е.С. Крамная, старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

В статье рассмотрены вопросы экологии. Саморегулирование трофических каскадов, восстановление естественного экологического баланса морскими выдрами, с учетом человеческого и промышленного факторов.

***Ключевые слова:** саморегулирование, промышленность, восстановление экологических систем.*

THE ROLE OF SEA OTTERS IN THE PROCESSES OF SELF-REGULATION OF ECOLOGICAL SYSTEMS AND INDUSTRIAL FACTOR

S.S. Mukhlaeva, E.S. Kramnaya

Scientific Supervisor – E.S. Kramnaya, Lecturer

Yaroslavl State Technical University

The article deals with environmental issues. Self-regulation of trophic cascades, restoration of natural ecological balance by sea otters taking into account human and industrial factors.

***Keywords:** self-regulation, industry, restoration of ecological systems.*

Проблема защиты окружающей среды всегда была животрепещущей, особенно теперь, когда человек смотрит на мир иначе, с высоты своих небоскребов в мегаполисах. Спустя много лет человек сильно изменился, а вместе с ним изменился и мир, в котором он живет. Каждый шаг на ступени развития имеет свои необратимые последствия, «Эффект бабочки»- это не просто выдумка, это жестокая реальность. Не всегда гениальные идеи человечества, так хороши для природы, порой за комфорт приходится платить очень высокую цену. По вине человека исчезли многие виды, и вернуть утраченное просто невозможно. Но иногда сама

природа идет на уступки, и дает дополнительный шанс человеку на оправдание, заставляя его задуматься.

За последние 30 лет Джейн Уотсон стала свидетелем одного из наиболее удивительных подводных преобразований. Год за годом она погружалась на одних и тех же участках западного берега острова Ванкувер Британской Колумбии. Ей посчастливилось наблюдать, как так называемые "пустоши морских ежей" преобразовались в невероятно красивые леса двухметровых ламинарий. Разница между этими двумя состояниями была поразительна.

Причина этой трансформации не что иное, как прожорливость необыкновенно фотогеничных созданий - морских выдр, также известных как каланы.

После проверки морского дна, на археологических холмах были найдены скелеты выдр, умерших 5000 лет назад. Ученые сделали выводы, что древние люди охотились на выдр, стараясь не подпускать их к местам добычи моллюсков, где находились их поселения. Позже, толстые шкуры морских выдр сделали их главной мишенью для охотников, которые в 1900-е годы привели животных на грань исчезновения. Остались лишь десятки животных, небольшие колонии. В итоге был наложен международный запрет на охоту на выдр, чтобы уберечь их от полного уничтожения.

С тех пор морская выдра стала героем плакатов и постеров для экологических движений как милое пушистое морское млекопитающее, спасенное человеком от вымирания. «Они – плюшевые мишки океанов» - так описал их один комментатор. Многочисленные снимки того, как выдры плавают на спинах, вскрывают крабов, морских ежей, морских ушек при помощи камешков, прежде чем употребить их в пищу мгновенно набирают популярность.

Вид *Enhydralutris*, член семейства Куньих, морская выдра (*Enhydralutris*) сохраняет тепло в воде, так как имеет очень плотную шерсть, а именно от 850000 до миллиона волосков на квадратный сантиметр. Это ограждает ее от холода. Они занимают западное побережье Северной Америки и Дальний Восток Азии. Выдра признана морским животным (однако же ее нельзя назвать полностью морской, так как она обитает также на побережьях и в заливах, как например *Eurasionotterlutra*).

В отличие от других морских млекопитающих они не запасают жир, чтобы сохранять тепло внутри себя в холодных водах северо-западного Тихого океана. Вместо этого они полагаются на свои густые роскошные шубы. Следствием этой уникальной адаптации является то, что выдрами требуется запастись много энергии. Ежедневно они должны съесть до 33% от массы своего тела.

Любимая пища выдр - морские ежи, и когда популяция выдр пре-
высила популяцию ежей, экосистема незамедлительно отреагировала:
ламинарии выросли буквально за 2 недели. Так повседневная жизнедеятельность каланов вызывает значительные экологические изменения.

Поедая пищу, хищники приносят дополнительную пользу окружающей среде, как считают экологи. В ходе данного исследования было обнаружено, что леса ламинарий западного побережья Ванкувера стали почти в 20 раз больше, после поедания выдрами ежей. Так же леса ламинарий обеспечивают благоприятную и разнообразную среду для таких рыб как, морской окунь.

Бурые ламинарии предотвращают береговую эрозию и играют роль в контроле углерода в атмосфере. Леса ламинарий, обогащенные деятельностью морских выдр, играют также ключевую роль в поддержании глобального экологического здоровья. Уровень углекислого газа растет в атмосфере и в море, что делает воду более кислой и вредной для многих видов. Но по подсчетам здоровые леса ламинарии способны поглощать миллиарды килограммов углерода.

«Мы нуждаемся в морских выдрах больше, чем они нуждаются в нас» – утверждает Тим Тинкер, биолог, изучающий дикую природу при геологической исследовательской службе США. Пастбища беспозвоночных животных, таких как морские слизни, становятся более богатыми, а на водорослях можно увидеть обгрызенные листья. Это показывает, что была активизирована вся экосистема.

Поскольку они поедают тех же моллюсков, а они в свою очередь могут быть чувствительными к морским загрязнениям, то можно назвать выдр стражами здоровья морских берегов. «Морские выдры – это как зеркало, показывающее влияние всего, что попадает в воду» – объясняет Мелиса Миллер, ветеринар-патологоанатом в Калифорнийском отделе рыб и дикой природы.

Несколько лет назад Миллер обнаружила, что причиной смерти 21-й морской выдры стала микроцистическая интоксикация. Токсины, выработанные цветущими водорослями, которые затем попали в чистую воду озера и спустились вниз по течению в океан, были поглощены моллюсками, которых и поедают выдры.

Взаимоотношения между выдрами и людьми не всегда так просты. Сейчас многие видят в возвращении выдр большой успех защитников окружающей среды, однако, экологические изменения, запущенные этими милыми существами, приводят к потерям в сфере промышленного рыболовства и торговли моллюсками.

«Буквально через 2 года после появления выдр рыболовство стало невозможным» – утверждает Майк Феверстоун, президент Тихоокеанской ассоциации по сбору моллюсков. - «На второй год невозможно бы-

ло найти что-либо, кроме пустых раковин. Мы знали, что в итоге бизнеса основанного на моллюсках больше не будет. Выдры, как морские крысы, которые поедают все, что видят. Но к счастью для них, они выглядят очень мило».

В то же время, исследования продемонстрировали, что выдры не приводят к вымиранию морских ушек, они лишь составляют малую часть всего изобилия добычи выдр, что позволяет поддерживать цепи питания, размеры и поведение беспозвоночных.

И сегодня, пока люди приходят в себя после столь неожиданного появления выдр, сами животные сталкиваются с различными угрозами. Наблюдения подтвердили то, что касаток привлекло мясо каланов, и только лишь в нескольких хорошо защищенных мелководных заливов тихой лагуны выдры могут избежать внимания хищников.

Пятна нефти, пролитые в океан во время добычи и транспортировки сырья, также могут опустошить побережья, тем более что на данный момент наш уровень знаний не позволит нам спасти выдр, которые будут отравлены. «Это будет ужасная трагедия, да и вероятность спасения выдр будет весьма мала», – говорит Карсвел.

Существует также угроза, связанная с поднятием температуры океана, которая приведет к более частому цветению водорослей, это подвергнет выдр еще более опасному риску, отравлению кислотами.

В Калифорнии самую большую угрозу для жизнедеятельности выдр представляют белые акулы. К несчастью, атаки акул за последние десять лет становятся все более частыми к югу от береговой линии.

Таким образом, это еще одно подтверждение, что все ее компоненты, человек и его деятельность тесно переплетены между собой, и как однажды заметил натуралист Джон Мюир: «Когда мы пытаемся найти что-то для себя, мы находим это привязанным ко всему остальному во вселенной».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. BBC Knowledge Asia Edition – August 2016. С. 42-48 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://worldofmagazines.net/bbc-knowledge-asia-edition-august-2016>. Дата обращения: 20.02.18.
2. TheGuardianWeekly 2016-07-22. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://theguardian.com/weekly>. Дата обращения: 20.02.18.
3. Smithsonian.com 2017-09-22. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://smithsonian.com/facts>. Дата обращения: 20.02.18.

ПОДБОР КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КРАСИТЕЛЕЙ

М.П. Нагибина, С.Д. Тимрот

Научный руководитель – С.Д. Тимрот, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается подбор оптимального состава коагулянта и флокулянта для очистки сточной воды от красителей.

Ключевые слова: коагулянт, флокулянт, краситель.

SELECTION OF COAGULATING-FLOCCULATING COMPOSITION FOR WASTEWATER TREATMENT FROM DYES

M.P. Nagibina, S.D. Timrot

Scientific Supervisor - S.D.Timrot, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The selection of the optimal composition of the coagulant and flocculant for the purification of waste water from dyes is considered.

Keywords: coagulant, flocculant, dye.

Ежегодный забор воды в России составляет около 3 % общих водных запасов, при этом из них 2/3 объема сбрасывается назад в водные объекты в виде сточных вод. Из общего объема сброшенных в поверхностные водоемы вод (55 км³) загрязненные воды составляют 36 %, нормативно-чистые – 59 %, нормативно-очищенные – 5 %.

Основными источниками загрязнения водоёмов являются недостаточно очищенные сточные воды. Загрязняющие вещества находятся в воде в молекулярном, ионном состоянии, в виде взвесей или образуют с водой коллоидные системы. Попадая в водоёмы, они приводят к качественным изменениям свойств воды, которые проявляются в ухудшении физических свойств (в частности, появление неприятных запахов) и в

изменении химического состава воды (в частности, появление в воде вредных веществ). Наиболее эффективный метод очистки сточных вод, в том числе и от красителей, является коагуляция и флокуляция.

В ходе работы были исследованы сточные воды, которые получаются в результате промывки оборудования, используемое при печати рисунка на бумагу. Было определено содержание взвешенных веществ, которое составило 69,85 мг/дм³. Опытным путем было установлено, что оптимальное значение рН для процесса коагуляции равно 7,3. Установлено, что процесс очистки воды наблюдается при совместном введении коагулянта, флокулянта и стабилизатора. Причем увеличение дозы коагулянта не увеличивает эффективность очистки. Зависимость степени очистки воды от концентрации коагулянта и флокулянта представлена в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость степени очистки воды от концентраций коагулянта и флокулянта

№ пп	рН	Концентрация			Примечание
		Коагулянта, г/дм ³	флокулянта, г/дм ³	стабилизатора, г/дм ³	
1	7,8	0,27	0,125	1,03·10 ⁻³	Образование глобул, 100 % очистка от красителя
2	6	0,53	0,125	1,89·10 ⁻³	Коагуляция не происходит
3	6	0,8	0,125	1,03·10 ⁻³	Коагуляция не происходит

Таким образом, опытным путем подобрана коагуляционно-флокуляционная композиция с концентрацией коагулянта 0,27 г/дм³ и флокулянта с концентрацией 0,125 г/дм³, позволяющая практически до 100 % очищать воду от содержания красителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Запольский А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение / А.К. Запольский, А.А. Баран. М.: Химия. 1987. 208 с.
2. Коагуляция // Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 412–413.
3. Очистка сточных вод [Электронный ресурс]: 2017. Режим доступа: http://www.rf-u.ru/ekologiya_i_oxrana_prirody/ochistka_stochnyx_vod_3.php

УДК 6.67.63.004.12:678.5/7(083.74)

УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Ю.А. Осипова, Н.Л. Маркелова, С.З. Калаева, В.М. Макаров

Научный руководитель – В.М. Макаров, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрен способ получения из отработанного медьсодержащего раствора закиси меди антисептического пигмента.

Ключевые слова: гальваника, меднение, отработанные рабочие растворы, технология, закись меди.

DISPOSAL OF WASTE COPPER-CONTAINING ELECTROLYTES OF GALVANIC PRODUCTION

U.A. Osipova, N.L. Markelova, S.Z. Kalaeva, V.M. Makarov

Scientific Supervisor – V.M. Makarov, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

A method for obtaining an antiseptic pigment from a spent copper-containing solution of cuprous oxide.

Keywords: galvanizer, copper plating, of spent working solution, technology, protoxide of coppers.

Гальваническое осаждение меди получило широкое распространение, и для этого разработано большое количество электролитов, которые принято подразделять на две группы: простые (кислые) и комплексные (преимущественно щелочные).

К простым электролитам меднения относятся сернокислые, борфтористоводородные, кремнефтористоводородные, сульфаминовые, нитратные и хлоридные.

В комплексных щелочных электролитах медь находится в составе комплексных ионов. Разработано большое число комплексных щелочных электролитов: цианистые, пирофосфатные, триполифосфатные, аммиач-

ные, этилендиаминовые, моноэтаноламиновые, триэтаноламиновые, полиэтаноламиновые, щавелевокислые, лимоннокислые, виннокислые [1].

В зависимости от количества покрываемых медью деталей, уменьшающаяся концентрация действующего вещества подвергается корректировке для дальнейшего использования электролита, но, в конечном счете, электролитическая ванна различного объема выводится из технологического процесса, поскольку требуемое качество покрытия уже не возможно обеспечить. Высокие концентрации дорогостоящей меди в этих отработанных электролитах требуют организацию их переработки с получением востребованного продукта. Но до сих пор она не налажена, и предприятия, где имеется электрохимическое меднение, химическое меднение и электролитическое осаждение сплавов на основе меди, вынуждены их хранить в антикоррозионных емкостях на своей территории, что может при отсутствии полигонов в отдельный период привести к выходу этих агрессивных жидкостей и загрязнению почвы, а также поверхностных и подземных вод ионами меди. Известно [2], что медь, относящаяся к тяжелым металлам, в живом организме ингибируют активность ферментов, образуя с ними комплексные соединения, способные проникнуть через клеточные мембраны и даже привести к их разрыву. У человека при хронической интоксикации медью и ее солями возможны функциональные расстройства нервной системы, нарушение функции печени и почек, изъязвление и перфорация носовой перегородки. Отмечается повышение содержания меди в волосах, поражение зубов и слизистых оболочек, язвенная болезнь желудка. У отравившихся соединениями меди кожа лица окрашивается в зелено-желтоватый цвет, на деснах появляется пурпурно-красная кастиа. При этом соединение меди раздражают кожу, вызывая экземы и дерматиты, аллергию. В крови и выделениях обнаруживается медь.

Все вышеперечисленные электролиты меднения имеют различные составы, что требует индивидуального подхода к решению вопроса их утилизации. В данной работе рассматривается технология утилизации нескольких видов отработанного кислого электролита меднения, состав которых приведен в табл. 1.

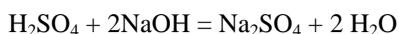
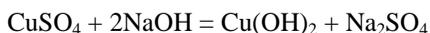
Таблица 1. Состав отработанного простого электролита меднения

Компоненты электролитов	Номер электролита		
	1	2	3
CuSO ₄ , г/дм ³	200	180	150
H ₂ SO ₄ , г/дм ³	70	60	50
pH	1,50	1,75	1,80

Настоящим исследованием предлагается использование отработанных кислых электролитов меднения для получения закиси меди – ан-

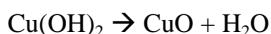
тисептического, антикоррозионного пигмента для окраски подводной части судов, против обрастания микроорганизмами, которое приводит к снижению скорости судов и увеличению расхода топлива, а также времени простоя в ремонтном доке. В результате выщелачивания ионов меди вблизи поверхности лакокрасочного покрытия достигается токсичная концентрация, достаточная для гибели микроорганизмов. Кроме использования в лакокрасочных композициях закись меди применяется как электропроводящий наполнитель в полимерных материалах, а также в электронной технике в качестве полупроводника.

Первой операцией технологического процесса получения закиси меди является защелачивание отработанного кислого электролита добавлением гидроксида натрия в количестве соответствующем стехиометрии следующих уравнений:



Выпавший в осадок при $\text{pH}=5,5-8,0$ гидроксид меди отделяется от раствора фильтрованием до состояния пасты и передается в обогреваемый смеситель, куда при температуре 80°C добавляется олеиновая кислота в количестве 30% сухого вещества на сухое вещество полученного гидроксида меди. Олеиновая кислота является активным гидрофобизатором. Взаимодействуя с частицами образовавшегося гидроксида, способствует более эффективному обезвоживанию, а при высокотемпературной тепловой обработке выступает в роли восстановителя.

Паста подвергается нагреву при $85-90^\circ\text{C}$ в течение 1,5 часов. При этом гидроксид меди превращается в оксид:



Оксид меди – вещество черного цвета, является хорошим окислителем, применяется в производстве стекла и эмалей, а также при изготовлении некоторых видов искусственного шелка и получения других соединений меди. В воде нерастворим, разлагается при температуре 1026°C и имеет плотность $6400-6450 \text{ кг/м}^3$.

Полученную пасту CuO , содержащую олеиновую кислоту, высушивали до постоянной массы и прокаливали при температуре 450°C в муфельной печи в течение 2-х часов, где происходит восстановление оксида меди до закиси меди (Cu_2O). Закись меди кристаллизуется в кубической системе, имеет красный цвет, практически нерастворима в воде, но растворима в аммиаке, на воздухе разлагается только при температуре 2000°C . Кроме того, что она входит в состав красок для подводной части корабля, широко применяется для изготовления выпрямителей и термо-

элементов, в качестве активной массы положительного электрода в производстве гальванических элементов.

Фунгицидные свойства закиси меди используются для протравливания семян путем опыления непосредственно перед высевом, причем отмечается хорошая прилипаемость к их гладкой поверхности.

В наших опытах это не наблюдалось, но известно [3], что цвет закиси меди может меняться от красного через желтый и оранжевый до зеленого в зависимости от величины частиц. Красный цвет имеют частицы наибольшего размера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальванические покрытия в магнитостроении. Справочник: в 2 т. / под ред. М.А.Шлугера. М.: Изд-во «Машиностроение», 1985. Т.1. 240 с.
2. *Макаров В.М.* Токсичные тяжелые металлы и их утилизация: учебно-методическое пособие / В.М. Макаров, С.З. Калаева, Н.Л. Маркелова. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. 115 с.
3. Закись-медь // Большая Энциклопедия Нефти и Газа [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id27277p3.html>

**ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ pH ПРИ ОБРАБОТКЕ
ИСПОЛЬЗОВАННОГО МЕДНО-АММИАЧНОГО
КОМПЛЕКСА НА НАПРАВЛЕНИЯ УТИЛИЗАЦИИ
ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ**

Ю.А. Осипова, С.З. Калаева, Н.Л. Маркелова, В.М. Макаров

Научный руководитель – В.М. Макаров, д-р техн. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Определена величина водородного показателя для выделения из кислых и щелочных аморфизированных медьсодержащих растворов гальваники веществ для использования в различных направлениях.

***Ключевые слова:** pH, медно-аммиачный комплекс, способы разрушения, востребованный продукт.*

**INFLUENCE OF pH VALUE IN THE PROCESSING
OF THE USED COPPER-AMMONIUM COMPLEX
ON THE RECYCLING OF RECEIVED PRODUCTS**

U.A. Osipova, S.Z. Kalaeva, N.L. Markelova, V.M. Makarov

Scientific supervisor – V.M. Makarov, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The value of the hydrogen index for the separation of substances from acidic and alkaline amorphous copper-containing solutions of galvanic substances for use in various directions.

***Keywords:** pH, copper ammonia compound, methods of destruction, demanded product.*

Отработанные медьсодержащие электролиты являются отходами первого класса опасности, но не утилизируются и должны накапливаться на территории предприятия до появления подходящей технологии их переработки и утилизации.

Нами разработана технология утилизации отработанно устойчивого медно-аммиачного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в диапазоне pH=4-11,0. Его переработку можно осуществить тремя способами:

1. Кислый медно-аммиачный комплекс смешивают с соляной кислотой для корректировки pH до значения ≤ 4 с целью полного или частичного его разрушения. При подкислении выделяется аммиак, направляемый в скруббер, орошаемый водой.

Раствор, содержащий хлориды меди (CuCl_2), смешивается с сульфидом натрия (Na_2S). При этом протекает реакция:



Образующийся осадок сульфида меди (CuS) черного цвета отделяется от жидкой фазы и обезвоживается на вакуум-фильтре или пресс-фильтре до влажности 70-80%. Обезвоженный осадок сушится при температуре 300 °C до влажности 2% в сушилке кипящего слоя инертных материалов (фарфоровых шаров). Полученный порошок сульфида меди используется в качестве электропроводящего наполнителя для полимерных материалов. При прокаливании CuS при температуре 800 °C образуется оксид меди (CuO) черного цвета, который используется для получения чистой меди (восстановительные процессы), закиси меди Cu_2O , являющейся антисептиком в необрастающих красках. Для ее получения CuO смешивают с 5% отработанного масла и прокаливают в течение 30 минут при температуре 800 °C. Полученную закись меди подвергают размолу в шаровой мельнице.

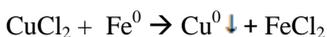
2. Щелочной медно-аммиачный комплекс обрабатывают КОН для доведения pH до величины ≥ 12 . При этом выпадет осадок голубого цвета $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Осадок выдерживают при 80-85 °C в течение 30 минут, в результате чего $\text{Cu}(\text{OH})_2$ переходит в CuO , который обезвоживается и подвергается тепловой обработке при температуре 300 °C.

Суспензия $\text{Cu}(\text{OH})_2$ может быть также направлена на взаимодействие с раствором уксусной кислоты. Полученный пигмент $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обезвоживается и сушится до влажности менее 1%. Пигмент имеет яркий зеленовато-синий цвет и обладает исключительной свето- и атмосферостойкостью (обычно применяется в смеси с белилами). Жидкая фаза защелачивается повторно для более полного удаления меди в виде $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ и далее идет на необходимую доочистку до предельно-допустимых сбросов.

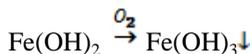
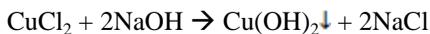
Полученный гидроксид меди можно смешать с гидроксидом железа, образующимся на станциях обезжелезивания питьевой воды, обезвожить, высушить и прокалить при температуре более 900 °C с образованием феррита меди типа Cu_2O и $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, а также гидроксидом хрома $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$ с образованием CuCr_2O_4 .

Эти полученные шпинелиды меди представляют интерес для технологии ферромагнитных материалов (CuFe_2O_4), а также их используют как керамические краски (CuFe_2O_4 и CuCr_2O_4) и катализаторы (CuCr_2O_4).

3. Полностью разрушенные медно-аммиачные комплексы ($\text{pH} < 3,5$) можно утилизировать выделением металлической меди путем проведения реакции цементации со стальной или чугунной стружкой, очищенной от масляной пленки, или путем погружения в раствор фрагмента массивного железного прутка. При этом при нормальной температуре активно протекает обменная реакция:



Жидкая фаза защелачивается:



Отделившийся раствор NaCl используется как реагент. Дисперсный осадок меди подается на пресс-фильтр, затем в сушилку.

Полученный порошок меди соответствует разработанным нами техническим условиям.

ОЧИСТКА ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ КОАГУЛЯЦИИ

Ю.Е. Пономарева, Н.С. Яманина

Научный руководитель – Н.С. Яманина, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается возможность модернизации существующей лабораторной работы по реагентной очистке хромсодержащих сточных вод. Предлагается использовать в качестве восстановителя и коагулянта сульфат железа (2).

Ключевые слова: реагентная очистка сточных вод, хромсодержащие сточные воды, коагуляция, железный купорос.

CLEANING CHROME-CONTAINING WASTE WATER

Yu.E. Ponomareva, N.S. Yamanina

Scientific Supervisor – N.S. Yamanina, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The possibility of upgrading the existing laboratory work on reagent treatment of chromium-containing wastewater is considered. It is proposed to use iron sulfate (2) as a reducing agent and coagulant.

Keywords: reagent wastewater treatment, chromium-containing wastewater, coagulation, iron sulphate.

В процессе гальванического производства образуются хромсодержащие сточные воды, которые содержат ионы шестивалентного хрома (Cr^{6+}) и трехвалентного (Cr^{3+}), а также ионы железа (Fe^{3+}). Кроме того, в хромсодержащей сточной воде присутствуют сильные минеральные кислоты (серная, азотная, соляная).

Соединения хрома оказывают на организм человека и животных общетоксическое, раздражающее, кумулятивное, аллергическое, канцерогенное и мутагенное действие.

Производственные сточные воды в большинстве случаев представляют собой слабо концентрированные эмульсии или суспензии, со-

державшие коллоидные частицы размером 0,001- 0.1 мкм, мелкодисперсные частицы размером 0,1-10 мкм, а также частицы размером 10 мкм и более.

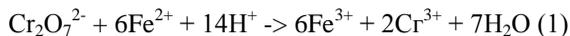
В процессе механической очистки из сточных вод достаточно легко удаляются частицы размером 10 мкм и более, мелкодисперсные и коллоидные частицы практически не удаляются. Для их очистки применяют методы коагуляции.

Методы коагуляции широко распространены для очистки сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной, легкой, текстильной и других отраслей промышленности [1].

Коагуляция - это слипание частиц коллоидной системы при их столкновениях в процессе теплового движения, перемешивания или введении специальных веществ. В результате коагуляции образуются агрегаты - более крупные (вторичные) частицы, состоящие из скопления мелких (первичных). Первичные частицы в таких агрегатах соединены силами межмолекулярного взаимодействия непосредственно или через прослойку окружающей (дисперсионной) среды. Коагуляция сопровождается прогрессирующим укрупнением частиц и уменьшением их общего числа в объеме дисперсионной среды. Коллоидные частицы, представляющие собой совокупность большого числа молекул вещества, содержащегося в сточной воде в диспергированном состоянии, при перемешивании прочно удерживают покрывающий их слой воды. Обладая большой удельной площадью поверхности, коллоидные частицы адсорбируют находящиеся в воде ионы преимущественно одного знака, слой, значительно понижающие свободную поверхностную энергию коллоидных частиц. Ионы, непосредственно прилегающие к ядру, образуют слой поверхностно-ядерных ионов, или так называемый адсорбционный слой.

При очистке хромсодержащих стоков необходимо провести процесс восстановления Cr^{3+} до Cr^{6+} .

В качестве реагентов-восстановителей можно сульфат двухвалентного железа. Раствор сульфата железа (в виде 10 %-ного водного раствора) вводят в реактор, в который поступают сточные воды. Восстановление Cr^{3+} до Cr^{6+} солями двухвалентного железа протекает с достаточно высокой скоростью не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной средах по реакциям:



Поэтому в случае применения сульфата железа (II) в качестве реагента-восстановителя предварительное подкисление сточных вод не требуется, а для полного восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} необходим лишь незначительный избыток реагента (около 5% от стехиометрического коли-

чества) независимо от исходной концентрации Cr^{6+} в сточных водах и величины pH. Недостатком использования сульфата железа, в качестве реагентов-восстановителей является более чем 4-кратное увеличение объема образующихся при последующей нейтрализации твердых осадков, поскольку на 1 массовую часть осадка гидроокиси хрома дополнительно образуется 3,12 массовых частей осадка гидроксида железа (III).

Соли железа, как коагулянты, имеют ряд преимуществ перед солями алюминия: лучшее действие при низких температурах воды; более широкая область оптимальных значений pH среды; большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев; возможность использовать для вод с более широким диапазоном солевого состава; способность устранять вредные запахи и привкусы, обусловленные присутствием сероводорода. Однако имеются и недостатки: образование при реакции катионов железа с некоторыми органическими соединениями сильно окрашивающих растворимых комплексов; сильные кислотные свойства, усиливающие коррозию аппаратуры; менее развитая поверхность хлопьев.

На кафедре охраны труда и природы проводятся лабораторные работы по изучению различных методов очистки сточных вод. Одна из таких работ посвящена реагентной очистке сточных вод, содержащих шестивалентный хром [2]. В качестве предлагается использовать сульфит натрия.

Цель проведенного исследования – изучить возможность использования в качестве восстановителя и коагулянта 10% раствор сульфата двухвалентного железа. Для этого необходимо определение оптимального значения величины pH реакционной среды и количества восстановителя.

На первом этапе были приготовлены из рабочего раствора H_2SO_4 и раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 5 хроматных растворов с концентрацией хромат ионов в 100 мг/дм^3 и значением pH от 1 до 5 pH. Количество восстановителя - 100% от стехиометрии (0,9 мл 10% раствора FeSO_4).

Результаты эксперимента показали, что наиболее оптимальными являются pH 2,06 и ниже.

На втором этапе работы было определено оптимальное количество восстановителя.

На восстановление 1 моля Cr (VI) требуется 2 моля ионов железа (II). Следовательно, для восстановления Cr (VI) в 100 мл хроматного раствора необходимо иметь 0,00057 моль ионов железа (II), что соответствует 9 мл 10% раствора железного купороса. Таким образом, 0,9 мл раствора сульфата железа соответствуют 100 % восстановителя от стехиометрии.

Были приготовлены 5 хроматных растворов с концентрацией хромат ионов в 100 мг/дм^3 и значением pH 2,06. Количество восстановителя -

90, 125, 175, 215 и 250 % от стехиометрии. После проведения восстановления, для более полного осаждения осадка, pH растворов довели до 9. Результаты показали, что полное восстановление ионов хрома и осаждение осадка протекает при количестве восстановителя 125% от стехиометрии.

Проведенные исследования позволяют модернизировать существующую лабораторную работу и более полно изучить процесс восстановления и осаждения соединений хрома, содержащихся в сточных водах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гвоздев А.А.* Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков / А.А. Гвоздев, Б.С. Ксенофонтов. М.: Химия, 1988. 343 с.
2. *Ахназарова С.Л.* Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. М.: Высш. шк., 1978.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Ю.А. Серебрякова, С.З. Калаева

Научный руководитель – С.З. Калаева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Проблема качества воды интересует не только специалистов данной области, но и, непосредственно, потребителей питьевой воды, т.к. ее качество влияет на здоровье человека. В работе определен состав питьевой воды из разных источников.

Ключевые слова: *питьевая вода, качество, состав, нормативные показатели.*

THE DEFINITION OF DRINKING WATER QUALITY

Y.A. Serebryakova, S.Z. Kalaeva

Scientific Supervisor – S.Z. Kalaeva, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The problem of water quality is of interest not only to specialists in this field, but directly to consumers of drinking water, because its quality affects human health. The paper defines the composition of drinking water from different sources.

Keywords: *drinking water, quality, composition, normative indicators.*

Вода играет исключительно важную роль в природе, в жизнедеятельности растений, животных и человека, которые в основном состоят из воды и без нее существовать не может.

Проблема обеспечения населения питьевой водой, отвечающей требованиям стандарта, является одной из основных задач, стоящих перед предприятиями и организациями водообеспечения России.

В результате зарегулирования рек и строительства на них водохранилищ создались условия для развития планктона, что способствует увеличению цветности и появлению в воде привкусов и запахов. Органические примеси и химические загрязнения выносятся в водоёмы с неочищенными сточными водами населённых пунктов и промышленных предприятий. Периодически возникающие аварийные ситуации приводят

к существенному ухудшению качества воды природных источников и соответственно качества питьевой воды [1].

С вводом СанПиН 2.1.4.1074-01 «Вода питьевая. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения» установлены более жесткие нормативные показатели химического состава и расширен круг нормативных показателей микробиологического состава воды, используемой в питьевых целях [2-4].

Для проведения исследования были взяты пробы питьевой воды из Ярославской области и г. Вологда. В табл. 1 приведены объекты исследования питьевой воды.

Таблица 1. Объекты исследования питьевой воды

Номер пробы	Объект исследования	Глубина, м
1	г.Вологда,	5
2	Водопроводная вода, ЯГТУ.	-
3	Ярославская область, Некрасовский район, д. Новые Липки	9
4	Ярославская область, Гаврилов-Ямский район, село Спас	10
5	Ярославская область, Ярославский район, поселок Речное	5
6	Ярославская область, Ростовский район, поселок Семibrатово, вода водопроводная.	-
7	Ярославская область, Гаврилов-Ямский район, деревня Прислон	7
8	Ярославская область, Ярославский район, поселок Красные ткачи, скважина	>100
9	Ярославская область, Борисоглебский район, село Покрово, родник	-
10	Водоочиститель «Аквален»	-

В отобранных пробах были определены следующие показатели: водородный показатель, жесткость воды, мутность и цветность, общее солесодержание, содержание нефтепродуктов, хлоридов и железа. Результаты определения показателей представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты экспериментальных данных

Пробы → Параметры ↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Норма по СанПиН 2.1.4.1074-01.
рН	7,20	6,69	7,41	7,64	7,40	7,76	8,40	7,37	7,93	6	6,0-9,0
Общее соледержание, мг/дм ³	1707,69	243,07	1338,46	692,31	1569,23	1523,07	769,23	1000	769,23	338,46	До 1000
Нефтепродукты, мг/дм ³	0,0248	0,0616	0,083	0,0466	0,0116	0,0233	0,11	0,0202	0,091	0,0016	0,3
Жесткость, мг/эkv/дм ³	8	3	6,9	5,5	7,5	7	5,25	6,1	5,6	2,5	до 7
Общее железо, мг/дм ³	5,1	3	1,6	0	3,8	1,7	4,3	2,2	3,5	0,1	до 0,3
Мутность, мг/дм ³	0,59	0,1	0,2	0	0	0	0	0,3	0	0	до 1,5
Цветность, градусы	46	10	49	1,9	1,9	4,9	29	3,5	0	0	до 20
Хлориды, мг/дм ³	10,65	7,1	7,1	10,65	7,1	10,65	7,1	3,5	10,65	0	До 30
Остаточный хлор, мг/дм ³	-	1,9	-	-	-	0 (не хлорируют)	-	-	-	0	0,3-0,5

Из таблицы видно, что во всех пробах, кроме пробы № 4 и 10 есть показатели, несоответствующие СанПиН 2.1.4.1074-01.

В пробе воды №1 из г.Вологда общее солесодержание превышает нормативные данные в 1,7 раза, жесткость превышает в 1,1 раза; содержание железа в 17 раз и цветность воды в 1,3 раза.

В пробе воды № 2 водопроводная вода из ЯГТУ общее содержание железа превышает нормативные данные в 10 раз, остаточное содержание хлора – в 4 раза.

В пробе воды № 3 из д. Новые Липки общее солесодержание превышает нормативные данные в 1,3 раза, содержание железа превышает 5 раз и цветность воды в 2,5 раза.

В пробе воды № 4 из села Спас все параметры находятся в соответствии с нормативными данными.

В пробе воды № 5 из поселка Речное общее солесодержание превышает нормативные данные в 1,5 раза, содержание железа в 12 раз, жесткость выше нормы.

В пробе воды № 6 из поселка Семибратово общее солесодержание превышает нормативные данные в 1,5 раза, содержание железа в 5 раза.

В пробе воды № 7 из д. Прислон общее содержание железа превышает нормативные данные в 14 раз и цветность воды в 1,5 раза.

В пробе воды № 8 из п. Красные Ткачи общее содержание железа превышает нормативные данные в 7 раз.

В пробе воды № 9 из села Покрово общее содержание железа превышает нормативные данные почти в 12 раз.

В пробе воды № 10 из водоочистителя «Аквален» все параметры находятся в соответствии с нормативными данными.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что питьевую воду можно употреблять только после водоочистителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лаврушина Ю.А.* Проблемы качества питьевой воды. М.: ИсводЦентр, 2011.
2. Гигиенические требования и нормативы качества питьевой воды» Минздрав России. М., 2003.
3. Санитарно-эпидемиологические правила и нормы по хозяйственно-питьевому водоснабжению и местам культурно-бытового водопользования: СанПиН 2.1.4. 1074-01.
4. Водоподготовка: Справочник / под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.

УДК 628.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В НЕФТЕШЛАМЕ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС СЖИГАНИЯ В УСТАНОВКАХ УЗГ

Е.А. Соколов, В.А. Красавин

Научный руководитель – В.А. Красавин, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Метод определения содержания серы в нефтешламе и влияние ее на процесс сжигания

Ключевые слова: метод определения серы, влияние серы

DETERMINATION OF SULFUR CONTENT IN OIL SLUDGE AND ITS INFLUENCE ON THE COMBUSTION PROCESS IN THE UNIT UZG

E.A. Sokolov, V.A. Krasavin

Scientific Supervisor – V.A. Krasavin, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Method of determination of sulfur content in oil sludge and its influence on combustion process

Keywords: method for the determination of sulfur, the effect of sulfur

Нефтешламы (нефтяные шламы) — это сложные физико-химические смеси, которые состоят из нефтепродуктов, механических примесей (глины, окислов металлов, песка) и воды. Соотношение составляющих нефтешлам элементов может быть самым различным.

Нефтяные шламы образуются при проведении таких производственных процессов, как переработка, добыча и транспортировка нефти. Данный тип отходов представляет большую опасность для окружающей среды и подлежит в первую очередь переработке, хотя захоронению по-прежнему подвергается большая часть нефтешламов.

Образовываться нефтешламы могут как в результате естественных контролируемых процессов (например, очистка нефти от примесей и во-

ды), так и от всевозможных аварий (разливов). В последнем случае при позднем обнаружении или масштабной аварии природе может быть нанесён огромный ущерб.

В зависимости от способа образования и, соответственно, физико-химического состава нефтяные шламы подразделяются на несколько групп или видов:

1) Придонные, образующиеся на дне различных водоёмов после произошедшего разлива нефти.

2) Образующиеся при бурении скважин буровыми растворами на углеводородной основе.

3) Образующиеся в процессе добычи нефти, а, точнее, в процессе её очищения. Дело в том, что добытая из скважины нефть содержит многочисленные соли, выпавшие твёрдые углеводороды, механические примеси (в том числе и частицы горных пород).

4) Резервуарные нефтешламы — отходы, которые образуются при хранении и транспортировке нефти в самых разнообразных резервуарах.

5) Грунтовые, являющиеся продуктом соединения почвы и пролившейся на неё нефти (причиной этого может быть как технологический процесс, так и авария). Этот вид нефтешламов (загрязнённых почв) относится к отходам только после размещения в накопителях отходов или на полигонах для переработки отходов.

Непосредственно содержание самой серы в нефти составляет от долей процента до 5-7%. Но общее содержание сернистых соединений в нефти может достигать и 30 %. В анализах, как правило, судят о содержании общей серы. Этот показатель является важнейшей технологической характеристикой сырой нефти, определяющей, в числе прочих, конечную ценность и стоимость нефти. Чем меньше серы, тем выше цена нефти.

Для нефтепродуктов сернистые соединения являются очень вредной примесью: они токсичны; они придают нефтепродуктам неприятный запах; вредно отражаются на антидетонационных свойствах бензинов; способствуют смолообразованию в крекинг-продуктах; вызывают коррозию металлов. Метод определения общей серы сжиганием в трубке предназначен для определения общей серы в маслах, в нефти и в остаточных нефтепродуктах.

Сущность метода заключается в сжигании навески нефти/нефтепродукта при 900-950⁰С, в приборе, представленном на рис. 1, в токе воздуха в кварцевой трубке, улавливании образующихся оксидов серы подкисленным раствором перекиси водорода и объёмном определении серы по количеству образовавшейся серной кислоты в поглотительном растворе. Аппарат для сжигания навески нефтепродукта изображен на рис. 1. Склянки 1-3 служат для очистки воздуха. Кварцевая трубка 4

соединяется с коленом 7 на шлифе. Подвижная электропечь должна обеспечивать, нагрев до 950°C .

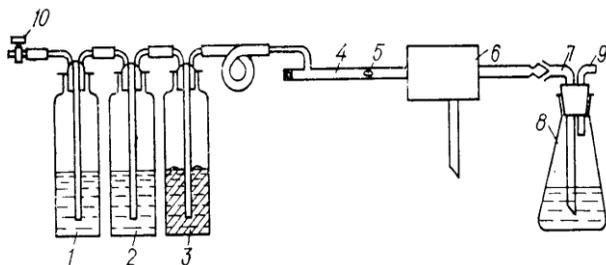


Рис. 1. Схема прибора для определения общей серы методом сжигания в трубке:

- 1 - склянка с 0,1M раствором KMnO_4 ;
- 2 - склянка 40%-ным раствором NaOH ;
- 3 - то же с ватой;
- 4 - кварцевая трубка;
- 5 - лодочка для навески;
- 6 - электропечь;
- 7 - соединительное кварцевое колено;
- 8 - абсорбер;
- 9 - трубка к вакуум-насосу

Перед началом работы в абсорбер 8 наливают 150 мл дистиллированной воды, 5 мл перекиси водорода и 7 мл 0,02 н раствора серной кислоты. Собирают прибор, как указано на рисунке 7, закрывают свободный конец кварцевой трубки пробкой и проверяют всю систему на герметичность. Для этого при закрытом кране на отводной трубке от промывной склянки 1 включают водоструйный вакуум-насос. Если система герметична, то ни в абсорбере, ни в промывных склянках не будет пробукливания пузырьков воздуха. После проверки на герметичность включают печь и вставляют в неё термопару так, чтобы спай её находился в середине печи.

Отбирают навеску анализируемого нефтепродукта в количестве от 0,05 до 0,2 г (в зависимости от ожидаемого содержания серы) в стандартную фарфоровую лодочку 5 с точностью до 0,0002 г. Навеска должна быть равномерно распределена по всему дну лодочки. Затем осторожно засыпают навеску измельченной и предварительно прокаленной при $900\text{--}950^{\circ}\text{C}$ шамотной глиной. При сжигании нефтяного кокса эту засыпку делать не надо.

Подготовленную лодочку вставляют в кварцевую трубку перед входом в печь. Закрывают отверстие трубки пробкой и включают вакуум-насос. Когда печь нагреется до 900°C , ее постепенно надвигают на лодочку. Для полного сгорания навески достаточно выдержки ее в печи в течение 30-40 мин. По истечении этого времени отодвигают печь, отключают вакуум и отсоединяют абсорбер. Промывают кварцевое соединительное колено 25 мл дистиллированной воды, сливая промывные воды в абсорбер.

После этого титруют содержимое абсорбера при помощи микробюретки 0,02 н раствором едкого натра в присутствии 8 капель смешанного индикатора до перехода красно-фиолетовой окраски в грязно-зелёный цвет. Совершенно аналогичным образом проводят контрольный опыт без навески нефтепродукта: титруют раствором едкого натра смесь 150 мл дистиллированной воды, 5 мл перекиси водорода и 7 мл 0,02 н раствора серной кислоты.

Содержание серы в загрязненном грунте нефтепродуктами составило:

$$x = \frac{(35 - 15) \cdot 0,00032}{0,24} \cdot 100 = 2,66 \%$$

Значение содержания серы в 2,6 % для первого опыта по значениям входит в пределы содержания серы для котельного топлива (0,5-3,5%). Поэтому сжигание данного продукта и сернистых мазутов проводят по специальным инструкциям во избежание отравления персонала дымовыми газами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паспорт установки УЗГ и нефтешламов.
2. *Бахтина Ю.В.* Инновационная технология переработки отходов предприятий нефтеперерабатывающей промышленности НГУ им. Н.И.Лобачевского ЗАО «Волгостальконструкция» / Ю.В. Бахтина, А.Т. Хегай. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://docplayer.ru/34533027-Innovacionnaya-tehnologiya-pererabotki-othodov-predpriyatiy-neftepererabatyvayushchey-promyshlennosti.html>
3. *Махнин А.А.* Техника защиты окружающей среды. Ч. 2 Техника защиты атмосферы : Учебное пособие / А.А. Махнин, Е.А. Фролова. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2014.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В НЕФТЕШЛАМЕ

Е.А. Соколов, В.А. Красавин

Научный руководитель – В.А. Красавин, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается метод Дина-Старка и определения воды в нефтешламе.
Ключевые слова: метод Дина-Старка, определение воды в нефтешламе.*

DETERMINATION OF WATER CONTENT IN THE SLUDGE

E.A. Sokolov, V.A. Krasavin

Scientific Supervisor – V.A. Krasavin, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Describes the method of Dean-stark and determination of water content in the sludge.

Keywords: the method of Dean-stark, the determination of water in the sludge.

Нефтешламы (нефтяные шламы) — это сложные физико-химические смеси, которые состоят из нефтепродуктов, механических примесей (глины, окислов металлов, песка) и воды. Соотношение составляющих нефтешлам элементов может быть самым различным.

Нефтяные шламы образуются при проведении таких производственных процессов, как переработка, добыча и транспортировка нефти. Данный тип отходов представляет большую опасность для окружающей среды и подлежит в первую очередь переработке, хотя захоронению по-прежнему подвергается большая часть нефтешламов.

Образовываться нефтешламы могут как в результате естественных контролируемых процессов (например, очистка нефти от примесей и воды), так и от всевозможных аварий (разливов). В последнем случае при позднем обнаружении или масштабной аварии природе может быть нанесён огромный ущерб.

В зависимости от способа образования и, соответственно, физико-химического состава нефтяные шламы подразделяются на несколько групп или видов:

1. Придонные, образующиеся на дне различных водоёмов после произошедшего разлива нефти.

2. Образующиеся при бурении скважин буровыми растворами на углеводородной основе.

3. Образующиеся в процессе добычи нефти, а, точнее, в процессе её очищения. Дело в том, что добытая из скважины нефть содержит многочисленные соли, выпавшие твёрдые углеводороды, механические примеси (в том числе и частицы горных пород).

4. Резервуарные нефтешламы — отходы, которые образуются при хранении и транспортировке нефти в самых разнообразных резервуарах.

5. Грунтовые, являющиеся продуктом соединения почвы и пролившейся на неё нефти (причиной этого может быть как технологический процесс, так и авария). Этот вид нефтешламов (загрязненных почв) относится к отходам только после размещения в накопителях отходов или на полигонах для переработки отходов.

Метод Дина Старка наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефти и нефтепродуктах. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями.

По этому методу в качестве растворителя используют бензин-растворитель, выкипающий при 80-100°C и содержащий не более 3% ароматических углеводородов. Для определения воды в нефтешламе собирается прибор, представленный на рис. 1.

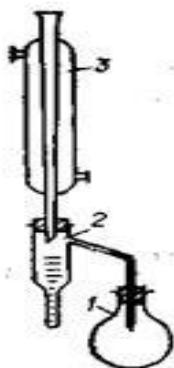


Рис. 1. Прибор Дина и Старка:

1 – круглодонная колба, 2 – насадка Дина-Старка,
3 – холодильник

Пробу нефти тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие нефти и нефтепродукты предварительно нагревают до 40-50°C. Из перемешанной пробы нефти или нефтепродукта берут 30 мл мерным цилиндром в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу. Затем в колбу этим же цилиндром отмеряют 50 мл растворителя и содержимое перемешивают. Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке (насадке Дина-Старка), а к верхней части приемника-ловушки на шлифе присоединяют холодильник.

Проведение анализа.

Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или на электрической плитке. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2-4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их сталкивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 мл и растворитель мутный, то приемник помещают на 20-30 мин в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления.

По опыту было взято 6,16 г нефтешлама.

Содержание воды: $1,1 / 6,16 \cdot 100\% = 17,9\%$.

По итогам опыта можно сказать, что содержание воды в нефтешламе до 20 % положительно играет в процессе сжигания нефтешлама в установках сжигания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеев А.А.* Проблемы обращения с отходами, загрязненными нефтепродуктами и пути их решения / А.А. Алексеев, И.Б. Ивановская // Нефтепромысловое дело. 2007.
2. *Махнин А.А.* Техника защиты окружающей среды. Ч 2. Техника защиты атмосферы: Учебное пособие / А.А. Махнин, Е.А. Фролова. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2014.
3. *Глазовская М.А.* Скорость самоочищения почв от нефти в различных природных зонах / М.А. Глазовская, Ю.И. Пиковский // Природа. 1980. №5. С.118.

УДК 574(075.8)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИКИ АДсорбЦИЕЙ НА МАГНЕТИТЕ

**К.Н. Щеникова, А.Н. Цыбанов, Н.Л. Маркелова,
М.А. Кручина, С.З. Калаева, В.М. Макаров**

Научный руководитель - В.М. Макаров, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрен способ получения магнетита из отходов производства и его использование для извлечения из сточных вод гальванического производства ионов цинка.

Ключевые слова: отходы производства, магнетит, гальваника, промывные сточные воды, ионы цинка, адсорбция.

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WASTEWATERS OF GALVANICBY ADSORPTION ON MAGNETITE

**K.N. Shchenikova, A.N. Tsibanov, N.L. Markelova,
M.A. Kruchina, S.Z. Kalaeva, V.M. Makarov**

Scientific Supervisor - V.M. Makarov, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The method of production of magnetite from industrial wastes and its use for extraction of zinc ions from wastewater is considered.

Keywords: waste production, magnetite, galvanic, washings wastewaters, zinc ions, adsorption.

Среди гальванических операций цинкование является доминирующей, а также требует наибольшее количество воды для промывки деталей, а следовательно, производит наибольшее количество сточных вод, которые требуется подвергать тщательной очистке [1]. Содержание иона Zn^{2+} в промывных сточных водах в концентрациях от 10 до 100 мг/дм³ вызывает гибель 50% тест-организмов, в качестве которых выступают дафнии или инфузории [2]. Наиболее распространенные соединения цинка, используемые в гальваническом производстве, это хлорид цинка и сульфат цинка. Попадая без надлежащей очистки в питьевую воду эти соли могут вызвать следующие симптомы отравления: рвота с примесью

крови, боли в области живота, возбуждение, судороги, почечная недостаточность, раздражения и прижигание слизистых оболочек, аллергические реакции. При расчете средних величин глобальных антропогенных загрязнений водной среды тяжелыми металлами цинку отведено первое место - 226 млн. тонн в год (Национальный институт водных ресурсов в Гермингтоне, Онтарио, Канада). Активная циркуляция ионов цинка в природных средах и неизбежно - по питьевым цепям создает серьезную угрозу здоровью современного человека и грядущих поколений.

Известно, что магнетит, обладающий кубической кристаллической сингонией шпинели [3], адсорбирует на гранях кристалла ионы, содержащиеся в жидкой фазе [4], в данном случае в промывной воде. Среди других причин адсорбции называют соответствие структур граней магнетита и адсорбирующегося гидратированного иона. На кулоновское и обычное поляризованное воздействие всегда накладываются также возникающие между ними дисперсионные силы. Существенно то обстоятельство, что обусловленное между ними взаимное притяжение действует между одноименно заряженными ионами, ослабляя тем самым эффект отталкивания [5].

Для очистки промывных сточных вод, содержащих 30 мг/дм^3 цинка, использован магнетит, полученный нами в результате термовосстановительного процесса при $t = 900^\circ\text{C}$ смеси электрокоагуляционного гальваношлама с отходом технического углерода. Состав гальваношлама приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав гальваношлама электрокоагуляционного способа очистки сточных вод гальваники

Показатели	Величина показателей
Влажность исходная, %	97 ± 1
Влажность после вакуум- или пресс-фильтров, %	70 ± 2 (паста)
Потери при прокаливании (600°C), %	$21,2 \pm 2,1$
Нефтепродукты, %	$2,2 \pm 0,3$
pH водной фазы, ед. pH	$7,9 \pm 0,4$
Водорастворимые соли, %	$2,61 \pm 1,4$
Массовая доля веществ, нерастворимых в HCl, %	$6,9 \pm 0,8$
Fe(OH) ₃	$51,7 \pm 5,6$
Ni(OH) ₂	$0,25 \pm 0,2$
Cu(OH) ₂	$0,58 \pm 0,33$
Cr(OH) ₃	$6,78 \pm 3,7$
Zn(OH) ₂	$9,98 \pm 2,6$
Цвет гальваношлама	коричневый

При этом источниками отходов технического углерода являются включенные в ФККО:

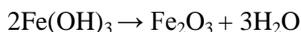
- код 3.12.112.91.29.3 "Смет углерода технического в его производстве";
- код 3.31.713.11.42.4 "Пыль технического углерода при газоотчистке в производстве резиновых смесей";
- код 3.31.055.12.40.4 "Отход технического углерода при его подготовке для производства резиновых смесей".

Для приготовления резиновых смесей используется гальваношлам в виде пасты, который под действием мешалки смесителя переходит в менее вязкое состояние и хорошо смешивается с отходом технического углерода, который вводят в соотношении 2:1 на сухое вещество гальваношлама. Технический углерод вводят тремя приемами. При перемешивании контакт между техническим углеродом и гальваношламом является достаточно хорошим, т.к. оба компонента состоят из наноразмерных частиц.

После сушки смеси до влажности 2% она подвергается прокатке в трехзонной печи:

1. Зона нагрева до 900°C;
2. Зона выдержки при температуре 900°C;
3. Зона охлаждения полученного продукта.

При осуществлении постепенного нагрева смеси основа гальваношлама претерпевает следующие изменения:



Остальные гидроксиды переходят в оксиды и образуют с некоторым количеством Fe_2O_3 шпинели типа $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, которые в приведенных в таблице 1 количествах, как было отмечено ранее [6], не оказывают существенного влияния на намагниченность насыщения магнетита.

Полученный магнетит подвергали размолу до полного просева через сито 30 мкм, и полученный адсорбент использовали для очистки воды от ионов цинка. Для проведения эксперимента готовился модельный раствор сульфата цинка, в котором концентрация Zn^{2+} составляла 30 мг/дм³. Эта концентрация несколько превышала реальную концентрацию в промышленных сточных водах по информации нескольких ярославских машиностроительных предприятий. В емкость с мешалкой заливается приготовленный раствор сульфата цинка, и при работающей мешалке засыпался порошок магнетита в количестве 10:1 к массе Zn^{2+} , содержащегося

в этом растворе. Число оборотов мешалки увеличивалось до такой степени, чтобы весь добавленный магнетит равномерно визуальнo распределялся по объему смесителя. Процесс перемешивания продолжался 15 минут, после чего суспензия поступала в отстойник, наружная сторона дна которого оборудована постоянными магнитами. Магнетит с адсорбированными ионами цинка в тонком слое движущейся суспензии "мгновенно" оседал на дно отстойника, а осветленная вода шла на определение остаточных концентраций ионов цинка. В условиях проведения опыта она составляла 5 мг/дм^3 , что соответствует предельно допустимой концентрации для питьевой воды. Но предельно допустимая подпороговая концентрация иона цинка, определяемая по влиянию на санитарный режим водоема, составляет 1 мг/дм^3 [7]. Поэтому необходимо совершенствовать технологические приемы при использовании в качестве адсорбента магнетита, чтобы достигнуть этой нормативной величины.

Одним из таких технологических приемов принята предварительная обработка в течение 2 минут полученного адсорбента-магнетита в электромагнитном аппарате, где рабочими элементами являются шары из гексаферрита бария диаметром 5-8 мм, совершающие хаотичные движения под влиянием электромагнитного поля в аппарате с частотой 50 Гц.

В результате интенсивного механического воздействия шаров из гексаферрита бария на частицы магнетита в нем происходит ряд существенных изменений:

- 1) активация атомов, составляющих молекулы магнетита, и переход электронов на более высокие энергетические уровни;
- 2) измельчение частиц магнетита с ростом удельной геометрической адсорбционной поверхности;
- 3) хемосорбция ионов цинка за счет образования вакансий в кристаллической решетке магнетита;

Добавление в ранее указанном количестве обработанного в электромагнитном аппарате магнетита в модельный раствор цинка с концентрацией Zn^{2+} 30 мг/дм^3 при одинаковом времени перемешивания позволило обеспечить достижение остаточной концентрации 1 мг/дм^3 . Эффект обработки, очевидно, может быть усилен увеличением времени обработки и изменения соотношения масс магнетита и шаров из гексаферрита бария.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для разных отраслей промышленности / СЭВ, ВНИИ ВОДТЕО Госстроя. М.: Стройиздат, 1978. 590 с.
2. Макаров В.М. Токсичные тяжелые металлы и их утилизация: учебно-методическое пособие / В.М. Макаров, С.З. Калаева, Н.Л. Маркелова. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. 115 с.

3. Будников П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. М.: Стройиздат, 1971. 487 с.
4. Хамский Е.В. Кристаллические вещества и продукты. Методы оценки и совершенствование свойств. М.: Изд-во "Химия", 1986. 224 с.
5. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.2. М.: Изд-во "Химия", 1973. 688 с.
6. Влияние катионов тяжелых металлов и способов модифицирования на фазовый состав и свойства продуктов электролиза со стальным анодом / В.М. Макаров, А.П. Юсова, В.Ф. Бабанин, А.В. Иванов, В.С. Журавлев; Яросл. политех. ин-т // Журн. приклад. химии. 1990. Т.63, №5. С.1144-1147.
7. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. 884 с.

УДК 614.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АСФАЛЬТОБЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Н.А. Юрова, О.П. Филиппова, В.Б. Доброхотов

Научный руководитель – О.П. Филиппова, д-р техн. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается возможность получения асфальтобетонной смеси с использованием в качестве наполнителя крупнотоннажных отходов машиностроительных производств – гальваношламов. Исследованы свойства минерального наполнителя. Представлены основные прочностные характеристики полученных образцов асфальтобетона.

***Ключевые слова:** гальваношлам, асфальтобетон, предел прочности на сжатие.*

RESEARCH OF THE OPPORTUNITIES OF PREPARATION OF ASPHALT CONCRETE USING THE WASTE PRODUCTS OF ENGINEERING INDUSTRY

N.A. Yurova, O.P. Filippova, V.B. DobrokhotoV

Scientific Supervisor - O.P. Filippova, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The possibility of obtaining asphalt concrete mix using a filler large-capacity waste of engineering industries – galvanic sludges. Some properties of mineral filler are examined. The basic strength characteristics of the received samples of asphalt concrete are presented.

***Keywords:** galvanic sludge, asphalt concrete, the tensile strength in compression.*

Проблемы загрязнения окружающей природной среды с каждым годом все более обостряются, причем их характер обретает глобальный масштаб. Поэтому главными задачами остаются внедрение малоотходных экологически безопасных технологий, а также процессов утилизации

промышленных отходов, снижающих антропогенную нагрузку на биосферу. Ликвидация высокотоксичных веществ, входящих в состав промышленных отходов, тем более актуальна с учетом снижения самоочищающей способности экосистемы при таком широкомасштабном внесении в нее ксенобиотиков, способствующих нарушению экологического равновесия в природе [1].

Гальваношламы представляют собой ценное вторичное сырье, так как содержат в своем составе смеси гидроксидов тяжелых металлов, в виде суспензии или пасты в зависимости от наличия обезвоживающих устройств на станции нейтрализации [2].

В настоящей работе на основе исследования состава и свойств гальваношламов предлагаются технологические решения по защите окружающей среды от тяжелых металлов, путем их применения для изготовления асфальтобетонных смесей.

Объектом исследования в данной работе является гальваношлам Ярославского завода дизельной аппаратуры участка электрокоагуляционной очистки хромсодержащих сточных вод.

В ходе исследования был определен химический состав гальваношлама Ярославского завода дизельной аппаратуры, который представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав гальваношлама

Показатели	Полученные значения, % мас.
Потери массы при просушивании	74,8
Потери массы при прокаливании	4,37
Содержание веществ, нерастворимых в соляной кислоте	2,87
Fe₂O₃	53
CaO	0,21
ZnO	2,41
Cr₂O₃	2,5
Содержание веществ, растворённых в воде	0,66
Массовая доля воды по Дину-Старку	73,3
Цвет гальваношлама	Коричнево-красный

Из приведенного химического состава видно, что гальваношламы содержат небольшое количество веществ, растворимых в воде, а также обладают высоким содержанием соединений железа. Можно отметить присутствие и соединений других металлов, а именно кальция, хрома, цинка.

При приготовлении асфальтобетонов существуют два способа введения наполнителя в смесь, а именно: либо непосредственно, при пере-

мешивании компонентов, либо при приготовлении асфальтового вяжущего. Исходя из этого, были указанными двумя способами изготовлены модельные образцы асфальтобетонов [1].

Образцы формируются при помощи прессования в стандартных цилиндрических формах диаметром 5 см. Из смеси каждого вида получаем по 2 образца примерно одного размера.

Полученные образцы модельных асфальтобетонов термостатировались при температуре -18 °С в течение 2 часов и подвергались испытаниям на растяжение при осевом раскалывании.

Для обработки результатов эксперимента используем новую разработанную нами методику. Для этого делаем несколько цифровых фотографий полученной плоскости раскалывания образцов.

Далее на каждом образце выделяем фрагмент так, чтобы его границы не выходили за границы изображения образца.

По содержанию черного цвета в полученном сером цвете можно судить о площади образца, покрытой битумом, далее рассчитывается процентное содержание черного цвета и таким образом можно судить об однородности материала.

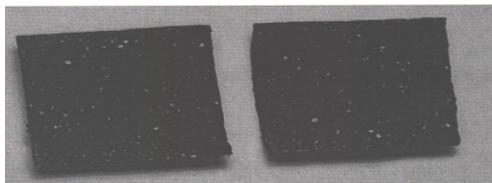


Рис. 1. Фотография образцов после раскалывания

Для исследования прочностных характеристик асфальтобетонов также были приготовлены несколько образцов. В табл. 2 представлены средние показатели свойств модельных асфальтобетонных смесей, в которых ГШ вводился в песок, а в таблице 3 – модельных асфальтобетонных смесей, в которых ГШ вводился в битум.

Таблица 2. Результаты определения свойств модельных асфальтобетонов, где ГШ вводился в песок

Образец		Плотность образца, г/см ³	Предел прочности на растяжение при раскалывании, МПа	Площадь поверхности, покрытой битумом, %
ГШ	Концентрация ГШ, % мас.			
Без ГШ	-	2,09	2,91	92,57
ЯЗДА	1%	2,11	3,43	92,38
	2%	2,11	3,01	90,88
	3%	2,10	3,09	91,38

Таблица 3. Результаты определения свойств модельных асфальтобетонов, где ГШ вводился в битум

Образец		Плотность образца, г/см ³	Предел прочности на растяжении при раскалывании, МПа	Площадь поверхности, покрытой битумом, %
ГШ	Концентрация			
Без ПГШ	-	2,09	2,91	92,57
ЯЗДА	1%	2,16	3,23	92,38
	2%	2,13	3,18	92,50
	3%	2,13	3,26	91,88

Как видно из таблиц, при добавлении ГШ в битум предел прочности на сжатие при раскалывании растет. Таким образом, внедрение предлагаемой технологии позволит решить не только экологические задачи, но и экономические, т.к. с использованием вторичного сырья снизится себестоимость покрытий при сохранении основных технических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соколов, Э.М.* Комплексная утилизация гальваншламов машиностроительных предприятий / Э.М. Соколов, В.М. Макаров, Н.И. Володин. Тула: ТулГУ, 2006. 264 с.
2. *Бек Р.Ю.* Воздействие гальванических производств на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба: аналитический обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1991. 88 с.

УДК 614.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АСФАЛЬТОБЕТОНОВ

Н.А. Юрова, О.П. Филиппова, В.Б. Доброхотов

Научный руководитель – О.П. Филиппова, д-р техн. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается схема образования гальваношлама Ярославского завода дизельной аппаратуры. Рассматривается возможность получения асфальтобетонной смеси с использованием в качестве наполнителя крупнотоннажных отходов машиностроительных производств – гальваношламов.

***Ключевые слова:** гальваношлам, асфальтобетон, порошкообразная добавка.*

RESEARCH OF THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF ASPHALT CONCRETES

N.A. Yurova, O.P. Filippova, V.B. Dobrokhотов

Scientific Supervisor - O.P. Filippova, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The scheme of galvanic sludge formation at the Yaroslavl Diesel Plant is considered/The possibility of obtaining asphalt concrete mix using a filler large-capacity waste of engineering industries – galvanic sludges.

***Keywords:** galvanic sludge, asphalt concrete, powder additive.*

В общей массе токсичных отходов промышленного производства значительную часть составляют отходы гальванических производств – гальваношламы, образующиеся при очистке сточных вод гальванических цехов. Они представляют собой ценное вторичное сырье, так как содержат в своем составе смеси гидроксидов тяжелых металлов. Гальваношламы наносят немалый ущерб природе, за который предприятие платит большие штрафы, поэтому при совершенствовании процессов очистки сточных вод гальванических цехов нет более важной задачи, чем обезвреживание и утилизация токсичных металлов, содержащихся в гальваношламах. В настоящей работе на основе исследования состава и свойств гальваношламов предлагаются технологические решения по защите ок-

ружающей среды от тяжелых металлов, путем их применения для изготовления асфальтобетонных покрытий. Состав асфальта в обязательном порядке включает в себя следующие составляющие: песок, битумное вяжущее (2,5-9% по массе), минеральные порошки. Песок используется природный (образовавшийся естественным путем и добываемый из месторождений) и дробленый (размельченные скальные породы и кристаллические шлаки). Также добавляют отсеvy продуктов дробления. При приготовлении различных марок асфальта используется щебень или гравий разных фракций и процентного соотношения, исключение составляют песчаные смеси - при их производстве крупный заполнитель не используется. [1]

Битум является смолоподобным продуктом и, как любая смола, он обладает скрепляющими свойствами лишь в разогретом состоянии. Именно поэтому асфальтобетон кладут горячим. Минеральные порошки получают с помощью помола доломитов, известняков и других карбонатных пород. Они повышают вязкость, и, как результат, прочность асфальтобетона, но в то же время избыток в составе асфальтобетона минеральных порошков сделает готовое покрытие более хрупким. Их содержание в смеси должно быть невысоким - в пределах 6-12%. Помимо основного состава разные марки асфальтобетона могут включать различные добавки - специальные химические вещества, которые придают материалу ряд полезных свойств (таких как морозостойкость, звукоизоляция, шероховатость поверхности, которая обеспечивает лучшее сцепление с шинами автомобилей), повышает твердость и прочность готового покрытия. [2]

В качестве химических добавок могут использоваться зола, сера, каучук, резина, латексные материалы и др. В данной работе в качестве добавки для приготовления асфальтобетона мы предлагаем использовать гальваношлам Ярославского завода дизельной аппаратуры. Объектом исследования в данной работе является гальваношлам Ярославского завода дизельной аппаратуры участка электрокоагуляционной очистки хромосодержащих сточных вод.

Прежде чем приступить к его анализу, рассмотрим схему образования данного гальваношлама. Хромовые промывные стоки с pH 5,0 поступают из цеха металлопокрытий в усреднитель гальванических стоков, где усредняются за счет большого объема усреднителя и перемешиваются сжатым воздухом. Усредненные хромосодержащие стоки ($Cr^{6+} = 300$ мг/дм³) подаются из усреднителя насосом в электрокоагулятор, где происходит их электрохимическая обработка, а именно восстановление хрома шестивалентного до хрома трехвалентного. Усредненные щелочные стоки с pH = 9 насосом из усреднителя, минуя электрокоагулятор, направляются в нейтрализатор. Из электрокоагулятора обезвреженные сто-

ки направляются в нейтрализатор, куда были направлены щелочные стоки. После нейтрализатора совместные стоки с рН = 6,5-8,5 насосом направляются отстойник, где по истечению 2–2,5 часов происходит отделение осадка от воды. В отстойнике компоненты стоков распределяются по удельным весам. Шлам оседает на дно отстойника, легкие составляющие поднимаются на поверхность. Осадок со дна и всплывающая часть на поверхности собираются скребковым транспортером. Осадок собирается к донным приемкам. Далее гальваношлам из отстойника влажностью 96-98%, перекачивается насосом в корыто вакуум – фильтра. Процесс фильтрации ведут под вакуумом 300-500 мм рт. столба по вакууметру на фильтрующем материале типа бельтинг. Паста, проходя зону просушки на фильтрующем барабане, отжимается до влажности 60-80%. При этом рН пасты должен быть не менее 6,5 при содержании водорастворимых солей не более 0,5%. Промывные воды с вакуум – фильтра через распределительную головку отсасываются вакуум – насосом поступают на станцию нейтрализации, концентрация взвешенных частиц в стоках не должна превышать 200 мг/л. Паста влажностью 60-80% снимается ножом с полотна барабана вакуум – фильтра в транспортируемую емкость и отправляется на переработку. Для испытаний требуется примерно 100 граммов смеси. Поскольку из-за высокой вязкости точная дозировка битума является более сложной задачей, подготовку начинают с дозировки именно битума. В специальные предварительно взвешенные баночки отбирается примерно по 100 грамм нефтяного строительного битума марки БН50/50.

Потом по полученной массе битума определяется и взвешивается определенное количество порошка прокаленного гальваношлама. Процентное содержание гальваношлама в образцах соответствует указанному в табл. 1.

Таблица 1. Массовая доля порошкообразной добавки содержащейся в образце

Номер образца	Содержание прокаленного гальваношлама, %			Доломитовая мука
	300 °С	600 °С	900 °С	
1	0,5	1	1	1
2	1,0	2,5	2	2
3	1,5	7,5	5	5
4	2,0	10	7,5	7,5
5	2,5	15	10	10
6	5,0		15	15
7	7,5			
8	10,0			
9	12,5			
10	15,0			

После этого баночки с битумом нагревают на закрытой электроплитке до размягчения и добавляют в него порошок гальваношлама. Смесь перемешивают в гомогенизаторе и оставляют остывать под тягой. Для исследования прочностных характеристик асфальтобетонов также были приготовлены несколько образцов.

При добавлении ГШ в битум предел прочности на сжатие при раскалывании растет. Таким образом, внедрение предлагаемой технологии позволит решить не только экологические задачи, но и экономические, т.к. с использованием вторичного сырья снизится себестоимость покрытий при сохранении основных технических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соколов, Э.М.* Комплексная утилизация гальваношламов машиностроительных предприятий / Э.М. Соколов, В.М. Макаров, Н.И. Володин. Тула: ТулГУ, 2006. 264 с.
2. *Бек Р.Ю.* Воздействие гальванических производств на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба: аналитический обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1991. 88 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА НЕФТЕПРОДУКТА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И.М. Янин, Н.Л. Маркелова, А.С. Данилова

Научный руководитель – Н.Л. Маркелова, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Опасными загрязнителями всех компонентов природной среды являются нефтесодержащие отходы. Одним из наиболее перспективных методов обезвреживания данных отходов является метод криодеэмульсации. Данный метод позволяет выделить из нефтесодержащих отходов воду и нефтяные фракции.

Ключевые слова: нефть, высоковязкий нефтесодержащий отход, деэмульгирование, инфракрасная спектроскопия.

OIL COMPOSITION INFRARED ANALYSIS

I.M. Yanin, N.L. Markelova, A.S. Danilova

Scientific supervisor - N.L. Markelova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Oil-contaminated waste is one of the most wide-spread and therefore dangerous environment pollutants. In the issue of its detoxification the cryodemulsification method proves to be of a considerable value. The method allows to split water and the oil fractions off the toxic waste.

Keywords: oil, highly viscous oil-condemned waste, demulsification, infrared analysis.

Одним из наименее распространённых и малоизученных способов разделения водонефтяных эмульсий и, в частности, высоковязких нефтесодержащих отходов (ВНО) является эффект вымораживания воды из эмульсионной среды – метод криодеэмульсации. В предыдущих работах было установлено, что замораживание и оттаивание вызывает дестабилизацию структуры ВНО, которая проявляется в ускорении его обезвоживания при центрифугировании. Используя метод криодеэмульсации, из ВНО выделяется не только вода, но и легкие нефтяные фракции, что способствует увеличению глубины переработки нефти.

В работе исходное содержание воды в ВНО составляло 38 % масс. Отход был заморожен и нагрет до температур 20 и 40 °С. Далее пробы центрифугировали. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты исследования ВНО после криоэмульсации

	T, °С	Выделилось воды, мл	Выделилось нефтепродукта, мл	Остаточное содержание воды, % мас.
Проба 1	20	9,5	1,5	16
Проба 2	40	8,5	2,5	16,5

Из таблицы следует, что замороженный при ВНО обезвоживается до остаточного содержания воды 16-16,5 % мас., что позволяет использовать обезвоженный продукт в качестве выгорающей добавки при производстве керамзита. Для выделения большего количества легких нефтяных фракций предварительно замороженный ВНО следует нагреть до 40 °С.

Установлено, что метод криоэмульсации позволяет выделить до 2% нефтяных фракций из ВНО. Состав нефтяных фракций был определен методом инфракрасной спектроскопии [1,2]. Инфракрасная (ИК) спектроскопия является одним из наиболее мощных аналитических методов и повседневно используется в фундаментальных и прикладных исследованиях, а также для контроля производственных процессов. Результаты эксперимента представлены на рис. 1 и в табл. 2.

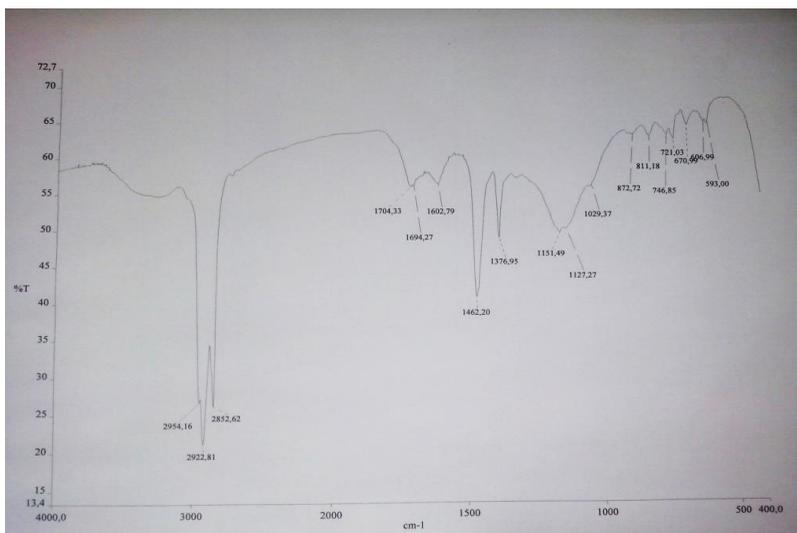


Рис. 1. ИК-спектр выделенных нефтяных фракции

Таблица 2. Состав нефтяных фракций, выделенных из ВНО

Фракция	Количество, % мас.
Парафиновая	22,16
Ароматическая	15,01
Нафтенная	62,83

Установлено, что преобладающая нефтяная фракция - нафтенная, также в пробе присутствует небольшое количество парафиновых и ароматических соединений [1, 2].

Нафтенные углеводороды - циклоалканы (цикланы – c - C_nH_{2n}) - входят в состав всех фракций нефтей, кроме газов. В среднем в нефтях различных типов они содержатся от 25 до 80 % мас.

Распределение нафтенных углеводородов по фракциям нефти самое разнообразное. Их содержание обычно растет по мере утяжеления фракций и только в наиболее высококипящих масляных фракциях падает. В некоторых нефтях нафтены распределены почти равномерно по фракциям.

Нафтенные углеводороды являются наиболее высококачественной составной частью моторных топлив и смазочных масел. Моноциклические нафтенные углеводороды придают автобензинам, реактивным и дизельным топливам высокие эксплуатационные свойства, являются более качественным сырьем в процессах каталитического риформинга. В составе смазочных масел нафтены обеспечивают малое изменение вязкости от температуры (т.е. высокий индекс масел). При одинаковом числе углеродных атомов нафтены по сравнению с алканами характеризуются большей плотностью и, что особенно важно, меньшей температурой застывания.

Используя метод криодеэмульсации для обезвоживания ВНО, мы не только уменьшаем количество отхода, но и существенно расширяем сырьевую базу для производства строительных материалов. Так же данный метод позволяет извлечь из отхода нефтяные фракции, которые предполагается использовать в качестве сырья для производства различных видов топлив.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов А.С. Обработка данных инфракрасной Фурье-спектроскопии. Методическое пособие: препринт № 832 Ф / А.С. Крылов, А.Н. Втюрин, Ю.В. Герасимова. Красноярск: Ин-т физики СО РАН, 2005. 48 с.
2. Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа: электронная и ИК-спектроскопия отражения, люминесцентная и рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рефрактометрия, термометрия, кинетическая рН-метрия, индикаторный метод – РЦА. Ч.II / А.П. Нечипоренко, С.М. Орехова, Л.В. Плотникова, Е.Н. Глазачева, К.В. Волкова, М.В. Успенская. СПб: Университет ИТМО, 2016, 2016. 181 с.

СЕКЦИЯ «ФИЗИКА И МАТЕМАТИКА»

УДК 629.734/735

КОСМИЧЕСКИЕ ОРБИТАЛЬНЫЕ СТАНЦИИ. ДОСТИЖЕНИЯ И ПОТЕРИ

С.С. Аникеев, А.А. Залуцкий, Н.А. Седьмов

Научный руководитель – Н.А. Седьмов, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены этапы освоения космического пространства с применением орбитальных станций. Назначение и характеристики станций различаются. Судьба некоторых из них весьма драматична.

Ключевые слова: орбитальная космическая станция, летательный аппарат, спутник планет.

SPACE ORBITAL STATION. ACHIEVEMENT AND LOSSES

S.S. Aniceev, A.A. Zalutskii, N.A. Sed`mov

Scientific Supervisor – N.A. Sed`mov, Candidate of Physics
and Mathematics Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The stages of space exploration using orbital stations are considered. The purpose and characteristics of the stations vary. The fate of some of them is very dramatic.

Keyword: space orbital station, an aircraft, a satellite of planet.

Орбитальные станции

Создание орбитальных станций является одним из важнейших этапов в изучении космоса человеком. С помощью орбитальных станций мы можем изучать долговременное воздействие невесомости на живые организмы, исследовать земную поверхность и проводить опыты в условиях реального (космического вакуума). Для создания таких великих станций затрачивались годы труда лучших инженеров стран мира, и ог-

ромные денежные средства. Но все те усилия, что были затрачены на создание, эксплуатацию, длительную консервацию и захоронение станций, являются вполне оправданными. Мы рассмотрим этапы создания ДОС (долговременных орбитальных станций) и ОПС (орбитальных пилотируемые станции), преимущества каждого нового поколения станций над предыдущим и расскажем о каждой станции в отдельности

Серия станций "Салют" ("Алмаз")

Начало длительному пребыванию на орбите положили космонавты, летавшие ещё на простых пилотируемых кораблях. На корабле Союз-9 был поставлен один из первых рекордов по длительности пребывания на орбите - 17 суток. Состояние космонавтов после этого полёта показало, что для нормальной работы необходимо создание специальных комплексов, которые могли бы принимать на себя большую часть функций "дома" и "работы" на орбите для космонавтов. "Проиграв" лунную гонку, советские инженеры решили во что бы то ни стало выиграть "орбитальную". И это, честно говоря, у них это получилось. В 1971 году на свет появилась серия ДОС "Салют".

Салют 1 - Самая первая орбитальная станция. Это была станция первого поколения (первое поколение имеет один стыковочный узел, а последующие поколения больше). К этой станции были направлены 2 экспедиции: Союз-10 и Союз-11. Стоит отметить, что станция сама по себе справилась со всеми задачами. Станция создавалась в основном для проверки работоспособности человека при длительном пребывании в условиях малой гравитации. На ней за одну успешную миссию был установлен новый и нереальный для того времени рекорд пребывания человека в космосе - 23 дня. Так же была выполнена очень большая научная программа, связанная с исследованием земной поверхности, а также астрономическими наблюдениями. Однако с обоими кораблями, которые летали к ней, произошли нештатные ситуации.

Далее, после первой орбитальной станции, было создано и выведено на орбиту несколько секретных ДОС и ОПС. Информация о них весьма скудная и практически не разглашается до сих пор. Ряд станции были потеряны, так и не введенными в эксплуатацию. Некоторые из них считались военными орбитальными станция и их "серия" была названа алмаз. (Но чаще всего их название "маскировали" за типичным обозначением космического аппарата "Космос")

Салют-6, Салют-7 - станции второго поколения. Они имели уже по 2 стыковочных узла, что позволяло значительно продлить пребывание экспедиций на орбите, потому что можно было отправлять грузовые корабли непосредственно во время присутствия экипажа на станции. Так же стали возможны пребывание на станции большого количества человек, поскольку к станции могли одновременно пристыковаться два пилоти-

руемых корабля. Именно с этой станции Светлана Савицкая вышла в открытый космос и стала первой женщиной-космонавтом, кто работал в открытом космическом пространстве.

Для снабжения этих станция в своё время и были разработаны "грузовые" корабли "прогресс" (беспилотный аналог Союза) и "ТКС", тяжёлый корабль, по размерам и массой сопоставимый с самой станцией. Со станцией Салют 7 связан один из известнейших подвигов наших космонавтов - "Оживление мёртвой станции" Все станции и корабли обеспечения "заканчивали своё существование" после выполнения своей миссии сгорая в атмосфере и их "останки" подали в океаны.

Скайлеб

В США примерно в тоже время, после окончания лунной программы, тоже начали разрабатывать свой аналог наших Салютов. И Американские инженеры нашли довольно интересный и практичный способ создания такой станции. После завершения лунной программы у США осталась ракета Сатурн 5, целью которой в своё время было доставка лунных модулей к луне. Инженеры взяли 3 ступень (бак, весьма большого объёма) и переделали его в жилой модуль. Так в 1973 году и появилась на свет Скайлеб - единственная полноценная ДОС США. Она была действительно больших размеров, почти в 5 раз превосходила Союз по внутреннему объёму. Это делало её гораздо комфортнее для астронавтов, и соответственно, давало больше возможностей для проведения научных исследований на станции. По сути, она и является первой станцией второго поколения. Однако оба стыковочных узла так и не были использованы одновременно.

На станции Скайлеб главным объектом исследования был человек. Остальные исследования проводились гораздо меньше, чем изучение человеческого организма в условиях невесомости. На станции так же ставились рекорды своего времени по пребыванию человека в космосе. Первая же экспедиция (Скайлеб-2) побила рекорд, установленный на Салют-1 (28 дней против 2). На этой станции тоже были проблемы, например из-за механической ошибки во время выведения, не раскрылась вторая солнечная батарея, что не позволяло использовать её ресурсы на все 100%. В 1979 году станция разрушилась в атмосфере.

Спейслеб

Стоит упомянуть про спейслеб. По факту, это единственная орбитальная станция, которая была возвращена на Землю. Но её нельзя считать полноценной ОПС или ДОС из-за, того что она находилась в космическом челноке Спейс Шаттл. Но сама идея выводить специальные лаборатории для проведения конкретных исследований на не большой срок является отличной.

Мир

Самая успешная Советско-Российская ДОС. Предмет нашей гордости и небольшой зависти других стран. Эта станция является представителем станций третьего поколения. Отличие этой станции в том что, она является многомодульной и собирается на орбите за несколько запусков грузовых ракет. На ней поставлен, и до сих пор не побит рекорд непрерывного пребывания человека в космосе. Валерий Поляков пробыл на Мире 437 суток. На данной станции начался новый этап развития сотрудничества России и США в космосе. Благодаря этому через несколько лет началось создание МКС (Международной космической станции).

Судьба станции печальна. Из-за отсутствия финансирования и стремления развивать международный проект, станцию решено было затопить. Это решение до сих пор вызывает много споров, но факт остаётся фактом - мы расстались с одной из лучших станций за всё время в 2001 году

МКС

Международная космическая станция (МКС) самый современный, самый дорогой, самый крупномасштабный проект в космосе. Ещё не было такой сплочённости стран в космосе как при создании и эксплуатации МКС. В этом проекте участвуют все мировые державы (кроме Китая).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Савинных В.П.* Записки с мёртвой станции. М.: ИД «Системы Алиса», 1999.

ГРАВИТАЦИОННЫЙ МАНЕВР И ЕГО УПРОЩЕННЫЕ МОДЕЛИ

В.А. Банухин, М.А. Глущенко, А.Ю. Соколов

Научный руководитель – А.Ю. Соколов, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрен гравитационный маневр космического аппарата в поле тяготения планеты на основании законов сохранения. Показаны принципиальные ограничения упрощенных моделей этого явления, позволяющие полнее осознать физику данного процесса.

Ключевые слова: Гравитационный маневр, закон сохранения, гелиоцентрическая система отсчета.

GRAVITY ASSIST AND IT'S SIMPLIFIED MODEL

V.A. Banuhin, M.A. Glushenko, A.Y. Sokolov

Scientific Supervisor – A.Y. Sokolov, Candidate of Physics
and Mathematics Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The gravity assist of the spacecraft in the gravitational field of the planet based on conservation laws is considered. The principal limitations of simplified models of this phenomenon, allowing to realize more fully the physics of this process, are shown.

Keywords: Gravity assist, the law of conservation, the heliocentric system of reference.

Масса космического аппарата (КА) пренебрежимо мала по сравнению с массой планеты, поэтому с большой точностью можно считать, что он не оказывает влияния на движение планет, положение которых в свою очередь хорошо известно заранее. Известны также массы, скорости и другие параметры планет. Если мы знаем положение КА относительно планет, то, значит, мы знаем и его гравитационное ускорение, а следовательно, зная его скорость в начальный момент времени сможем рассчитать его положение и скорость в каждый последующий момент времени. Эта баллистическая задача достаточно

легко решается методом численного интегрирования с учетом высокой производительности современных компьютеров. Однако конечные положение КА и его скорость могут оказаться далеки от заданных, так как сильно зависят от начальных условий. Для упрощения решения этой проблемы в большинстве случаев оказывается возможным рассматривать движение КА в поле притяжения одного небесного тела. Так вблизи планет солнечной системы гравитационное ускорение Солнца мало по сравнению с притяжением планет, и наоборот сравнительно велико вдали от планет. Пренебрегая влиянием всех других планет и Солнца, т. е. рассматривая ограниченную задачу двух тел, мы можем обнаружить и исследовать некоторые принципиальные моменты, которые могли бы от нас скрыться, решая мы задачу численными методами с учетом влияния всех космических тел. Одним из таких эффектов является ускорение КА полем тяготения планеты при пролете вблизи нее. Говоря о таком ускорении КА, имеется в виду не только изменение скорости КА по модулю, но и по направлению без использования тяги двигателя КА. Этот эффект называется гравитационным маневром (ГМ). Предложен он был еще на заре космической эры. В сегодняшнее время практически ни один межпланетный космический полет не обходится без целой серии таких гравитационных маневров.

Играя важную роль в космической баллистике этот эффект может служить и прекрасным примером в изучении законов физики, и прежде всего законов сохранения. Действительно, изменение скорости КА происходит в результате взаимодействия его с гравитационным полем планеты. Как известно это поле потенциально, и, следовательно, в результате этого взаимодействия выполняются не только законы сохранения импульса и момента импульса, но и закон сохранения механической энергии (приливными неупругими деформациями и прочими потерями механической энергии здесь можно пренебречь). Взаимодействие КА и планеты, приводящее к ГМ, существенно в пределах «сферы действия планеты» (за определением этого термина можно обратиться к литературе) и занимает некоторое время, в течение которого скорость аппарата изменяется. Однако, с точки зрения результата, не важно как конкретно происходит это изменение (если только мы не собираемся посетить эту планету), а важна конечная скорость вне сферы действия планеты. Поэтому космические баллистики весь процесс называют «гравитационным ударом». И вот тут появляется аналогия между ГМ и упругим ударом мяча о движущуюся массивную стенку или упругим столкновением двух шаров существенно различной массы.

Потенциальную энергию КА в центральном поле тяготения планеты запишем в виде

$$\Pi = -\frac{GMm}{r},$$

здесь мы положили потенциальную энергию равной нулю на бесконечности и учли, что сила тяготения как градиент потенциальной энергии направлена к центру планеты. Задав начальные условия: v_0 и r_0 – скорость в начальный момент времени на расстоянии r_0 от центра планеты можем записать закон сохранения энергии:

$$\frac{mv_0^2}{2} - \frac{GMm}{r_0} = \frac{mv^2}{2} - \frac{GMm}{r},$$

откуда преобразовав и сократив на m , получим

$$v^2 = v_0^2 - \frac{GM}{r_0} \left(1 - \frac{r_0}{r}\right)$$

- скорость КА на любом расстоянии от центра планеты. Из последнего выражения в частности следует, что при бесконечно большом удалении КА от планеты в начале и в конце $(r_0, r \rightarrow \infty) v_0 = v$. Т.е. никакого выигрыша в скорости мы не получили. Однако закон сохранения механической энергии мы записали в системе координат, жестко связанной с центром планеты, в которой планета покоится. Такой же результат мы получим при упругом ударе мяча о неподвижную стенку или покоящийся шар бесконечно большой массы. Картина проясняется, когда мы перейдем в гелиоцентрическую систему координат. Примем допущения, что КА и планета не существенно изменили свое расстояние до Солнца за время ГМ, поэтому изменением их потенциальной энергии в гравитационном поле Солнца пренебрежем, а условие для расстояний КА от планеты $(r_0, r \rightarrow \infty)$ сохраним. Тогда получим

$$\frac{mV_0^2}{2} = \frac{mV^2}{2} + \Delta K_{пл},$$

Здесь уже мы через V_0 и V обозначили начальную и конечную скорости КА в гелиоцентрической системе координат, ΔK — приращение кинетической энергии планеты. Кроме того мы можем записать закон сохранения импульса:

$$\overline{mV_0} = \overline{mV} + \overline{\Delta P},$$

где ΔP - приращение импульса планеты. В силу малости массы КА по сравнению с массой планеты результат их взаимодействия не скажется на движении планеты. Изобразим диаграмму скоростей КА на рис. как один из возможных вариантов.

Схема позволяет понять, что в данной конкретной ситуации планета догоняет КА и сообщает ему дополнительный импульс $m\Delta V$. В

литературе показано, что угол поворота скорости аппарата φ в планетоцентрической системе координат зависит от прицельного расстояния d и определяется выражением

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{GM}{d v_0^2} .$$

В то же время приращение скорости КА определяется через угол φ и v_0 из простых геометрических соображений (рис. 1):

$$\Delta V = 2 v_0 \sin \frac{\varphi}{2} .$$

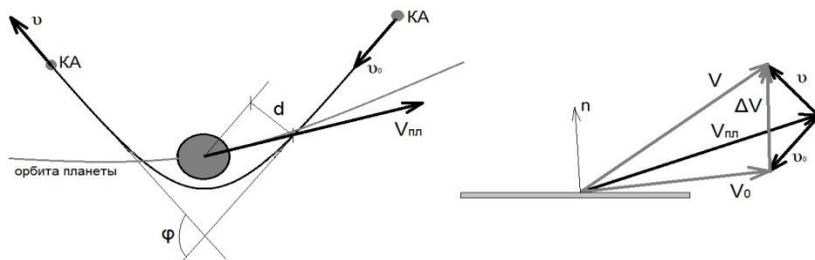


Рис. 1

Из последнего выражения следует, что максимальное приращение скорости КА будет достигнуто, если $\varphi/2$ будет равно 90^0 , что в свою очередь произойдет при стремлении прицельного расстояния к 0.

В этом пределе максимальное приращение скорости КА будет $\Delta V = 2v_0$. Так как планета имеет конечный размер, то максимальный эффект не достигим. Кроме того цель ГМ не только изменить скорость КА, но и задать нужное направление в гелиоцентрической системе координат. Самым эффективным для этих целей оказывается подбор прицельного расстояния еще при подлете к сфере действия планеты, когда сравнительно незначительный импульс двигателя КА резко изменяет d .

Как мы видим, законы сохранения, с помощью которых описывается ГМ, аналогичны и в случае упругих взаимодействий тел. Поэтому можно провести аналогию между ГМ и упругим столкновением мячика с массивной стенкой, что очень часто делается в популярных изложениях сути ГМ. Упругая массивная стенка схематично изображена на рис. вместе с вектором нормали к ней, который должен и, как мы видим, совпадает по направлению с вектором ΔV . В случае со стенкой угол, на который изменяется направление вектора скорости в системе координат, жестко связанной со стенкой, очевиден и зависит от поворота

вектора нормали к стенке по отношению к вектору скорости. Повернув стенку так, чтобы вектор входной скорости v_0 был противоположен вектору нормали, мы получим $\varphi = 180^\circ$ и максимальное приращение скорости $\Delta V = 2v_0$ полученное из теории ГМ. В такой модели отсутствует прицельное расстояние, но легко понятен угол поворота планетоцентрической скорости. Однако модель со стенкой не учитывает зависимость угла поворота от входной скорости, которая есть в теории. Здесь сила, с которой стенка действует на КА (мячик) всегда определяется соотношением $\frac{r}{F} = m \frac{\Delta V}{\Delta t}$, однако при ГМ эта сила определяется расстоянием от КА до центра планеты, а время действия силы – скоростью КА. Вот почему при увеличении входной скорости КА ΔV сначала растет, а при дальнейшем увеличении $v_0 \rightarrow \infty$ стремится к 0, так как гипербола траектории полета при увеличении входной скорости и прицельного расстояния распрямляется. Теория дает следующее выражение для приращения скорости КА:

$$\Delta V = \frac{2v_0}{1 + \left(\frac{v_0}{v_{кр}}\right)^2},$$

здесь $v_{кр}$ – круговая или первая космическая скорость планеты. В частности из этой формулы следует красивый вывод, что максимальное приращение скорости КА будет, если v_0 будет равно первой космической скорости планеты $v_{кр}$. Таким образом в векторной диаграмме скоростей ГМ после задания входной скорости и скорости планеты мы должны определиться с направлением вектора выходной скорости, конец которого лежит на сфере с центром в начале вектора v_0 и радиусом равным v_0 . Модель ГМ на примере упругого столкновения маленького шарика с шаром большой массы нам представляется более интересной. В ней уже есть зависимость между прицельным расстоянием и углом поворота вектора скорости. Следует, однако, в обеих моделях учитывать, что в случае ГМ действуют силы притяжения, а в упрощенных моделях силы отталкивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левантовский В.И. Механика космического полета в элементарном изложении. М. : Наука, 1980.
2. Савельев И.В. Курс физики: Учебник: В 3 т. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит-ры, 1989.

ГЕНЕРАТОР ТЕСЛА

И.А. Беляев, Е.Н. Школьников, Н.А. Седьмов

Научный руководитель – Н.А. Седьмов, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Генератор Тесла в последнее время стал очень популярным устройством. В интернете и в специализированных журналах можно найти огромное количество схем и описаний данного генератора. Собрав такое устройство, можно почувствовать себя “повелителем” молний. По замыслу самого Теслы, данное устройство является передатчиком свободной энергии. Эта энергия может быть доставлена в любую точку без проводов. В курсе физики – это демонстрация явления электрического разряда в газах.

Ключевые слова: генератор Тесла, разряд в газах, стример.

TESLA GENERATOR

I.A. Belyaev, E.N. Shol`nikov, N.A. Sed`mov

Scientific Supervisor – N.A. Sed`mov, Candidate of Physics
and Mathematics Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The Tesla generator has lately become a very popular device. On the internet and specialized magazines you can find a huge number of diagrams and descriptions of this generator. Having assembled such device, you can feel like “master” of lightning. According to Tesla, this device is a transmitter of free energy. This energy can be delivered to any point without wires. In the course of physics is the demonstration of the phenomenon of electric discharges in gase.

Keyword: Tesla generator, discharge in gases, streamer.

Трансформатор Тесла – единственное из изобретений Николы Тесла, носящих его имя сегодня. Это классический резонансный трансформатор, производящий высокое напряжение при высокой частоте. Оно использовалось Теслой в нескольких размерах и вариациях для его экспериментов. Прибор был создан 22 сентября 1896 года и заявлен патентом № 568176 от 22 апреля 1896 года «Аппарат для производства элек-

трических токов высокой частоты и потенциала».

Тесла поставил перед собой задачу научиться передавать электрическую энергию на большие расстояния без проводов.

Указать конкретный год, когда именно пришла к ученому эта идея, вряд ли можно точно, однако известно, что 20 мая 1891 года Никола Тесла выступил с подробной лекцией в Колумбийском университете, где представил сотрудникам Американского института инженеров свои идеи и кое-что проиллюстрировал, показав наглядные эксперименты.

Целью первых демонстраций было – показать новый способ получения света посредством использования для этого токов высокой частоты и высокого напряжения, а также раскрыть особенности этих токов. Справедливости ради отметим, что современные энергосберегающие люминесцентные лампы работают именно на принципе, который как раз и предложил для получения света Тесла.

Окончательная теория относительно именно беспроводной передачи электрической энергии вырисовывалась постепенно. Ученый потратил несколько лет жизни, доводя до ума свою технологию, много экспериментируя и совершенствуя кропотливо каждый элемент схемы, он разрабатывал прерыватели, изобретал стойкие высоковольтные конденсаторы, придумывал и модифицировал контроллеры цепей, но так и не смог воплотить свой замысел в жизнь в том масштабе, в каком хотел.

Принцип работы трансформатора тесла

Трансформатор Тесла состоит из двух обмоток – первичной (L_p) и вторичной (L_s).

К первичной обмотке подводится переменное напряжение, и она создает магнитное поле. При помощи этого поля энергия из первичной обмотки передается во вторичную обмотку. В этом трансформатор тесла очень похож на самый обычный “железный” трансформатор.

Вторичная обмотка вместе с собственной паразитной (C_s) емкостью образуют колебательный контур, который накапливает переданную ему энергию. Часть времени вся энергия в колебательном контуре хранится в виде напряжения. Таким образом, чем больше энергии мы вкачаем в контур, тем больше напряжения получим.

Тесла обладает тремя основными характеристиками – резонансной частотой вторичного контура, коэффициентом связи первичной и вторичной обмоток, добротностью вторичного контура.

Что такое резонансная частота колебательного контура, нам известно. Подробнее остановимся на коэффициенте связи и добротности.

Коэффициент связи определяет, насколько быстро энергия из первичной обмотки передается во вторичную, а добротность – насколько долго колебательный контур может сохранять энергию (рис. 1).

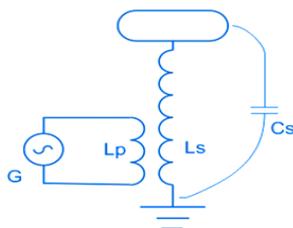


Рис. 1

Интересная аналогия

Аналогия с качелями

Для того чтобы лучше понять, как колебательный контур накапливает энергию, и откуда в тесле берется такое большое напряжение, представим качели, которые мы раскачиваем. Качели – это колебательный контур, мы – это первичная обмотка. Скорость качелей – это ток во вторичной обмотке, а высота подъема – наше долгожданное напряжение.

Мы толкаем качели, и таким образом передает в них энергию. И вот, за несколько толчков, качели раскачались и подлетают так высоко, как это только возможно – они накопили много энергии. То же самое происходит и с генератором, только когда энергии становится слишком много, происходит пробой воздуха, и мы видим наши красивейший стример.

Естественно, раскачивать качели нужно не просто так, а в точном согласии с их собственными колебаниями. Количество колебаний качелей в секунду называется “резонансная частота”.

Участок траектории полета качели, на протяжении которого мы их толкаем в сторону определяет коэффициент связи. Если мы будем отклонять качели на длину руки, то раскачаем их очень быстро, но качели смогут отклониться только на длину нашей рук. В таком случае говорят, что коэффициент связи равен единице. Наши качели с большим коэффициентом связи – это аналог обычного трансформатора.

Теперь рассмотрим ситуацию, когда мы только немного подталкиваем качели. В этом случае коэффициент связи мал, а качели отклоняются намного дальше – мы теперь их не держим. Качели придется раскачивать дольше, но с этим справится даже очень слабое воздействие, чуть-чуть толкая их каждый период колебаний. Такие качели и есть аналог трансформатора Тесла.

Итак, чем больше коэффициент связи, тем быстрее во вторичный контур накачивается энергия, но при этом выходное напряжение получается меньше.

Теперь рассмотрим добротность. Добротность – это противоположность трению в качелях. Если трение очень большое (низкая добротность), то мужик своими слабенькими толчками не сможет их раскачать.

Таким образом, коэффициент связи и добротность контура должны быть согласованы для достижения максимальной высоты качелей (максимальной длины стримера).

Так как добротность вторичной обмотки в трансформаторе Тесла – величина не постоянная (она зависит от стримера), то согласовать эти две величины очень не просто, и поэтому её подбирают опытным путем.

Строение генератора тесла

Тороид – выполняет три функции.

Первая – уменьшение резонансной частоты – это актуально для таких типов катушек как (SSTC и DRSSTC), так как силовые полупроводники плохо работают на высоких частотах.

Вторая – накопление энергии перед образованием стримера. Чем больше тороид, тем больше в нем накоплено энергии, и в момент, когда воздух пробивается, тороид отдает эту энергию в стример, таким образом, увеличивая его. Для того чтобы извлечь выгоду из этого явления в теслах с непрерывной накачкой энергии, используют прерыватель.

Третья – формирование электростатического поля, которое отталкивает стример от вторичной обмотки теслы. От части эту функцию выполняет сама вторичная обмотка, но тороид может ей хорошо помочь. Именно по причине электростатического отталкивания стримера, он не бьет по кратчайшему пути во вторичную обмотку.

Защитное кольцо – предназначено для того, чтобы стример, попав в первичную обмотку, не вывел электронику из строя (рис. 2). Эта деталь устанавливается на трансформатор, если длина стримера больше длины вторичной обмотки. Представляет собой незамкнутый виток медного провода (чаще всего, немного толще, чем тот из которого изготавливается первичная обмотка). Защитное кольцо заземляется на общее заземление отдельным проводом.

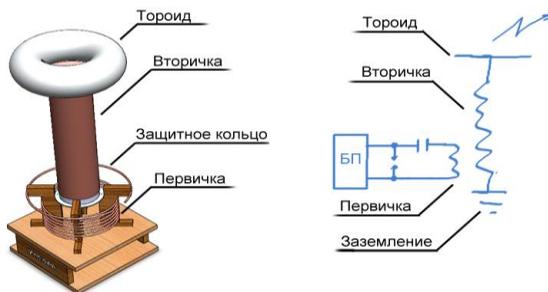


Рис. 2

ФИЗИКА И ДЕТСКИЕ ИГРУШКИ. МЫЛЬНЫЕ ПУЗЫРИ

М.В. Гуляев, Н.А. Седьмов

Научный руководитель – Н.А. Седьмов, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Мыльные пузыри, удивительная детская забава, используются в физике для объяснения явления интерференции. Рассматривается интерференция в тонких пленках, объясняется радужная окраска пузырей. Обсуждается применение интерференции на практике: просветление оптики, интерферометры.

***Ключевые слова:** интерференция, мыльные пузыри, интерферометры, просветление оптических сред.*

PHYSICS AND CHILDREN'S TOYS. BUBBLES

M.V. Gulyaev, N.A. Sed'mov

Scientific Supervisor – N.A. Sed'mov, Candidate of Physics
and Mathematics Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Soap bubbles, an amazing children's fun, is used in physics to explain the phenomenon of interference. Interference in thin films is considered, rainbow coloring of bubbles is explained. The application of interference in practice is discussed: reduction of light reflection from the lens surface, interferometers

***Keyword:** interference, bubbles, interferometers, optical medium illumination..*

Введение

Мыльный пузырь просто тонкая пленка из мыльной воды, образующая шар. И живет он совсем недолго. Уже через несколько секунд или лопается сам, или исчезает после прикосновения. Но сколько этот переливающейся всеми цветами радуги шарик вызывает счастья, смеха, восторга, визга, беготни. Каждый из нас в своей жизни сталкивался с магией мыльных пузырей. Они завораживают, заставляют верить в чудеса. И всегда доставляют море радости детворе.

Объект

Мыльный пузырь – тонкая плёнка мыльной воды, наполненная воздухом, обычно в виде сферы с переливчатой поверхностью (рис. 1).



Рис. 1

Пузырь существует, потому что поверхность любой жидкости (в данном случае воды) имеет некоторое поверхностное натяжение, которое делает поведение поверхности похожим на поведение чего-нибудь эластичного. Однако пузырь, сделанный только из воды, нестабилен и быстро лопается. Для того чтобы стабилизировать его состояние, в воде растворяют какие-нибудь поверхностно-активные вещества, например, мыло. Распространенное заблуждение состоит в том, что мыло увеличивает поверхностное натяжение воды. На самом деле оно делает как раз обратное: уменьшает поверхностное натяжение примерно до трети от поверхностного натяжения чистой воды. Когда мыльная пленка растягивается, концентрация мыльных молекул на поверхности уменьшается, при этом увеличивается поверхностное натяжение.

Переливчатые «радужные» цвета мыльных пузырей наблюдаются вследствие интерференции световых волн и определяются толщиной мыльной пленки. Но увидеть переливы цветов можно не сразу, а с течением времени, когда толщина пленки пузыря будет разной. Интерференция – это явление сложения световых волн, которое приводит к перераспределению освещенности в различных точках. Калейдоскоп цветов, которыми переливаются мыльные пузыри, вызывается сложной структурой света и тем, как он отражается от поверхности пузырей. Белый свет состоит из множества цветов, каждый из которых характеризуется собственной длиной волны. Когда свет падает на поверхность мыльного пузыря, часть световых волн сразу же отражается. Часть остальных проходит через стенку пузыря, преломляется в ней и затем отражается от внутренней поверхности. Когда эти волны встречаются с волнами, отраженными от внешней поверхности, их гребни и впадины не всегда выстраиваются одинаково. Если гребни и впадины совпадают, волны усиливают друг друга. Если гребни и впадины не совпадают, волны ослабляют друг

друга в явлении, называемом интерференцией волн. В результате на мыльной пленке появляется радуга, поскольку переменная толщина пленки приводит к образованию интерференционных узоров и отражению света в виде лучей различного цвета с собственной длиной волны.

Хотя верхняя часть мыльного пузыря имеет практически постоянную толщину, кривизна его поверхности вызывает интерференцию в каждой точке (рис. 2). Совпадающие гребни волн усиливают друг друга (левый рисунок) волны в противофазе (правый рисунок) друг друга гасят.

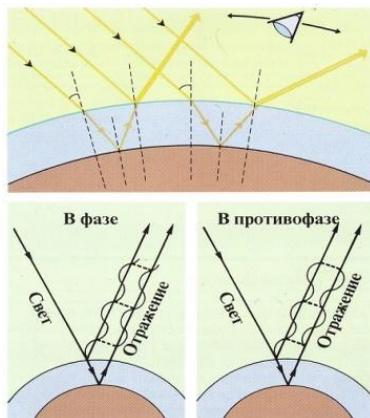


Рис. 2

При прохождении белого света через призму, наблюдается его разложение, на семь основных цветов радуги: красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, фиолетовый. Волны с меньшей длиной волны преломляются под большими углами. Фиолетовые лучи, имеющие самую меньшую длину волны, отклоняются сильнее всего, в то время как красные, имеющие наибольшую длину волны, отклоняются слабее других. При выходе из призмы получается расходящийся пучок цветных лучей, который при проектировании на экран образует чередующиеся окрашенные полосы, составляющие солнечный спектр (рис. 3).

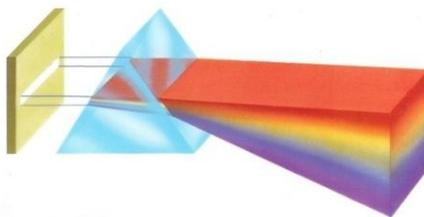


Рис. 3

Интерференцию также можно увидеть: на нефтяной пленке на поверхности воды, на поверхности некоторых морских и речных раковин, на крыльях бабочек, на ограненных драгоценных камнях.

Применение интерференции:

1. По интерференционной картине можно выявлять и измерять неоднородности среды, в которой распространяются волны, или отклонения формы поверхности от заданной.

2. Просветление оптики – это нанесение на поверхность линз, граничащих с воздухом, тончайшей плёнки или нескольких слоёв плёнок один поверх другого. Это позволяет увеличить светопропускание оптической системы и повысить контрастность изображения за счёт подавления бликов. Значения показателей преломления чередуются по величине и подбираются таким образом, чтобы за счёт интерференции уменьшить (или совсем устранить) нежелательное отражение.

3. Интерферометр – измерительный прибор. Принцип действия интерферометра заключается в следующем: пучок электромагнитного излучения (света, радиоволн и т. п.) с помощью того или иного устройства пространственно разделяется на два или большее количество когерентных пучков. Каждый из пучков проходит различные оптические пути и направляется на экран, создавая интерференционную картину, по которой можно установить разность фаз интерферирующих пучков в данной точке картины.

Интерферометры применяются как при точных измерениях длин, в частности в станко- и машиностроении, так и для оценки качества оптических поверхностей и проверки оптических систем в целом.

ФИЗИКА И ДЕТСКИЕ ИГРУШКИ. СПИННЕР

А.А. Гущин, Н.А. Седьмов

Научный руководитель – Н.А. Седьмов, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Популярная детская игрушка является хорошей демонстрационной моделью по физике. В разделе механики эта игрушка демонстрирует применение закона сохранения импульса. Показано применение данного закона в технике и современных технологиях.

Ключевые слова: спиннер, момент импульса, закон сохранения, гироскоп.

PHYSICS AND CHILDREN'S TOYS. "SPINNER"

A.A. Guschin, N.A. Sed'mov

Scientific Supervisor – N.A. Sed'mov, Candidate of Physics
and Mathematics Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Popular children's toy is a good demonstration model in physics. In the mechanics section, this toy demonstrated the application of the momentum conservation law. The application of this law in technology is shown

Keyword: spinner, the angular momentum, conservation law, gyroscope.

Откуда появился спиннер

Считается, что первым изобретателем фиджетспиннера была Кэтрин Хеттингер. Именно она придумала спиннер. По образованию она была инженер-химик. Об этом изобретении впервые было опубликовано в ряде печатных изданий: «New York Post», «The Guardian» и «The New York Times». В интервью она рассказывала, что идея создания спиннера посетила её в Израиле, когда она смотрела, как мальчишки кидали камни в полицейских. Она сразу начала думать о том, чтобы сделать такую «игрушку», которая бы помогла детям высвободить негативные эмоции и концентрироваться на других, безопасных вещах.

Другая история об интервью говорит, о том, что Кэтрин придумала вертушку для своей дочери. К сожалению, она сама не могла часто играть

с дочкой из-за болезни, поэтому изобрела интересную замену. Популярность такой игрушки прижилась, и Кэтрин стала изготавливать спиннеры дома (хотя они не были похожи на сегодняшние вертушки), и продавала их на ярмарках во Флориде США.

В 1994 году 28 мая Кэтрин подала патент на фиджетспиннер. Это было круглое устройство с мягким пластиком и расширением по центру для удержания его пальцами. К сожалению, ни один производитель не согласился в производстве таких игрушек. В 2005 году срок действия её патента истек, и она не стала его продлевать.

В текущее время спиннер, созданный Кэтрин, и современный «fidgetspinner» абсолютно не похожи. Поэтому в настоящее время до конца и не ясно, кто является автором данной игрушки. Точно так же, как и нет ясного понимания патентного статуса изделия.

А кто же является официальным изобретателем спиннера?

В 2014 году подобную вертушку для личных целей изобрел Скотт МакКоскери. Она ему помогала справляться со стрессом на бизнес-встречах. Она то и представляет собой железное вращающееся устройство. Об этой анти-стресс игрушке узнали многие его знакомые, и пошли заказы на изготовление. А в 2016 году Скотт и его друг оформили заявку на патент современного фиджетспиннера.

Спиннер не только игрушка, которая помогает справиться со стрессом или развивать мелкую моторику пальцев детей, но и хорошая демонстрационная модель. С помощью этой «игрушки» можно наблюдать проявление фундаментального закона сохранения момента и импульса.

Момент импульса

При сравнении законов поступательного и вращательного движений видна аналогия между ними. Во вращательном движении аналогом силы становится её момент, аналог массы - момент инерции. Моментом импульса (количества движения) материальной точки A относительно неподвижной точки O называется физическая величина, определяемая векторным произведением: $\dot{\vec{L}} = [\dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{p}}]$, или $\dot{\vec{L}} = [\dot{\vec{r}} \cdot m\dot{\vec{v}}]$, где $\dot{\vec{r}}$ - радиус-вектор, проведенный из точки O в точку A , $\dot{\vec{p}} = m\dot{\vec{v}}$ - импульс материальной точки (рис. 1); $\dot{\vec{L}}$ - псевдовектор, направление которого совпадает с направлением поступательного движения правого винта при его вращении от $\dot{\vec{r}}$ к $\dot{\vec{p}}$.

Таким образом, момент импульса твердого тела относительно оси равен моменту инерции тела относительно той же оси, умноженному на угловую скорость, т.е. $\dot{\vec{L}} = J\dot{\vec{\omega}}$.

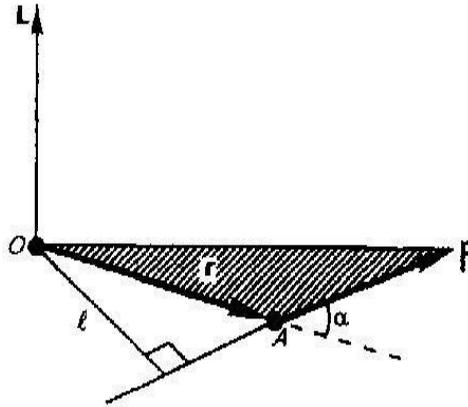


Рис. 1

Если момент внешних сил относительно неподвижной оси вращения тождественно равен нулю, то момент импульса относительно этой оси не изменяется в процессе движения. Момент импульса и для незамкнутых систем постоянен, если результирующий момент внешних сил, приложенных к системе, равен нулю.

Данный закон используется в реальных устройствах, с которыми мы сталкиваемся в повседневной жизни, или в технике.

Велосипед, велосипедное колесо

Что помогает держать равновесие на велосипеде? Оказывается, гироскопический эффект (рис. 2).

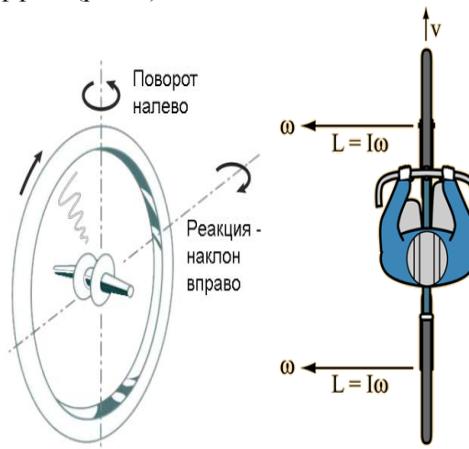


Рис. 2

Раскрученное колесо обладает всеми свойствами гироскопа. Чем больше его масса (точнее, момент инерции) и скорость вращения, тем сильнее действие гироскопического эффекта. Если колесо повернуть налево вокруг вертикальной оси, оно наклонится в правую сторону. А если его наклонить влево, то оно послушно повернется налево. Оба этих эффекта (их называют гироскопической прецессией) оказываются до крайности полезными для автоматического удержания равновесия и для руления.

Гироскоп. Гироскопический эффект. Гироскопическая прецессия

Гироскоп (от др. греч. «вращение» и «смотреть») – это массивное тело, быстро вращающееся вокруг одной из своих главных осей инерции, способное измерять изменение углов ориентации связанного с ним тела относительно инерциальной системы координат.

Принцип действия гироскопов основан на фундаментальном *законе сохранения угловых моментов (законе сохранения момента импульса)*: «Если результирующий момент всех внешних сил относительно неподвижной оси вращения тела равен нулю, то момент импульса относительно этой оси не изменяется со временем».

Используется гироскоп в различных навигационных устройствах кораблей, самолетов, ракет (гироскомпас, гиро горизонт). Один из примеров навигационного гироскопа изображен на рис. 3.

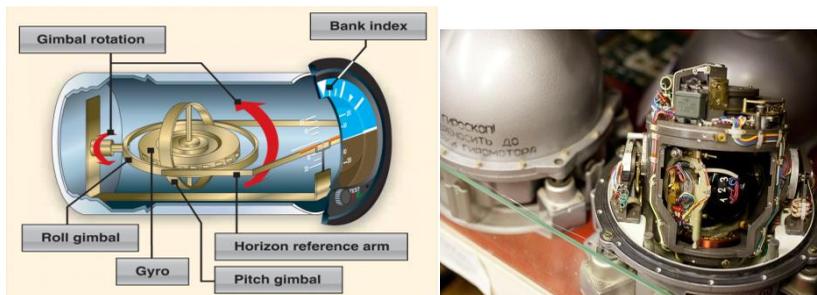


Рис. 3

ЛУННЫЙ ЗАГОВОР

М.-А. И. Идилов, А.Ю. Соколов

Научный руководитель – А.Ю. Соколов, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

На сегодняшний день существует множество людей, уверенных в фальсификации миссии Аполлон–11. Данная статья – это попытка научного объяснения несостоятельности аргументов сторонников «лунного заговора».

Ключевые слова: лунный заговор, миссия Аполлон–11, высадка на Луну.

MOON LANDING CONSPIRACY THEORIES

M.-A.I. Idilov, A.Y. Sokolov

Scientific Supervisor – A.Y. Sokolov, Candidate of Physics
and Mathematics Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

To date, there are many people who are confident of falsifying the mission of Apollo 11. This article is an attempt to scientifically explain the failure of the arguments of the supporters of the 'lunar conspiracy'.

Keywords: lunar conspiracy, the mission of Apollo 11, moon landing.

Каждая научная теория, каждое явление должны быть подвержены сомнению и детальному изучению – только так возможно развитие человечества. Скептицизм – это маяк для мудреца, однако порой, в него можно врезаться...

21 июля 1969 года, в 2 часа 56 минут астронавт Аполлона 11 Нил Армстронг совершил маленький шажок, ставший огромным скачком для всего человечества. Освоение Луны, как первого космического объекта – это великое достояние для каждого из нас, породившее в сердцах веру в то, что некогда недостижимый космос будет исследован человеком.

Однако высадка на луну и космическая программа Аполлон стали поддаваться сомнению: появились «мудрецы», которые врезались в маяк... С момента завершения программы Аполлон 11 появились люди, которые отрицали высадку на Луну, называя ее фикцией, а всю программу «Аполлон» Лунным заговором. Стали выходить саркастические газетные новости, книги, в которых авторы из-за

собственного невежества оспаривали факт подвига человечества, однако свое распространение данная теория получила лишь с появлением общедоступного интернета и, особенно, это коснулась Российской Федерации.

По данным Всероссийского центра изучения общественного мнения (ВЦИОМ) с высказыванием «Американцы не высаживались на Луну, их высадка снята в голливудских павильонах» согласилось 40% россиян. Популярные российские публицисты и журналисты, вроде Александра Гордона и Юрия Мухина, используя ряд «научных» аргументов формируют в наших головах ошибочное представление об Аполлоне 11. В данной статье будут рассмотрены и объяснены самые популярные аргументы сторонников Лунного заговора.

Первым аргументом против программы Аполлона всегда выдвигается развивающийся на ветру американский флаг. На видеосъемке экипажа Аполлона 11 заметна «рябь» на поверхности звездно-полосатого полотна, которую сторонники лунного заговора считают результатом воздействия ветра, невозможного в вакууме.

Разумеется, ни о каких порывах ветра на поверхности Луны не может быть и речи: движение флага было вызвано затухающими колебаниями – вид колебаний, энергия которых уменьшается с течением времени, самым простым примером может послужить постепенная остановка пружинного маятника. Дело в том, что из-за толстых перчаток скафандра астронавтам, при установке флага, не удалось раздвинуть телескопическую трубу горизонтальной перекладки на полную длину, в связи с чем на флаге возникла рябь, создавшая иллюзию ветра, а вызванные взаимодействием астронавтов с флагом колебания в условиях отсутствия сопротивления воздуха затухают дольше, что заставляет нас наблюдать движение полотна.

Отсутствие звезд. Как известно, на Луне крайне разреженная атмосфера из водорода, гелия, неона и аргона, это означает, что «небо» над нашим спутником должно быть усеяно звездами близлежащих систем и галактик, однако на снимках миссии небо сугубо черное.

На самом деле не на всех снимках Аполлона нет звезд: фото, сделанные из слабоосвещенной кабины во время полета, это подтверждают, однако фотографии самих астронавтов не могут этим похвастаться. Чтобы разобраться в этом вопросе, необходимо понимать принцип работы фотоаппарата: любой объект обладает способностью поглощать или отражать свет. При фотографировании на пленочный фотоаппарат световые лучи, рассеянные предметом, при помощи объектива фокусируются на фотопленке, и при открытии затвора фотоаппарата на некоторое время, называемое выдержкой, производят изменения в светочувствительном слое фотопленки, что в свою очередь помогает нам зафиксировать изображение. В зависимости от освещения

используют различное время выдержки. Так для фотографий залитой солнечным светом поверхности Луны необходимо было использовать самую короткую выдержку, которая не позволяла проработать звезды на абсолютно черном фоне, однако позволила запечатлеть важные для той съемки объекты: астронавтов, пейзаж и спускаемый аппарат. Кстати, если посмотреть на фотографии звездного неба с Земли, то можно наблюдать некую размытость. Это связано с тем, что фотографы для запечатления звезд на фотоаппарат используют длинную выдержку, а так как объекты во вселенной находятся в постоянном движении, то свет от одной и той же звезды поступает с разных точек пространства, искажая изображение.

При наличии единственного источника света, тени от объектов должны падать в одном направлении. На фото, предоставленных Аполлоном 11, где единственным источником света являлось Солнце, тени от оборудования и астронавтов падают по-разному, будто источников света несколько.

Температура на поверхности Луны под воздействием прямых солнечных лучей может достигать 117 градусов по Цельсию, что является губительным для человека, поэтому командой NASA было спланировано время высадки, когда солнце находилось низко над горизонтом Луны, а лучи падали полого. Из-за этого возвышенности и кратеры сильно меняли направление теней, создавая иллюзию нескольких источников света. Стоит учесть, что одни лунные сутки равняются 29 земным, поэтому за два с половиной часа, что Нил Армстронг и Базз Олдрин были на Луне, солнце оставалось фактически под одним углом относительно их места высадки. Помимо этого, все тени на фото Аполлона при удалении от тела, создавшего их, не расходятся, что возможно только под действием плоскопараллельного пучка света, который и создает Солнце. При условиях земного или студийного освещения тени будут расходиться. Единственный способ получить плоскопараллельный пучок света в студии – это использование источника света из миллиона лазерных лучей, которые, подобно пикселям на экране мониторов, будут расположены и закреплены плотно друг к другу, однако в 1969 году лазеры были большими и дороже всей миссии Аполлона, что не позволило бы создать из них источник плоскопараллельного света, к тому же, доступные на тот момент лазеры были красного цвета, что не позволило бы нам увидеть цветные фотографии с высадки на Луну.

Лунный модуль весом 17 тонн и его ракетные двигатели не оставили на поверхности луны кратеров, при этом следы ног астронавтов, гораздо меньшей массы четко видны.

С учетом слабой лунной гравитации и вычетом массы израсходованного топлива, вес лунного модуля после посадки весил 1,22 т, при этом площадь его опор достаточно большая, что снижало давление

на поверхность. Ракетный двигатель во время последней фазы прилунения развивал тягу в несколько раз меньше максимальной, только компенсируя вес посадочного модуля, чтобы тот не упал. По расчётам, давление на поверхность в этот момент составляло меньше 1/10 атмосферы, что совершенно недостаточно для образования кратера. Астронавты в свою очередь передвигаясь прыжками, оказывали большое давление на лунную поверхность, кроме того, из-за отсутствия атмосферы необработанные водой и воздухом песчинки лунного грунта имеют острые грани, сцепляющие их друг с другом, что делает след астронавта четким и хорошо заметным.

Последним распространенным аргументом в пользу Лунного заговора является высота прыжка астронавтов при передвижении: сила тяжести на Луне в 6 раз меньше земной, что означает возможность прыжка в 6 раз выше, чем на Земле, но астронавты поднимаются лишь на пару десятков сантиметров.

Согласно закону всемирного тяготения два тела притягиваются друг к другу с силой, прямо пропорциональной произведению масс этих тел и обратно пропорциональной квадрату расстояния между ними ($F = G \frac{m_1 m_2}{r^2}$), однако изменение силы притяжения приводит к изменению веса тела – силы, с которой тело действует на опору, а не массы тела. Масса астронавта, из-за надетого скафандра, составляла около 200 кг, в связи с чем падение на острые камни Луны могло повредить системы жизнеобеспечения скафандра и привести к летальному исходу астронавта, что заставляло его соблюдать меры предосторожности. Несмотря на это, Базз Олдрин, держась за лестницу лунного модуля, смог оторвать свое тело на высоту около метра, приведя ноги в горизонтальное положение, что в условиях земной силы притяжения, в надетом скафандре, было бы невозможным.

Порой, политические и национальные настроения оказывают влияние на восприятие научных достижений. Из-за воздвигнутых искусственных границ, мы с удивительной легкостью, оскорбляя самих себя, как представителей человечества, пытаемся доказать, что один из величайших подвигов нашей истории – это подделка и ложь. Скептицизму должно придаваться любое свершение, однако вызван он должен быть научным сомнением, а не политической обидой. Для достижения будущего, человечество должно быть целым, объединенным вокруг науки, механизмом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Попов А.И.* Американцы на Луне. Великий прорыв или космическая афера? М.: Изд-во «Вече», 2009.
2. *Ральф Рене.* Как NASA показало Америке Луну. М.: Изд-во «НЦ ЭНАС», 2009.
3. *Первушин А.* Почему американцы точно были на Луне // МирФ. 2016. 22.07.16. Литературный обзор.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ИЗЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ СТЕНДЕ

К.А. Комаров, А.Д. Константинов

Научный руководитель – Т.Е. Созинова, канд. техн. наук, доцент

Ивановский государственный энергетический университет

В статье рассмотрен процесс теплообмена излучением от поверхностей твердых образцов. Представлена методика определения коэффициента излучения поверхности металлических образцов. Приведены результаты проведенных экспериментов.

Ключевые слова: радиационный теплообмен, коэффициент излучения, экспериментальная установка, пирометр, тепловизор.

DEFINITION OF METALL SAMPLES THERMAL RADIATION COEFFICIENT ON EXPERIMENTAL STAND

K.A. Komarov, A.D. Konstantinov

Scientific Supervisor – T.E. Sozinova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Ivanovo State Power University

The paper examines thermal radiation process on surface of solid samples. A method for determining the thermal radiation coefficient on surface of metal samples is presented. The results of the experiments are presented.

Keywords: radiation heat transfer, thermal radiation coefficient, experimental stand, pyrometer, thermovisor.

Максимальной лучеиспускательной способностью обладает абсолютно чёрное тело (АЧТ) [1]. Лучеиспускательная способность реальных тел ниже, чем у АЧТ. Излучение реального тела заменяют излучением серого тела, коэффициент излучения которого равен

$$c = \varepsilon \cdot c_0,$$

где ε – интегральная степень черноты серого тела ($0 < \varepsilon < 1$), $c_0 = 5,67 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$ – коэффициент излучения АЧТ.

Интегральная степень черноты (степень черноты) серого тела по-казывает отношение теплового излучения серого (реального) тела к излу-чению абсолютно черного тела во всем спектре излучения.

В инженерной практике для расчёта плотности теплового потока собственного излучения серого тела используют выражение [1]:

$$q = \varepsilon \cdot \sigma_o \cdot T^4 = c \cdot \left(\frac{T}{100} \right)^4,$$

где $\sigma_o = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴) – постоянная Стефана – Больцмана; T – абсо-лютная температура серого тела, К.

Таким образом, точное определение плотности теплового потока излучением зависит от корректного значения коэффициента излучения, а, следовательно, от степени черноты.

В настоящее время существует множество справочной литературы, содержащей значения степени черноты тел, но эти данные приведены для идеальных поверхностей, так как действительное значение зависит от многочисленных факторов, таких как шероховатость, степень загрязне-ния, зависимость степени черноты от температуры и ряда других тепло-физических характеристик, которые сложно поддаются описанию в фор-ме математических зависимостей.

В Ивановском энергетическом университете на кафедре теорети-ческих основ теплотехники теплообмен излучением студенты изучают на лабораторной установке, исследуемым объектом в которой является вольфрамовая нить [2]. В данной установке исследуется один объект – вольфрамовая нить, нами собрана установка, объектами исследования в которой являются три поверхности, прототипом которой является лабо-раторный стенд компании ООО «Гримбирт» [3].

В экспериментальной установке коэффициент излучения поверхно-сти образца определяется из равенства двух тепловых радиационных пото-ков, один из которых измеряется пирометром (или тепловизором) при заданной степени черноты, равной единице, а второй – термопарой, с действительной степенью черноты образца:

$$c_i = \frac{T_{ИКi}^4 - T_o^4}{T_i^4 - T_o^4} \cdot c_o,$$

где c_i – коэффициент излучения i -го образца; $T_{ИКi}$ – температура, изме-ренная инфракрасным пирометром, К; T_i – температура, измеренная тер-мопарой, К; T_o – температура окружающей среды, К.

Собранный стенд (рис. 1) представляет собой три исследуемых об-разца диаметром 140 мм с разным состоянием поверхности и, соответст-

венно, коэффициентом излучения. Все образцы выполнены из стали: первый образец окрашен черной краской, второй – белой краской, третий – не окрашен. Исследуемые образцы нагреваются с внутренней стороны электронагревателем с одинаковой мощностью. Мощность нагревателя регулируется лабораторным автотрансформатором.

В центре каждого образца 1 с внешней стороны закреплены хромель-алюмелевые термопары 2. Электрический сигнал с термопар поступает на милливольтметр 3. Переключение между термопарами осуществляют при помощи тумблера 4.

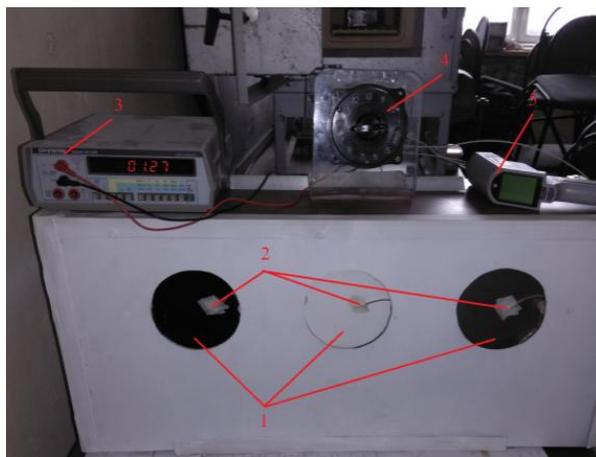


Рис. 1. Внешний вид экспериментального стенда

С помощью пирометра 5 и (или) тепловизора, с установленной в приборе интегральной степени черноты, равной единице, осуществляется замер температуры поверхности каждого образца. Показания милливольтметра переводятся в температуры по градуировочным таблицам.

На рис. 2, а представлена термограмма неокрашенной металлической поверхности. Температура на образце фиксируется как холодная (не отличающаяся от температуры поверхности корпуса установки) при действительной высокой температуре поверхности образца (по показаниям контактной термопары), что говорит о малых значениях степени черноты и коэффициента излучения.

На рис. 2, б представлена термограмма металлической поверхности, окрашенной белой краской. Температура на образце фиксируется как высокая (значительно отличающаяся от температуры поверхности корпуса установки), близкая по своему значению показаниям термопары, что свидетельствует о большом значении степени черноты окрашенного образца.

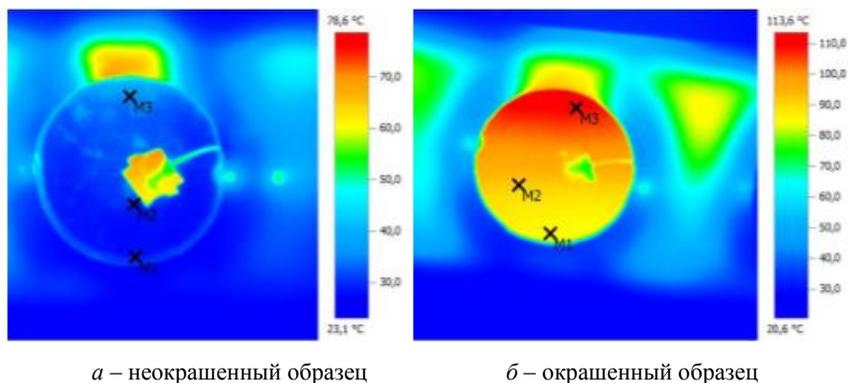


Рис. 2. Термограммы металлических образцов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бухмиров В.В. Тепломассообмен: учеб. пособие / ФГБОУВПО «Ивановский гос. энергет. ун-т им.В.И. Ленина». Иваново, 2014. 360 с.
2. Бухмиров В.В. Определение интегральной степени черноты твердого тела: Метод. указания к выполнению лабораторной работы / В.В. Бухмиров, Т.Е. Созинова. Иваново, 2006. 20 с.
3. Лабораторная установка для исследования теплообмена излучением [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://measlab.ru/catalog/stands/teplotekhnika-i-termodynamika/laboratornaya-ustanovka-dlya-issledovaniya-teploobmena-izlucheniem/> (Дата обращения: 15.11.2017).

О СМЕЖНОСТИ ВЕРШИН МНОГОГРАННИКА ПИРАМИДАЛЬНЫХ МАРШРУТОВ КОММИВОЯЖЁРА

А.В. Коростиль, А.В. Николаев

Научный руководитель – А.В. Николаев, канд. физ.-мат. наук, доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Рассматриваются вопросы смежности вершин в многограннике пирамидальных маршрутов и пирамидальных маршрутов с шагами назад для задачи коммивояжёра.

***Ключевые слова:** пирамидальный цикл, пирамидальный цикл с шагами назад, полиэдральный граф, смежность вершин полиэдрального графа.*

ON ADJACENCY OF THE PYRAMIDAL TOURS POLYTOPE

A.V. Korostil, A.V. Nikolaev

Scientific Supervisor – A.V. Nikolaev, Candidate of Physics
and Mathematics, Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

We consider a problem of vertex adjacency of the polytope of the traveling salesperson pyramidal tours and pyramidal tours with step-backs.

***Keywords:** pyramidal tour, pyramidal tour with step-backs, polyhedral graph, vertex adjacency of polyhedral graph.*

Задача коммивояжера является одной из самых популярных трудно решаемых задач на сегодняшний день. Эффективный алгоритм не был найден до сих пор. Однако существуют условия, при которых задача становится полиномиально разрешимой. К примеру, при некоторых ограничениях на матрицу расстояний в графе, оптимальный маршрут имеет специальный вид (например, пирамидальный [1], приведенный на рис. 1, когда коммивояжер отправляется из города под номером, посещает некоторые города в порядке возрастания номеров, после чего достигает город с номером n и возвращается в город, посещая оставшиеся города в порядке убывания номеров).

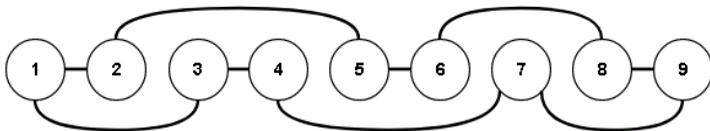


Рис. 1. Пирамидальный цикл

Рассмотрим полный взвешенный неориентированный граф K_n с множеством ребер E . Обозначим через PT_n множество всех пирамидальных гамильтоновых циклов в K_n . Каждому пирамидальному гамильтонову циклу $x \in PT_n$ сопоставим характеристический вектор $x^v \in R^E$ по следующему правилу:

$$x_e^v = \begin{cases} 1, & \text{если ребро } e \in E \text{ входит в цикл } x, \\ 0, & \text{в противном случае} \end{cases}$$

Многогранник $PYR(n) = conv\{x^v | x \in PT_n\}$ называется многогранником пирамидальных циклов. Для генерации всех вершин многогранников простых пирамидальных циклов была использована 0/1 кодировка вектором длины $n - 3$. Координаты вектора с 3 до $n - 1$, каждая соответствует одной из вершин графа. 1 означает, что соответствующая вершина входит в маршрут по направлению возрастания, 0 – по направлению убывания (рис. 2). Соответственно, общее число вершин составляет 2^{n-3} .

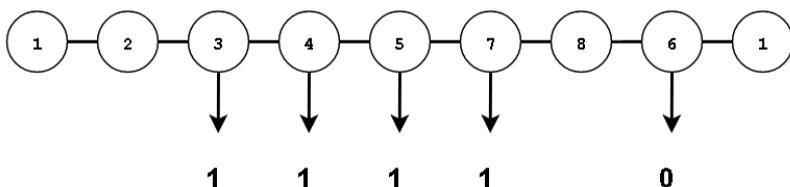


Рис. 2. Пример 0/1 кодировки

Лемма 1 (см. [2]). Для того чтобы две вершины x^v и y^v многогранника $PYR(n)$ были не смежны, необходимо и достаточно, чтобы из ребер соответствующих пирамидальных маршрутов x и y можно было составить новый пирамидальный маршрут.

Теорема 1 (см. [2]). Две вершины x^v и y^v многогранника $PYR(n)$ не смежны тогда и только тогда, когда выполнено одно из двух достаточных условий:

1. Найдется такое k ($3 < k < n - 2$), что

$$x_k^c = y_k^c \neq x_{k+1}^c = y_{k+1}^c,$$

и найдутся такие i ($i < k$) и j ($j > k + 1$), что

$$x_i^c \neq y_i^c, x_j^c \neq y_j^c;$$

2. Найдется такое k ($3 \leq k < n - 2$), что

$$x_k^c = y_{k+1}^c \neq x_{k+1}^c = y_k^c,$$

и найдётся такое j ($j > k + 1$), что

$$x_j^c = y_j^c.$$

Также стоит отметить еще один класс циклов – пирамидальные маршруты с шагами назад [3]. Класс является расширением пирамидальных и, как и простые пирамидальные маршруты, полиномиально разрешим и имеет различные ограничения на матрицу расстояний.

Пусть τ – гамильтонов цикл. Обозначим вершину, следующую за i -той, как $\tau(i)$, а $\tau^{-1}(i)$ – как предшествующую. Вершина, удовлетворяющая условию $\tau^{-1}(i) < i$ и $\tau(i) < i$, называется пиком. Вершиной с шагом назад является вершина i , для которой:

$$\tau^{-1}(i) < i, \tau(i) = i - 1 \text{ и } \tau^2(i) > i,$$

или

$$\tau^{-2}(i) > i, \tau^{-1}(i) = i - 1 \text{ и } \tau(i) < i.$$

Настоящим пиком называется такой пик, который не является пиком с шагом назад. Тогда пирамидальный маршрут с шагами назад – это гамильтонов цикл, в котором только один настоящий пик – n .

Аналогично задаче с пирамидальными циклами, рассмотрим полный взвешенный неориентированный граф K_n с множеством рёбер E . Обозначим через SBT_n множество всех пирамидальных циклов с шагами назад в K_n . Каждому пирамидальному циклу с шагами назад $x \in SBT_n$ сопоставим характеристический вектор $x^s \in R^E$ по следующему правилу:

$$x_e^s = \begin{cases} 1, & \text{если ребро } e \in E \text{ входит в цикл } x, \\ 0, & \text{в противном случае} \end{cases}$$

Многогранник $SBP(n) = \text{conv}\{x^s | x \in SBT_n\}$ называется многогранником пирамидальных циклов с шагами назад.

Отметим, что доказательство леммы 1 опирается на условие пирамидальности и для пирамидальных маршрутов с шагами назад работать не будет (контрпример приведён на рис. 3). Лемма 2 представляет собой модификацию этого утверждения для пирамидальных циклов с шагами назад.

Лемма 2. Для того чтобы две вершины x^s и y^s многогранника $SBP(n)$ были не смежны, необходимо и достаточно, чтобы из рёбер соответствующих пирамидальных маршрутов с шагами назад x и y можно было составить два новых пирамидальных маршрута с шагами назад.

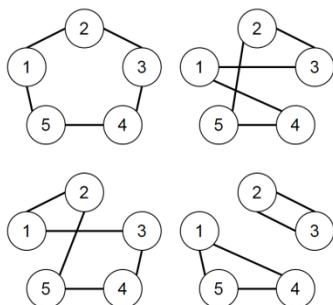


Рис. 3. Контрпример для леммы 1 в случае шагов назад

Для пирамидальных циклов с шагами назад достаточные условия теоремы 1 верны, но более не являются необходимыми. Существуют примеры, которые не подпадают под условия теоремы 1, но по лемме 2 образуют несмежные вершины многогранника пирамидальных циклов с шагами назад (рис. 4).

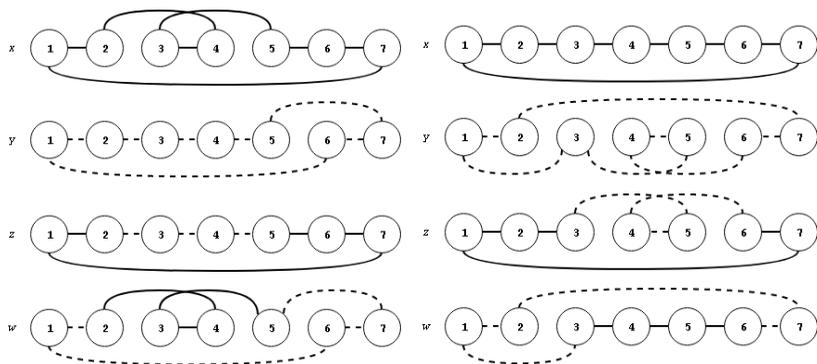


Рис. 4. Контрпримеры для теоремы 1 в случае шагов назад

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Well-solvable special cases of the traveling salesman problem: a survey / R.E. Burkard, V.G. Deineko, R. Van Dal, J.A.A. Van der Veen, G.J. Woeginger // Society for Industrial and Applied Mathematics. Vol. 40, No. 3. P. 496–546.
2. Бондаренко В.А. О графе многогранника пирамидальных циклов / В.А. Бондаренко, А.В. Николаев // Дискретный анализ и исследование операций. 2018. Т. 25, № 1. С. 5-24
3. Enomoto H. Pyramidal tours with step-backs and the asymmetric traveling salesman problem / H. Enomoto, Y. Oda, R. Ota // Discrete Applied Mathematics. 1998. Vol. 87. P. 57–65.

ЗАДАЧА О ТРЕХМЕРНОМ МУЛЬТИПЛИКАТИВНОМ РЮКЗАКЕ

А.А. Куделин, А.В. Николаев

Научный руководитель – А.В. Николаев, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Рассматривается задача о трехмерном мультипликативном рюкзаке – комбинации мультипликативного и многомерного рюкзаков. Исследуются алгоритмы нахождения приближенных решений и ограничения множества допустимых решений.

Ключевые слова: задача о рюкзаке, мультипликативный рюкзак, многомерный рюкзак

THE PROBLEM OF A THREE-DIMENSIONAL MULTIPLICATIVE KNAPSACK

A.A. Kudelin, A.V. Nikolaev

Scientific Supervisor - A.V. Nikolaev, Candidate of Physics
and Mathematics Sciences, Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

We study the problem of a three-dimensional multiplicative knapsack - a combination of multiplicative and multidimensional knapsacks. We consider algorithms for finding approximate solutions and some simplifications of finding solutions.

Keywords: knapsack problem, multiplicative knapsack, multidimensional knapsack.

Рассматривается задача о трехмерном (в общем случае многомерном) мультипликативном рюкзаке.

Задача о рюкзаке – одна из NP-полных задач комбинаторной оптимизации. Цель: выбрать как можно больше «ценных» предметов при условии, что вместимость рюкзака, в который складываются предметы, ограничена. Эта задача в разнообразных модификациях встречается в прикладной математике, криптографии, логистике и экономике [1].

Формулировка задачи в общем виде: из заранее известного множества предметов, обладающих свойствами «веса» и «стоимости», выбрать подмножество с максимальной стоимостью, т.е. набрать наиболее полезных предметов, при этом учитывая ограничение на суммарный вес.

Многомерный рюкзак. Вместо «веса» в классической формулировке задачи для каждого предмета вводится группа разных свойств (например, габариты, время укладки, масса и т.д.). Соответственно, каждый предмет тратит заданное количество определенного заранее ресурса. Надо выбрать подмножество предметов так, чтобы они уместились в ограничения каждого свойства рюкзака, но при этом суммарная ценность предметов была максимальной. Формально описывается данная модель таким образом:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n p_j x_j &\rightarrow \max, \\ \sum_{j=1}^n w_{ij} x_j &< c_i, i = \overline{1, m}, \\ x_j &\in \{0, 1\}, j = \overline{1, n}. \end{aligned}$$

Значение x_j указывает, взяли ли мы j -тый предмет (принимает 0, если не взяли, иначе 1); p_j - коэффициент ценности предмета; w_{ij} - вес предмета; c_i - вместимость рюкзака.

Нужно отметить, что на практике большинство задач такого вида встречаются с относительно маленьким количеством параметров ограничивающих условий (например, для $m < 10$), но могут встречаться и исключительные вариации задач.

Так как поставленная задача подразумевает 3 параметра - длину, ширину и вес предмета, то $m = 3$, т.е. задача становится трехмерной.

Основными методами для нахождения оптимальных решений считаются метод ветвей и границ, метод динамического программирования, а также некоторые эвристические алгоритмы.

Мультипликативный рюкзак подразумевает k рюкзаков, у каждого из которых свое ограничение на максимальный «вес». Каждый предмет можно либо взять в любой рюкзак, либо оставить. Формально:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m p_j x_{ij} &\rightarrow \max, \\ \sum_{j=1}^n w_j x_{ij} &\leq c_i, i = \overline{1, m}, \\ \sum_{i=1}^m x_{ij} &\leq 1, j = \overline{1, n}, \\ x_{ij} &\in \{0, 1\}, i = \overline{1, m}; j = \overline{1, n}. \end{aligned}$$

То есть задача предполагает выбор подмножества предметов так, чтобы они уместились в km -мерных рюкзаков. Она представляет собой обобщение стандартной задачи о рюкзаке из одного рюкзака в m рюкза-

ков s , возможно, разной емкостью. Цель состоит в том, чтобы упаковать каждый предмет в один из рюкзаков так, чтобы ни одно из ограничений емкости не было нарушено, а общая полезность предметов, помещенных в рюкзаки, была максимизирована.

Метод ветвей и границ. Общий алгоритмический метод для нахождения решений различных задач оптимизации, особенно дискретной и комбинаторной оптимизации. По своей сути, метод является вариацией полного перебора с отсевом подмножеств допустимых решений, которые заведомо не содержат оптимальных решений. Стоит отметить, что классический метод ветвей и границ для задач целочисленного программирования часто применяют и к задачам многомерных рюкзаков [2].

Специализированный метод ветвей и границ для многомерных рюкзаков был представлен В. Шихом [3]. Необходимые для решения верхние пределы были получены им путем разбиения m -мерного рюкзака на m классических рюкзаков, каждый из которых содержал только 1 параметр из m возможных.

Пусть z_i^* будет оптимальным решением для классической задачи о рюкзаке. Тогда верхняя граница для оптимального решения m -мерной задачи будет выглядеть так:

$$z^* \leq U_1 = \min\{z_i^* \mid i = \overline{1, m}\}.$$

Жадный алгоритм. Идея нахождения решения для задачи многомерного рюкзака базируется на аналогичной конструкции для классического рюкзака. Как и для классического рюкзака, можно перебрать каждый предмет и укладывать его, если он подходит (не нарушает ограничения, наложенные на каждое из m ограничений). Этот подход также называется *первичной жадной эвристикой*.

Так называемая *двойная жадная эвристика* начинается с укладки всех предметов в рюкзак. Затем из рюкзака убираются предметы до тех пор, пока не будет достигнут положительный результат (ни одно ограничение не будет нарушено):

$$x_1 = x_2 = \dots = x_t = 0, \quad x_{t+1} = x_{t+2} = \dots = x_n = 1.$$

Удаление последнего t -ого элемента может создать огромный скачок в ограничивающих условиях, поэтому обычно запускается процедура некой проверки, когда происходит перебор по всем удаленным предметам по $i = \overline{1, t-1}$ с целью упаковать каждый из них обратно в рюкзак (первичная жадная эвристика).

Хотя эти две стратегии почти не отличаются, ключевым моментом является признак, по которому будут отсортированы предметы. Для этого были разработаны различные способы оценки стоимости. После определения полезности каждого предмета, они сортируются в порядке убыва-

ния для первичной жадной эвристики и в порядке возрастания для вторичной жадной эвристики.

Естественным выбором для оценки полезности предмета является совокупность по всем m -ограничениям [4]:

$$e_j = \frac{p_j}{\sum_{i=1}^m w_{ij}}.$$

Недостатком этой оценки является то, что разные порядки величин ограничивающих условий не учитываются. Следовательно, одно ограничение может полностью доминировать над другим. Одним из способов преодоления этой проблемы является масштабирование всех неравенств:

$$e_j = \frac{p_j w_{ij}}{\sum_{i=1}^m c_i}.$$

Немного другой способ для учета относительного «вклада» каждого вида ограничений был предложен Сендзю и Тойодой [5] для двойной жадной эвристики. Предлагалось вычислять разницу между вместимостью и общим весом по всем предметам по каждому ограничению:

$$e_j = \frac{p_j}{\sum_{i=1}^m w_{ij} (\sum_{j=1}^n w_{ij} - c_i)}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kellerer H.* Knapsack problems / Hans Kellerer, Ulrich Pferschy, David Pisinger. Springer Science & Business Media. 2013. 19 map. 548 с.
2. *Thesen A.* A recursive branch and bound algorithm for the multidimensional knapsack problem // Naval Research Logistics Quarterly. 1975. 22:341-353.
3. *Shih W.* A branch and bound method for the multi constraint zero-one knapsack problem // Journal of the Operational Research Society 1979. 30:369-378.
4. *Dobson G.* Worst-case analysis of greedy heuristics for integer programming with nonnegative data // Mathematics of Operations Research. 1982. 7:515-531.
5. *Senju S.* An approach to linear programming with 0-1 variables / S. Senju and Y. Toyoda // Management Science. 1968. 15:196-207.

РОЛЬ РЕГЕНЕРАТОРА В ДВИГАТЕЛЕ СТИРЛИНГА

Е.Д. Ладин, А.В. Маслова, А.Ю. Соколов

Научный руководитель – А.Ю. Соколов, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Показано, какую важную роль играет регенератор в двигателе Стирлинга. Проведен сравнительный анализ КПД двигателя Стирлинга с регенератором и без него для различных соотношений температур и объемов рабочего тела.

Ключевые слова: *двигатель Стирлинга, КПД цикла, регенератор, работа.*

THE ROLE OF THE REGENERATOR IN THE STIRLING'S ENGINE

E.D. Ladin, A.V. Maslova, A.Y. Sokolov

Scientific Supervisor – A.Y. Sokolov, Candidate of Physics
and Mathematics Sciences, Associate Professor

Shows the importance of the regenerator in the Stirling's engine. A comparative analysis of the efficiency of the Stirling's engine with and without a regenerator for different ratios of temperatures and volumes of the working medium is carried out.

Keywords: *Sterling's engine, efficiency coefficient, a regenerator, an action.*

Двигатель Стирлинга известен давно и длительное время представлял собой альтернативу паровым машинам. Это было обусловлено простотой конструкции и сравнительно большей безопасностью его эксплуатации. Однако массогабаритные показатели такого двигателя существенно проигрывают двигателям внутреннего сгорания, вот почему двигатели Стирлинга не нашли в наше время широкого применения. Но, несмотря на имеющиеся недостатки, сохраняют свою актуальность и по сей день благодаря целому набору своих достоинств, каждое из которых может быть с успехом использовано в той или иной ситуации. И главным достоинством этого двигателя является «всеядность». Т.е. он способен превратить в работу любую тепловую энергию, и способен работать практически при любой разности температур нагревателя и холодильника. Мы не будем более

подробно останавливаться на достоинствах, недостатках и различных конструкциях двигателей Стирлинга, т.к. это все достаточно подробно описано в литературе. Мы остановимся на регенераторе в двигателе Стирлинга, роль которого по нашему мнению требует четкого пояснения.

Задача регенератора состоит в том, чтобы при прохождении через него рабочего тела от горячей области к холодной отбирать тепло от рабочего тела, а при прохождении в обратном направлении возвращать аккумулированную теплоту рабочему телу. Утверждается, что регенератор может существенно повысить эффективность двигателя Стирлинга. При этом удивительным оказывается тот факт, что идеальный цикл Стирлинга с регенератором и без него выглядит одинаково. Регенеративные процессы отвода и подвода тепла в двигателе Стирлинга осуществляются при постоянном объеме. Эти процессы, как и в цикле Карно, нужны для перевода рабочего тела с одной изотермы на другую, в предположении, что передача тепла от внешних тепловых резервуаров при нагреве и охлаждении происходит при постоянных температурах нагревателя и холодильника. Например, в цикле Карно такой переход осуществляется адиабатно (изэнтропический процесс), а в цикле Эриксона - при постоянном давлении. Все названные идеальные циклы имеют один и тот же максимальный термический КПД при одинаковых температурах нагревателя и холодильника. В принципе существует множество циклов с такой же максимальной термической эффективностью, как и цикл Карно. Особенность последнего состоит в том, что переход с одной изотермы на другую в нем осуществляется изэнтропически, а не регенеративно, как в других.

И все же что меняется в двигателе Стирлинга с регенератором и без него? Давайте посчитаем. КПД двигателя определяется как отношение полезной работы к количеству теплоты полученной рабочим телом за цикл. В отсутствие регенератора это количество теплоты определяется не только изотермическим расширением, но и некоторым другим процессом, при котором газ, охлажденный до температуры холодильника, должен быть нагрет до температуры нагревателя. Пусть этот процесс, как и при идеальном регенеративном цикле Стирлинга, будет изохорным, как и процесс охлаждения газа до температуры холодильника. Это значит, что полезная работа двигателя за цикл с регенератором и без него при одних и тех же температурах холодильника и нагревателя будет одинаковой. А вот КПД будет разным! Действительно. КПД цикла Стирлинга в регенеративном цикле равно

$$\eta = \frac{A_{\text{пол}}}{Q_n} = \frac{Q_n - Q_x}{Q_n},$$

т.е. полезная работа за цикл равна разности количества теплоты, полученной рабочим телом при изотермическом расширении и

количества теплоты, отданной рабочим телом холодильнику при изотермическом сжатии (работа при изохорных процессах, как известно, не совершается).

$$Q_n = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad Q_x = \nu RT \ln \frac{V_1}{V_2},$$

где V_1, V_2 – объемы рабочего тела при изохорном нагреве и изохорном охлаждении соответственно. Напомним, что при изотермическом процессе внутренняя энергия газа не изменяется, следовательно, по первому началу термодинамики работа в этом процессе равна количеству теплоты. Подставив последние выражения в первое, получим, что КПД регенеративного цикла Стирлинга равен КПД цикла Карно для тех же температур нагревателя и холодильника:

$$\eta = \frac{\nu RT_n \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu RT_x \ln \frac{V_2}{V_1}}{\nu RT_n \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_n - T_x}{T_n}.$$

Для двигателя Стирлинга, не имеющего регенератора, цикл Стирлинга будет точно таким же, как и с регенератором (если конечно изотермы в обоих циклах будут одинаковыми, а переход с одной изотермы на другую будет изохорным) и тогда полезная работа, определяемая как площадь цикла, останется прежней. А вот для вычисления КПД нам в знаменатель необходимо будет подставить не только теплоту, полученную при изотермическом расширении, но и теплоту, полученную газом при изохорном нагреве, которая, как известно, идет целиком на приращение внутренней энергии газа:

$$Q = \nu RT_n \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu \mu \frac{c_p}{\gamma} (T_n - T_x),$$

где c_p - удельная теплоемкость воздуха при постоянном давлении. Следовательно, КПД цикла Стирлинга для двигателя без регенератора определяется выражением

$$\eta = \frac{\nu R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_n - T_x)}{\nu RT_n \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu \mu \frac{C_p}{\gamma} (T_n - T_x)}.$$

Для наших расчетов мы приняли удельную теплоемкость воздуха равной 1000 Дж/(кг·К), молярную массу воздуха $\mu = 29$ г/моль, а показатель адиабаты воздуха γ , равным 1,4. Мы провели сравнительный расчет двух КПД для различных соотношений температур нагревателя и холодильника и различных отношений объемов. Так, для двигателя без

регенератора увеличение температуры нагревателя со 100 до 300 °С при неизменной температуре холодильника 20 °С и отношении объемов $V_2/V_1=3$ приводит к увеличению КПД с 14,4 до 23%, в то время как для двигателя с регенератором этот прирост получается с 21 до почти 49%. Но это было бы еще полбеды. Дело в том, что в отсутствии регенератора резко возрастает количество теплоты, которое нужно подводить к рабочему телу и отводить от него для выполнения двигателем той же полезной работы. Так при температуре нагревателя в 100 °С и температуре холодильника 20 °С подводимое количество теплоты при применении регенератора уменьшается с 5 до 3,4 кДж в пересчете на 1 моль рабочего тела, а для отводимого тепла с 4,3 до 2,7 кДж за один цикл работы двигателя. При увеличении температуры нагревателя до 300 °С количество подводимой и отводимой теплоты для двигателя без регенератора возрастает до 11 и 8,5 кДж соответственно за цикл. Если двигатель делает 5 оборотов в секунду, то для получения мощности теплообменников в ваттах нужно полученные цифры умножить на 5. Очевидно, что отсутствие регенератора приводит к увеличению массы и размеров теплообменников. А это особенно важно для теплообменника с холодной стороны. Потому что для нагревателя мы можем поднимать градиент температур, тем самым увеличивая тепловой поток. А температура холодильника нам, как правило, дана – это температура окружающего воздуха или воды, которую тоже надо охлаждать, если это не водоем.

Вывод очевиден. Регенератор важен и нужен. Но все наши расчеты делались в предположении не только идеальных процессов, но и идеального регенератора. Реальный регенератор должен обладать большой теплоемкостью. Кроме того, он, с одной стороны, должен обладать низким сопротивлением потоку рабочего тела, т. е. должен иметь небольшую длину и большое сечение потока. С другой стороны, должен быть хороший теплообмен с насадкой (телом, аккумулирующим тепловую энергию) регенератора и низкая теплопроводность вдоль регенератора, для чего нужно увеличивать длину регенератора и уменьшать сечение потока. Эта противоречивость указывает на то, что создание хорошего регенератора – самостоятельная и сложная техническая задача.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ридер Г.* Двигатели Стерлинга: пер. с англ. / Г. Ридер, Ч. Хупер. М.: Мир, 1986. 464 с.
2. Двигатели Стирлинга / под ред. М. Г. Круглова. М.: Машиностроение, 1977. 150 с.
3. *Савельев И.В.* Курс физики: Учебник: В 3-х т. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит-ры, 1989.

ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ И ДЛИНЫ ПРОВОЛОЧНОГО ПРОВОДНИКА НЕИЗВЕСТНОЙ ДЛИНЫ

А.О. Нефедова, К.Н. Ткаченко, А.Ю. Соколов

Научный руководитель – А.Ю. Соколов, канд. физ.-мат. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В работе предложена методика измерения удельного сопротивления проволочного проводника неизвестной длины путем проведения совместных измерений сопротивления части проводника и координат точек измерения.

***Ключевые слова:** удельное сопротивление, длина, метод наименьших квадратов.*

MEASUREMENT OF RESISTIVITY AND LENGTH OF WIRE CONDUCTOR OF UNKNOWN LENGTH

A.O. Nefedova, K.N. Tkachenko, A.Y. Sokolov

Scientific Supervisor – A.Y. Sokolov, Candidate of Physics
and Mathematics Sciences, Assistant Professor

In this paper, a technique is proposed for measuring the resistivity of a wire conductor of unknown length by conducting joint measurements of the resistance of a part of a conductor and the coordinates of measurement points.

***Keywords:** resistivity, length, least squares method.*

В науке и в технологии часто возникает ситуация, когда физическую величину, значение которой нужно определить, измерить напрямую невозможно или очень сложно. Более того, эта физическая величина может выступать в виде константы или некоторой функции, связывающей две или более физические величины. Как правило, взаимосвязь этих величин описывается какой-либо математической зависимостью (моделью), а искомая величина выступает в качестве одного из параметров этой модели. В этом случае проводят совместные измерения физических величин. В ходе математической обработки экспериментальной зависимости измеренных совместно величин подбирают такое значение неизвестного параметра, при котором математическая модель наилучшим образом описывает

экспериментальные результаты. Определенное таким образом значение и считается измеренным.

В качестве учебного материала, демонстрирующего такой способ измерения физических величин, предлагается определить удельное сопротивление проволочного проводника неизвестной длины, а также определить длину этого проводника, а в качестве альтернативного варианта определить величину неизвестного сопротивления, соединенного последовательно с проволочным проводником известной длины и неизвестного удельного сопротивления.

Пусть имеется проволочный проводник, длину которого напрямую мы измерить не можем. Например, уложен сложным образом в каком-то корпусе. Однако к части этого проводника, как и к его концам, мы доступ имеем. Обозначим неизвестную длину недоступной части проводника через ΔL . Будем измерять сопротивление проводника между концом проводника, выступающим из закрытого корпуса, и точками на открытом участке проводника, замеряя одновременно расстояния x между самой ближней к закрытому участку проводника и остальными. Тогда мы получим ряд попарных значений: $R_1, x_1; \dots R_i, x_i; \dots, R_n, x_n$, где $x_1 = 0$, в выбранной нами шкале, а $x_n + \Delta L = L$ – всей длине проводника. Эти значения связаны между собой известным соотношением:

$$R_i(x) = \rho \frac{x_i}{S} + \rho \frac{\Delta L}{S},$$

где ρ – удельное сопротивление проводника; S – площадь его поперечного сечения. Полученные результаты изобразим на графике $R = f(x)$ в виде экспериментальных точек. В идеале эти точки должны лежать на прямой вида $y = kx + b$, где $k = \rho/S$, $b = \rho\Delta L/S$. Методом наименьших квадратов подберем такие параметры этой прямой, которая наилучшим образом подходит к нашим экспериментальным результатам. Для этого решим систему уравнений (Здесь метод наименьших квадратов не имеет смысла описывать, приводим лишь конечные уравнения):

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n R_i x_i &= k \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n R_i &= k \sum_{i=1}^n x_i + nb \end{aligned},$$

решая которую, мы найдем k и b .

Измерив диаметр проводника, из значения k найдем значение удельного сопротивления, а из b найдем неизвестную длину и соответственно длину всего проводника.

Найти искомые значения можно и графически. Проведем через полученные экспериментальные точки на графике прямую линию.

Тангенс угла наклона этой прямой, деленный на площадь поперечного сечения проводника даст нам удельное сопротивление проводника. Далее путем несложных построений проведем прямую, проходящую через начало координат и параллельную экспериментальной линии. Абсцисса точки пересечения новой прямой с линией $R_n = \text{const}$, соответствующей сопротивлению всего проводника даст нам длину проводника.

Во втором варианте сопротивление всей цепи описывается соотношением:

$$R_i(x) = \rho \frac{x_i}{S} + R_p,$$

где R_p – неизвестное сопротивление; x_i – длина участка проводника, сопротивление которого измеряется.

Дальнейшие действия аналогичны первому варианту, с той лишь разницей, что при графическом отыскании значения неизвестного сопротивления достаточно экспериментальную прямую продолжить до пересечения с осью ординат. Точка пересечения и даст значение неизвестного сопротивления. Эта работа может служить основой для лабораторной работы в физическом практикуме для всех специальностей, изучающих физику, а также в спецкурсе «Физические основы измерений и эталоны».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Савельев И.В.* Курс физики: Учебник: в 3 т. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит-ры, 1989.

УДК 519.16

НЕКОТОРЫЕ АЛГОРИТМЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ГОЛОВОЛОМКИ «КАКУРО»

В.С. Пузанов, А.В. Николаев

Научный руководитель – А.В. Николаев канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова

Приводится описание головоломки «Какуро». Рассматриваются алгоритмы для построения решения для неё. Представлены алгоритмы: Forward Checking, Iterative Sampling, Reducing Domain Values.

***Ключевые слова:** головоломка, рекурсивные алгоритмы, метод поиска в глубину.*

SOME ALGORITHMS FOR SOLVING «KAKURO» PUZZLE

V.S. Puzanov, A.V. Nikolaev

Scientific Supervisor – A.V. Nikolaev, Candidate of Physics
and Mathematics, Associate Professor

P. G. Demidov Yaroslavl State University

The paper describes the puzzle «Kakuro» and demonstrates algorithms for finding its solutions. Algorithms are presented: Forward Checking, Iterative Sampling, Reducing Domain Values.

***Keywords:** puzzle, recursive algorithms, depth-first search method.*

«Какуро» – это популярная японская головоломка. Она состоит из поля, состоящего из белых и чёрных клеток. Белые клетки могут быть заполнены целыми числами, обычно из диапазона от 1 до 9, однако в некоторых случаях могут использоваться и другие границы. Чёрные клетки могут быть пустыми, или заполненными одним, или двумя целыми числами. В ходе решения головоломки числа в чёрных клетках не изменяются. Числа в чёрных клетках задают сумму для столбцов или строк из белых клеток. Значение в правой части чёрной клетки задаёт сумму по строке, а значение в левой части – по столбцу. Все белые клетки, расположенные в одной строке или в одном столбце, должны иметь разные значения.

На рис. 1 представлен пример головоломки. Например, из условий следует, что сумма в пятом столбце равняется 24, а сумма в пятой строке 6.

			7	24
	6	7 9		
16				
13				
6				

			7	24
	6	7 9	1	8
16	1	2	4	9
13	3	1	2	7
6	2	4		

Рис. 1. Пример головоломки и её решения

Далее будут рассмотрены три алгоритма для решения головоломки.

Алгоритм **Forward Checking** [1, 2] использует идею метода поиска в глубину, то есть он перебирает все возможные допустимые варианты заполнения поля до тех пор, пока не будет найдено решение. Алгоритм заключается в уменьшении набора возможных значений для пустых клеток после присвоения одной из них определённого значения. Во время присвоения одной из клеток значения, оно удаляется из области возможных значений для столбца и строки, в которых находилась изменённая клетка.

Также можно вычислить максимальное ограничение для строки с помощью вычитания присвоенного пустой клетки значения из максимального ограничения, наложенного на предыдущем шаге. Стартовое максимальное ограничение равняется сумме строки полученной из условий. Аналогичные действия можно провести и со столбцом. Все значения, превышающие максимальное ограничение, удаляются из области возможных значений.

В том случае, если все клетки в строке или в столбце заполнены, выполняется проверка на равенство суммы с целевой суммой. Значение считается не подходящим при условии, что целевая сумма отличается от полученной суммы. Таким образом, алгоритм рекурсивно перебирает все возможные варианты заполнения свободных клеток.

При этом проверка для каждого элемента из области допустимых значений выполняется рекурсивным образом, то есть для каждого подходящего числа необходимо запустить этот алгоритм заново, изменив входные данные. Для генерации следующего решения необходимо оста-

новить текущий процесс заполнения поля и вернуться на предыдущий шаг рекурсии, на котором будет возможно построение нового решения.

Следующий алгоритм **Iterative Sampling** [1, 2] схож с алгоритмом **Forward Checking**, однако имеются различия в выборе элемента из области допустимых значений. Для пустой клетки число, которое должно быть в неё помещено, выбирается случайным образом из области допустимых значений. Данная процедура выполняется до тех пор, пока все пустые клетки не будут заполнены или область допустимых значений для какой-нибудь клетки не станет пустой. Если удалось заполнить все пустые клетки, то проводится проверка на корректность решения задачи, то есть суммы по строкам и столбцам должны соответствовать начальным ограничениям.

Процедура выбора случайного элемента из области допустимых значений приводит к рекурсивному запуску алгоритма с другими начальными условиями. Для генерации нового решения требуется остановить текущий процесс заполнения поля и вернуть поле к состоянию, в котором оно было до заполнения.

Последним рассмотренным алгоритмом будет **Reducing Domain Values** [1]. Данный алгоритм работает с областью допустимых значений для каждой клетки. Из области допустимых значений исключаются числа, которые не могут находиться в данной клетке. То есть такие числа, которые не участвуют в разложении целевой суммы по строке или столбцу. Такое сокращение области допустимых значений приводит к тому, что для определённых клеток остаётся ограниченное количество чисел, которыми можно её заполнить.

Числа, входящие в разложение заданных сумм, как по строке, так и по столбцу, являются начальными ограничениями для пустой клетки. Дальнейшее уменьшение области допустимых значений происходит при заполнении одной или нескольких пустых клеток.

Ниже приведено пошаговое описание алгоритма:

1) Инициализировать возможные значения для пустых клеток числами, которые могут находиться на пересечении строки и столбца.

2) Проверить, что все области допустимых значений имеют только одно число. Если предыдущее условие выполнено перейти к шагу 5.

3) Найти все пустые клетки, у которых в области допустимых значений находится только один элемент. Если не удалось найти такие клетки, то найти клетку с минимальным количеством подходящих чисел. Для каждого из подходящих чисел перейти на следующий шаг. При условии наличия клетки с пустой областью допустимых значений, остановить текущий процесс заполнения.

4) Заполнить найденные на предыдущем шаге пустые клетки чис-

лами. Обновить все области допустимых значений для клеток, находящихся в одной и той же строке с заполненной клеткой. Аналогичную операцию провести для столбцов. Перейти к шагу 2.

5) Найдено решение головоломки.

Приведённые алгоритмы позволят найти решение головоломки «Какуро».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Panov S. Deterministic and Metaheuristic Approaches to Solving Kakuro Puzzles / S. Panov, S. Koceski // 2nd Mediterranean Conference on Embedded Computing (MECO). 2013. P. 227-230.*
2. *Cazenave T. Monte-Carlo Kakuro. In: Herik, H.J., Spronck, P. (eds.) ACG 2009. LNCS, vol. 6048, Springer, 2010. P. 45-54.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМПЛИТУДЫ КОЛЕБАНИЙ НАПРЯЖЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДОЗЫ ФЛИКЕРА

Е.А. Романенко, С.И. Охапкин

Научный руководитель – С.И. Охапкин, канд. техн. наук, доцент

Вятский государственный университет

В данном исследовании рассмотрены два подхода к расчёту амплитуды (размаха) колебаний напряжения, вызываемых электроприёмниками, для оценки дозы фликера: по И.В. Жежеленко (приближённый метод) и по определению ГОСТ Р 51317.3.3-99 (точный метод), а также даны рекомендации по использованию данных методов.

Ключевые слова: доза фликера, колебания напряжения, качество электроэнергии.

DETERMINATION AMPLITUDE OF VOLTAGE FLUCTUATIONS FOR EVALUATION THE FLICKER DOSE

E.A. Romanenko, S.I. Ohapkin

Scientific Supervisor – S.I. Ohapkin, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Vyatka State University

In this research were considered two approaches to the calculation of the amplitude (range) of voltage fluctuations (caused by electric receivers) to assess the dose of flicker: according to I.V. Zhezhelenko (approximate method) and according to the definition of GOST R 51317.3.3-99 (exact method), and recommendations on the use of these methods are given.

Keywords: dose of flicker, voltage fluctuations, power quality.

Основой для оценки дозы фликера является амплитуда колебания напряжения на зажимах электроприёмника. Для определения величины колебаний напряжения в соответствии с ГОСТ Р 51317.3.3-99 [1] необходимо знать разность между двумя последовательными значениями точек графика изменения напряжения:

$$\Delta U = U(t_1) - U(t_2).$$

Для определения величины колебаний напряжения необходимо принимать во внимание любые искажения кривой, которые могут иметь место [1]. Однако такой подход является достаточно трудоёмким, так как форма кривой напряжения имеет сложную форму и для учёта каждого колебания необходимо обрабатывать большие массивы данных.

И. В. Жежеленко предлагает для расчёта колебания напряжения [2] использовать разность между следующими друг за другом экстремумами кривой напряжения:

$$\Delta U = U_{\max} - U_{\min}.$$

Такой подход позволяет упростить расчёты дозы фликера, создание модели колебаний для дальнейших энергетических расчётов, делает модель колебаний более понятной и удобной для обработки.

Влияние искажений формы кривой напряжения на дозу фликера можно оценить на примере электроприёмников с резкопеременной нагрузкой, которые характеризуются достаточно сложной формой изменения кривой напряжения. Кривая изменения напряжения таких электроприёмников имеет достаточно много точек (так как колебания напряжения имеют чаще всего длительность менее 0,5 с) и поэтому для расчёта кратковременной дозы фликера с необходимой точностью (10%) требуется обрабатывать измерения с количеством точек более 600, для расчёта длительной дозы фликера – более 14400. В связи с этим возникает проблема обработки большого количества измерений и представления результатов расчёта в удобной для дальнейшей обработки форме.

Таким образом, для оценки влияния искажений формы кривой напряжения на дозу фликера предлагается производить расчёт колебаний напряжения по следующим друг за другом экстремумам кривой напряжения (как рекомендует И. В. Жежеленко [2]). Для упрощения расчётов используются замеры активной мощности, так как в кривой потребляемой активной мощности легче выделить размахи колебаний, чем в кривой колебания напряжения, поскольку график потребления активной мощности имеет более выраженные экстремумы и характеризуется меньшим количеством помех.

Также колебание напряжения ΔU_i в той или иной точке i кривой прямо пропорционально колебанию активной мощности ΔP_i :

$$\Delta U_i = \frac{\Delta P_i \cdot r}{U_c^2} \cdot 100\%.$$

где r – активное сопротивление системы, Ом; U_c – номинальное напряжение сети, В, поэтому можно заменить кривую напряжения кривой изменения активной мощности.

В ходе данного исследования необходимо выяснить, какое влияние имеет форма кривой активной мощности (которая эквивалентна кривой напряжения) на расчёт дозы фликера. В связи с этим необходимо решить следующие задачи: выполнить расчёт дозы фликера по экстремумам кривой активной мощности (как рекомендует И. В. Жежеленко), произвести расчёт дозы фликера с учётом каждого колебания кривой активной мощности по точному графику (как рекомендуется в ГОСТ Р 51317.3.3-99), сравнить полученные результаты.

Для расчёта дозы фликера по экстремумам активной мощности был разработан метод выделения локальных экстремумов, который состоит в следующем:

1) Значение измеренной активной мощности $aP[i]$ одной фазы приводится к трёхфазной системе по формуле

$$P[i] = 3 \cdot aP[i].$$

2) Для поиска локальных минимумов и максимумов по активной мощности используются следующие условия, по которым проверяется каждое i -е измеренное значение активной мощности:

- для выделения локального минимума:

$$\begin{cases} P_i < P_{i+1} \\ P_i < P_{i-1} \end{cases},$$

- для выделения локального максимума:

$$\begin{cases} P_i > P_{i+1} \\ P_i > P_{i-1} \end{cases}.$$

3) Колебание напряжения по локальным минимумам и максимумам вычисляется как разность между локальным минимумом и максимумом активной мощности:

$$\Delta P_i = P_i - P_{i-1}.$$

Расчёт длительности колебания напряжения принимается по времени появления локальных минимумов и максимумов:

$$\Delta T_i = T_i - T_{i-1}.$$

Дальнейшие расчёты дозы фликера после выделения локальных экстремумов выполняются по методу И.В. Жежеленко [2, с. 88] с использованием рассчитанного массива экстремумов колебаний мощности ΔP_i , длительности колебаний ΔT_i активной мощности ΔP_i .

Расчёт дозы фликера по активной мощности производится на примере электроприёмников с резкопеременной нагрузкой «дробилка каран-

дашей», «луцильная машина», «окорочная машина», «рубильная машина», измерения активной мощности осуществлены с шагом 200 мс. В табл. 1 представлены результаты обработки графиков активной мощности методом экстремумов для рассматриваемых электроприёмников, также представлена длительность исследуемого интервала измерений. Как это видно из представленных результатов, число точек измерений, а следовательно, и число рассматриваемых колебаний при расчёте методом локальных экстремумов сокращается в 1,5-2 раза.

Таблица 1. Сравнение числа точек кривой колебания активной мощности

Наименование электроприёмника	Число точек измерений, шт.		Длительность рассчитываемого интервала, с
	Точный метод	Приближенный метод	
«Дробилка карандашей»	9715	4932	1943,0
«Луцильная машина»	4573	2247	914,6
«Окорочная машина»	9357	6161	1871,4
«Рубильная машина»	6599	3825	1319,8

В табл. 2 представлено сравнение расчётов дозы фликера по точному графику и с выделением локальных экстремумов. При расчёте с выделением локальных экстремумов погрешность расчёта дозы фликера составляет более 10%, что допустимо только для приблизительных расчётов.

Таблица 2. Расчет дозы фликера по точному графику и с выделением экстремумов

Наименование электроприёмника	Доза фликера, о.е.		Погрешность расчёта дозы фликера, %
	Точный метод	Приближенный метод	
«Дробилка карандашей»	0,029557	0,024634	16,65
«Луцильная машина»	0,178393	0,154979	13,13
«Окорочная машина»	0,030234	0,027461	9,17
«Рубильная машина»	0,012815	0,011422	10,87

Выделение локальных экстремумов (как рекомендует И.В. Жежеленко) можно применять для расчётов, где не требуется большая точность, для электроприёмников с резкопеременной нагрузкой такой подход даёт погрешность приблизительно 10-15%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ Р 51317.1.2-2007. Совместимость технических средств электромагнитная. Методология обеспечения функциональной безопасности технических средств в отношении электромагнитных помех. М.: Стандартинформ, 2013.
- Жежеленко И.В. Показатели качества электроэнергии и их контроль на промышленных предприятиях / И.В. Жежеленко, Ю.Л. Саенко. М.: Энергоатомиздат, 2000. 252 с.

РАСЧЁТ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТОНКОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЛОЯ В СЛУЧАЕ ЭЛЛИпсоИДАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ

Д.Н. Романов, И.А. Кузнецова

Научный руководитель – И.А. Кузнецова, д-р физ.-мат. наук

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Кинетическим методом выполнен расчёт проводимости тонкого металлического слоя в переменном электрическом поле с учётом различных коэффициентов зеркальности его поверхностей для случая эллипсоидальной поверхности Ферми. На соотношение между длиной свободного пробега электронов проводимости и толщиной слоя ограничений не накладывается. Проанализированы зависимости модуля и аргумента безразмерной проводимости от безразмерных толщины слоя, частоты внешнего электрического поля, коэффициента зеркальности одной из его поверхностей при различных значениях параметра эллиптичности поверхности Ферми.

Ключевые слова: уравнение Больцмана, граничные условия Фукса, эллипсоидальная поверхность Ферми.

THE CALCULATION OF THE HIGH-FREQUENCY CONDUCTIVITY OF A THIN METAL LAYER IN THE CASE OF AN ELLIPSOIDAL FERMI SURFACE

D. N. Romanov, I. A. Kuznetsova

Supervisor - I. A. Kuznetsova, Doctor of Physics
and Mathematics of Sciences

P.G. Demidov Yaroslavl State University

A kinetic method has been used to calculate the conductivity of a thin metal layer in an alternating electric field, taking into account the various specular coefficients of its surfaces for the case of an ellipsoidal Fermi surface. The ratio between the free path length of conductivity electrons and the thickness of the restriction layer has not been superimposed. The dependences of the module and the dimensionless conductivity argument on the dimensionless thickness of the layer, the dimensionless frequency of the external electric field, the specular coefficient of one of its surfaces at different values of the Fermi surface ellipticity parameter have been analyzed.

Keywords: Boltzmann equation, boundary conditions of Fuchs, the ellipsoidal Fermi surface.

Рассмотрим бесконечный металлический слой толщиной $2d$, лежащий в плоскости XY . Нижняя поверхность плёнки пересекает ось Z в точке $-d$, а верхняя поверхность – в точке $+d$. Нижняя поверхность имеет коэффициент зеркальности q_1 , а верхняя поверхность – коэффициент зеркальности q_2 . Вектор напряжённости электрического поля лежит в плоскости плёнки. Толщина плёнки сравнима с длиной свободного пробега электронов, что требует учета классического размерного эффекта, и много больше длины волны де Бройля, что позволяет пренебречь квантовым размерным эффектом. Также предполагается, что толщина плёнки мала по сравнению с глубиной скин-слоя (что позволяет пренебречь скин-эффектом).

Неравновесная функция распределения носителей заряда f находится из уравнения Больцмана, линеаризованного по внешнему полю E , в приближении времени релаксации τ [1]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} - eEv\delta(\varepsilon - \varepsilon_F) = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (1)$$

Будем предполагать, что объёмное время релаксации τ не зависит ни от энергии ε , ни от направления рассеяния (то есть будем рассматривать случай изотропного рассеяния).

Рассеяние электронов на поверхностях плёнки учитывается с помощью граничных условий к кинетическому уравнению Больцмана (1). В качестве граничных условий выбрана модель диффузно-зеркального отражения носителей тока от нижней и верхней границы плёнки соответственно:

$$\begin{cases} f_1^+(-d, v_z) = q_1 f_1^-(-d, -v_z) \\ f_1^-(d, v_z) = q_2 f_1^+(d, -v_z) \end{cases}. \quad (2)$$

Аналогичные граничные условия использовались в [2, 3].

Ток J связан с напряжённостью E через удельную проводимость σ из локального закона Ома:

$$\bar{J} = \sigma E. \quad (3)$$

В нашем случае вследствие анизотропии поверхности Ферми удельная проводимость будет тензором:

$$\begin{pmatrix} \bar{J}_x \\ \bar{J}_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Отдельно стоит отметить, что $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0$.

Введём безразмерные переменные:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{0x} \Sigma_{xx}, \quad \sigma_{0x} = \frac{ne^2\tau}{m_1}, \quad \sigma_{yy} = \sigma_{0y} \Sigma_{yy}, \quad \sigma_{0y} = \frac{ne^2\tau}{m_2},$$

$$v_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m_0}}, \quad v_1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m_3}} = \frac{v_0}{\sqrt{k_m}}, \quad k_m = \frac{m_3}{m_0}, \quad m_0 = \sqrt[3]{m_1 m_2 m_3},$$

$$z_0 = \frac{vd}{v_0} = x_0 - iy_0, \quad x_0 = \frac{d}{\Lambda_0}, \quad y_0 = \frac{\omega d}{v_0},$$

$$z_1 = \frac{vd}{v_1} = x_1 - iy_1, \quad x_1 = \frac{d}{\Lambda_1}, \quad y_1 = \frac{\omega d}{v_1},$$

$$z_1(x_1, y_1) = z_1(x_0, y_0, k_m) = z_0(x_0, y_0) \sqrt{k_m}.$$

После проведённых необходимых вычислений получим формулу для безразмерной проводимости:

$$\Sigma(x_0, y_0, k_m, q_1, q_2) = \Sigma_{xx} = \Sigma_{yy} = \frac{x_0}{z_0} \left(1 + \frac{3}{8z_0\sqrt{k_m}} \int_0^1 t(1-t^2) \times \right.$$

$$\left. \frac{(q_1 + q_2 - 2) + (2q_1q_2 - q_1 - q_2) \exp\left\{-\frac{2z_0\sqrt{k_m}}{t}\right\}}{1 - q_1q_2 \exp\left\{-\frac{4z_0\sqrt{k_m}}{t}\right\}} \times \right.$$

$$\left. \times \left(1 - \exp\left\{-\frac{2z_0\sqrt{k_m}}{t}\right\} \right) dt \right). \quad (5)$$

В случае толстой плёнки или/и высоких частот ($|z_0| \gg 1$) безразмерная проводимость Σ не зависит от параметра анизотропии k_m :

$$\Sigma(x_0, y_0) = \frac{x_0}{z_0} = \frac{x_0}{x_0 - iy_0} = \frac{1}{1 - i\omega\tau}. \quad (6)$$

Выражение (6) соответствует классической формуле Друде.

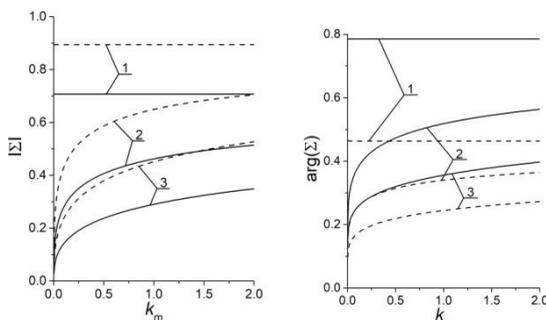


Рис. 1. Зависимость модуля (слева) и аргумента (справа) безразмерной проводимости Σ (22) от параметра анизотропии k_m при значении безразмерной частоты электрического поля $y_0 = 0.1$.

Сплошные кривые построены для $x_0 = 0.1$, пунктирные – $x_0 = 0.2$.

Кривые 1 – $q_1 = q_2 = 1$; 2 – $q_1 = 0.5, q_2 = 0.6$; 3 – $q_1 = q_2 = 0$

На рис. 1 построены зависимости модуля и аргумента безразмерной проводимости Σ от параметра анизотропии k_m . Для плёнки с зеркальными границами ($q_1 = q_2 = 1$) безразмерная проводимость не зависит от параметра анизотропии, что соответствует классической формуле Друде (6). В случае незеркальных поверхностей проводимость зависит от формы эллипсоидальной поверхности. Рост параметра анизотропии приводит к увеличению модуля и аргумента безразмерной проводимости, так как уменьшается эффективная масса в направлении тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрикосов А.А.* Основы теории металлов. М.: Наука, 1987. 520 с.
2. *Chawla J.S. a. o.* Electron scattering at surfaces and grain boundaries in Cu thin films and wires // *Phys. Rev. B.* 2011. V.84. P.235423-1 - 235423-10.
3. *Уткин А.И.* Влияние коэффициентов зеркальности на взаимодействие Н-волны с тонкой металлической плёнкой / А.И. Уткин, А.А. Юшканов // *Оптика и спектроскопия.* 2014. Т. 117, № 4. С. 650-654.

СОСТОЯНИЯ РАВНОВЕСИЯ ВТОРОГО РОДА УРАВНЕНИЯ КУРАМОТО-СИВАШИНСКОГО С ОДНОРОДНЫМИ КРАЕВЫМИ УСЛОВИЯМИ НЕЙМАНА

А.В. Секацкая, Д.А. Куликов

Научный руководитель – Д.А. Куликов, кандидат физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Рассматривается уравнение Курамото-Сивашинского с однородными краевыми условиями Неймана. Исследован вопрос о существовании и устойчивости состояний равновесия второго рода при помощи метода Галеркина, а также изучения локальных бифуркаций данной краевой задачи.

Ключевые слова: уравнение Курамото-Сивашинского, бифуркации и устойчивость, волновой нанорельеф, пространственно неоднородные решения.

EQUILIBRIUMS OF THE SECOND KIND OF THE KURAMOTO-SIVASHINSKY EQUATION WITH HOMOGENEOUS NEUMANN BOUNDARY CONDITIONS

A.V. Sekatskaya, D.A. Kulikov

Scientific Supervisor – D.A. Kulikov, Candidate of Physics
and Mathematics Sciences, Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

The Kuramoto-Sivashinsky equation with homogeneous Neumann boundary conditions is considered. Existence and stability of equilibriums of the second kind by using of the Galerkin method and local bifurcations method are studied.

Keywords: the Kuramoto-Sivashinsky equation, bifurcation, stability, ripple structures, spatially inhomogeneous solutions.

Во многих разделах математической физики при моделировании нелинейных процессов используют уравнение Курамото-Сивашинского и его естественные обобщения. Рассмотрим краевую задачу (КЗ) (см. [1-6])

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial^4 u}{\partial x^4} - a \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2, \quad (1)$$

$$u_x(t, 0) = u_x(t, \pi) = u_{xxx}(t, 0) = u_{xxx}(t, \pi) = 0, \quad (2)$$

где $a \in R, u = u(t, x), t \geq 0, x \in [0, \pi]$. С точки зрения приложений, например, в наноэлектронике, значительный интерес представляют пространственно неоднородные решения краевой задачи (1), (2), т.е. такие её решения, для которых $\frac{\partial u}{\partial x} = u_x \neq 0$. Пусть

$$u(t, x) = \frac{u_0(t)}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} u_n(t) \cos nx, \quad u_n(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \cos nx \, dx.$$

Решение будет пространственно неоднородным, если $u_n(t) \neq 0$ при некотором $n \in N$.

В работе [2] для нахождения некоторых таких решений был использован метод Галёркина, т.е.

$$u(t, x) \cong \frac{u_0(t)}{2} + \sum_{n=1}^m u_n(t) \cos nx.$$

в варианте, когда $m = 2, 4$. В принципе, число m может быть и иным. В данной работе рассмотрим вариант, когда $m = 3$, т.е. положим

$$u(t, x) \cong \frac{u_0(t)}{2} + u_1(t) \cos x + u_2(t) \cos 2x + u_3(t) \cos 3x.$$

В результате стандартного применения процедуры получения галёркинских приближений получим следующую систему обыкновенных дифференциальных уравнений для нахождения $u_j(t)$:

$$\dot{u}_0 = -\frac{1}{2}(u_1^2 + 4u_2^2 + 9u_3^2), \quad (3)$$

$$\dot{u}_1 = (a-1)u_1 - 2u_1u_2 - 6u_2u_3,$$

$$\dot{u}_2 = 4(a-4)u_2 + \frac{1}{2}u_1^2 - 3u_1u_3, \quad (4)$$

$$\dot{u}_3 = 9(a-9)u_3 + 2u_1u_2,$$

где точкой обозначена производная по t .

У системы (4) особый интерес представляют ненулевые состояния равновесия, т.е. такие её решения, для которых

$$u_j(t) = v_j, \quad j = 1, 2, 3, \quad v_j \in R, \quad v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 \neq 0.$$

Таким решениям соответствуют приближенные пространственно неоднородные решения КЗ (1), (2)

$$u(t, x) \cong -\frac{1}{2}(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)t + v_1 \cos x + v_2 \cos 2x + v_3 \cos 3x.$$

В свою очередь, нахождение состояний равновесия у системы дифференциальных уравнений (4) приводит к необходимости системы трех алгебраических уравнений

$$(a-1)v_1 = 2v_1v_2 + 6v_2v_3,$$

$$4(a-4)v_2 = -\frac{1}{2}v_1^2 + 3v_1v_3, \quad 9(a-9)v_3 = -2v_1v_2, \quad (5)$$

у которой, безусловно, есть решение $v_1 = v_2 = v_3 = 0$, но для нас инте-

рес представляют иные её решения.

Пусть $a \neq 9$. Тогда

$$v_3 = -\frac{2}{9(a-9)}v_1v_3$$

и вопрос о существовании ненулевых решений может быть сведен к анализу системы

$$a - 1 = 2v_2 - \frac{4}{3(a-9)}v_2^2, \quad 4(a-4)v_2 = v_1^2 \left(-\frac{1}{2} - \frac{2}{3(a-9)}v_2 \right).$$

Стандартный её анализ показывает, что при $a \in (-\infty, 1) \cup (9, \infty)$ она не имеет решений, отличных от тривиального.

Если $a = 9$, то она имеет решение $v_1 = v_2 = 0, v_3 = \alpha$, где α произвольная действительная постоянная, т.е. краевая задача (1), (2) имеет приближенные решения

$$u(t, x) = -\frac{9}{2}\alpha^2 t + \alpha \cos 3x. \quad (6)$$

Замечание. Решения, для которых $\frac{\partial u}{\partial x} = w(x)$, т.е. не зависит от t называют состояниями равновесия второго рода соответствующей краевой задачи, т.е. (6) – это состояние равновесия второго рода.

Используя методику работ [3-6], вопрос о существовании состояний равновесия второго рода у краевой задачи (1), (2) можно решить и без использования метода Галеркина, а на основании методов качественной теории динамических систем с бесконечномерным пространством начальных условий, по крайней мере, для некоторых вариантов выбора параметра a . При этом оказалось, что:

1) если $a = 9$, то

$$\lim_{t \rightarrow \infty} u_{3p}(t) = 0, \quad p = 1, 2, \dots;$$

2) если $a = 9 + \varepsilon$, $\varepsilon \in (0, \varepsilon_0)$, $0 < \varepsilon_0 \ll 1$, то краевая задача имеет состояния равновесия второго рода.

Выводы. Из полученных результатов вытекает, что применение метода Галеркина для анализа динамики решений краевой задачи (1), (2) при изучении простейших вопросов приводит к результатам, имеющим недостоверный характер. Тем более этого следует ожидать при анализе локальных бифуркаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-01-00672.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nicolaenko B. Some global dynamical properties of the Kuramoto-Sivashinsky equations: nonlinear stability and attractors / B. Nicolaenko, B. Scheurer, R. Temam //

Physics 16D. 1985. P. 155-183.

2. *Armsruster D.* Kuramoto-Sivashinsky dynamics on the center-unstable manifold / D. Armsruster, J. Guckenheimer, Ph. Holmes // *Siam J. Appl. Math.* 1989. V49, №3. P. 676-691.

3. *Куликов А.Н.* Формирование волнообразных наноструктур на поверхности плоских подложек при ионной бомбардировке / А.Н. Куликов, Д.А. Куликов // *Журн. вычисл. математики и матем. физики.* 2012. Т.52, №5. С. 930–945.

4. *Куликов А.Н.* Бифуркация наноструктур под воздействием ионной бомбардировки / А.Н. Куликов, Д.А. Куликов, А.С. Рудый // *Вестн. Удмуртского ун-та,* 2011. Вып.4. С. 86–99.

5. *Метлицкая А.В.* Механизм формирования волнового нанорельефа при эрозии поверхности в рамках эрозии поверхности ионной бомбардировкой в рамках модели Бредли-Харпера / А.В. Метлицкая, А.Н. Куликов, А.С. Рудый // *Микроэлектроника.* 2013. Т.42, №4. С. 289–305.

6. *Секацкая А.В.* Бифуркации пространственно неоднородных решений в одной краевой задаче для обобщенного уравнения Курамото–Сивашинского // *Моделирование и анализ информационных систем.* 2017. 24(5). С. 615-628.

УДК: 538.911

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ И ХАРАКТЕРИСТИК ТРЕШОЛДИНГА ПРИ ОБРАБОТКЕ ДИФРАКТОГРАММ, ОСНОВАННЫХ НА ПРИМЕНЕНИИ ВЕЙВЛЕТ-ТЕХНОЛОГИИ

Е.И. Сидорова, С.Б. Московский, А.Н. Сергеев

Научные руководители – С.Б. Московский, д-р физ.-мат. наук,
профессор, А.Н. Сергеев, старший преподаватель

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Рассмотрен метод очистки сигналов от шумов с помощью вейвлетов: Хаара, Мейера, Добеши и Симлета. Разработаны программы в среде MatLab, реализующие очистку сигнала, полученного на дифрактометре ARL X'TRA.

Ключевые слова: вейвлет-анализ, трешолдинг, шумочистка, MatLab.

INVESTIGATION OF POSSIBILITIES AND CHARACTERISTICS OF TRESHOLDING IN PROCESSING OF DIFFRACTOGRAM BASED ON APPLICATION OF WAVELET-TECHNOLOGY

E.I. Sidorova, S.B. Moscovskiy, A.N. Sergeev

Scientific Supervisors - S.B. Moscovskiy, Doctor of Physics
and Mathematics Sciences, Professor; A.N. Sergeev, Senior Lecturer

P.G. Demidov Yaroslavl State University

The method of cleaning the signals from the noise by using the following wavelets: Haar, Meyer, Daubechies and Simlet. The programs implement in an environment MatLab, cleaning signal, obtained on the diffractometry ARL X'TRA have been developed.

Keywords: wavelet analysis, threshold, noise reduction, MatLab.

В последнее время широко используются методы обработки данных, основанные на вейвлет-преобразованиях. Вейвлеты – это математические функции, позволяющие анализировать частотные компоненты данных. Вейвлет-преобразования обладают существенными преимуществами по сравнению с преобразованием Фурье, потому что вейвлеты

представляют собой функции, локализованные в ограниченной области значений переменной, что значительно ускоряет и увеличивает точность численного интегрирования.

Разнообразие видов и масштабных уровней вейвлет-преобразований позволяет оптимизировать анализ конкретного типа сигнала (прерывистые сигналы, сигналы с острыми всплесками и т.д.) за счет выбора вида и масштабного уровня преобразования.

Математическое и программное обеспечение вейвлет-анализа дают возможность сконструировать базис, в котором представление данных выражается всего несколькими ненулевыми коэффициентами. Выбор алгоритма обработки сигнала позволяет отбросить распределенные по спектру компоненты с малыми амплитудами без значительного влияния на качество упакованных данных. Благодаря этому вейвлеты нашли широкое применение в цифровой обработке изображения, обработке сигналов и анализе данных.

В настоящее время развивается новый метод подавления шумов на основе алгоритмов вейвлет-анализа. Сущность метода заключается в программно-управляемой пороговой обработке детализирующих вейвлет-коэффициентов. Данный метод получил название *трешолдинг* [3]. Он также как и более ранние методы сводится к фильтрации высоких частот, но обладает принципиально новыми возможностями.

Главное преимущество метода трешолдинга заключается в широких возможностях вариации параметров путём использования различных типов и способов их пороговой обработки.

Избыточность декомпозиции при вейвлет-преобразовании открывает возможность частично или полностью "отсекать" вейвлет-коэффициенты определённого уровня без потери информации. Составляющие шума переносятся на высоких частотах и при вейвлет-анализе содержатся в детализирующих вейвлет-коэффициентах нижних уровней декомпозиции сигнала. Самый интересный аспект метода трешолдинга заключается в том, что порог ограничения можно адаптивно изменять и устанавливать отдельно для каждого коэффициента.

Эффективность метода трешолдинга зависит от вида сигнала и алгоритма вейвлет-преобразования. Наибольшая эффективность соответствует стационарным сигналам, для которых основная информация содержится в аппроксимирующих и детализирующих вейвлет-коэффициентах верхних уровней декомпозиции [1, 2].

Данная работа посвящена изучению принципов очистки сигнала от шумов с помощью вейвлет-преобразований, оценке качества восстановленного сигнала с помощью вычисления среднего квадратичного отклонения, определению наилучшего порядка вейвлета, шумового порога, а также количества уровней разложения для конкретного сигнала.

В качестве обрабатываемого сигнала используется типовая дифрактограмма, полученная на дифрактометре ARLX'TRA (рис. 1). Она представляет собой график угловой зависимости интенсивности излучения, дифрагированного некоторой структурой.

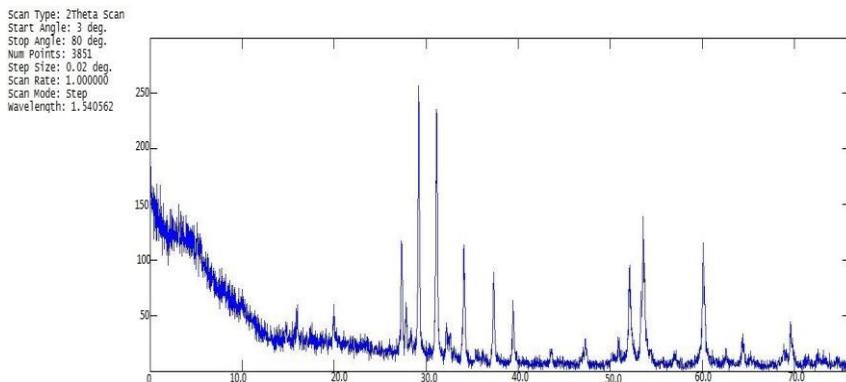


Рис. 1. Дифрактограмма "эталон Ba-ferrit"

В результате проведенного исследования в качестве материнских-вейвлетов были выбраны: вейвлет Хаара, дискретный вейвлет Мейера, семейства вейвлетов Симлета, Койфлетса и Добеши [4].

Разработаны программы в среде MatLab, реализующие очистку эталонного спектра от шума с применением вышеуказанных вейвлетов. Проведено визуальное сравнение полученных результатов с применением средств визуализации и графического интерфейса среды MatLab.

Наименьшие вычислительные ресурсы, а также абсолютная погрешность у метода с применением вейвлета Хаара. Однако, для очистки спектрограммы применение этого вейвлета нецелесообразно, так как для дальнейшего анализа спектра необходимо анализировать непосредственно форму пика, а преобразование на основе вейвлета Хаара значительно изменяют эту форму, что в дальнейшем приведет к ошибке в тех или иных исследованиях.

Проведенные исследования показали, что использованный нами метод позволяет эффективно проводить очистку сигнала от шума с помощью вейвлет-преобразований при существенном ограничении вычислительных ресурсов. Экономия ресурсов в свою очередь дает возможность проверить результат обработки с применением нескольких вейвлетов, удовлетворяющих условию поставленной задачи, и выбрать из них оптимальный для конкретного сигнала.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика микро и наноструктур» Ярославского филиала ФТИАН при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Астафьева Н.М.* Вейвлет-анализ: Основы теории и примеры применения. – Успехи физических наук. 1996. Т.166, №11. С. 1145-1170.
2. *Лазарева А.Г.* Математика вейвлет-преобразований // Молодой ученый. 2009. №3. С. 30–34.
3. *Обидин М.В.* Вейвлеты и адаптивный трешолдинг / М.В. Обидин, А.П. Серебровский // Информационные процессы. 2013. Т. 13, № 2. С. 91–99.
4. *Малла С.* Вейвлеты в обработке сигналов. М.: Мир. 205–671 с.

АСИНХРОННЫЙ ВЕНТИЛЬНЫЙ КАСКАД ДЛЯ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТА

А.Ф. Хабибов, С.А. Зотов, А.В. Стыскин

Научный руководитель – А.В. Стыскин, канд. техн. наук, доцент

Уфимский государственный авиационный технический университет

Основной задачей при проектировании электропривода для электро-транспорта является не реализация рационального закона управления или регу-лирования, а увеличение надежности работы электропривода и сокращение мас-сы аккумуляторных батарей. Предложенное устройство может успешно рабо-тать и в автономных электроприводах электромобиля, и в устройствах питания электротранспорта.

Ключевые слова: электропривод электротранспорта, асинхронный вен-тильный каскад, аккумуляторные батареи, электромобиль

ASYNCHRONOUS VENTILATED CASCADE FOR ELECTRIC TRANSPORT

A.F. Chabibov, S.A. Zotov, A.V. Styskin

The scientific Supervisor – A.V. Styskin, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Ufa State Aviation Technical University

The main task in designing an electric drive for electric transport is not the im-plementation of a rational law of control or regulation, but an increase in the reliability of the operation of the electric drive and a reduction in the mass of storage batteries. The proposed device can successfully work both in autonomous electric drives of an electric vehicle, and power supply devices of electric transport.

Keywords: electric drive of electric transport, asynchronous valve cascade, sto-rage batteries, electric vehicle

При этом число аккумуляторных батарей (АБ) можно значительно уменьшить за счет обратного включения асинхронного двигателя с фаз-ным ротором и последовательного включения (сложения) напряжения питания и напряжения обратной связи, подаваемого на вход инвертора

напряжения. На рис. 1 приведена схема электропривода на асинхронном двигателе с фазным ротором (АДФР) при питании от АБ.

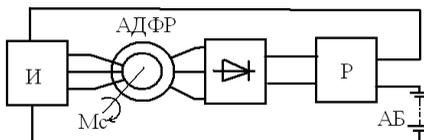


Рис. 1. Упрощенная схема электропривода на АДФР

Схема содержит: инвертор И; АДФР с «обратным» включением – питание от инвертора подается на обмотки ротора, а обмотки статора подключены к выпрямителю; выпрямитель; реверсор, предназначенный для изменения полярности напряжения в режиме торможения; АБ. Основная идея работы устройства заключается в сложении напряжения АБ и напряжения, поступающего с выпрямителя со стороны АДФР в двигательном режиме. В режиме торможения направление тока в системе должно измениться на противоположное при этом напряжение рекуперации инвертора складывается с напряжением выпрямителя со стороны АДФР и направляется на заряд АБ.

Решение поставленной проблемы стало возможным при использовании асинхронного вентильного каскада (АВК), представляющего собой силовой блок, основу которого составляет частотно-регулируемый асинхронный двигатель с фазным ротором [2].

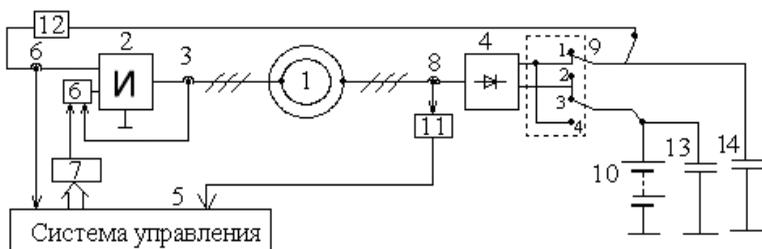


Рис. 2. Схема электропривода на основе последовательного АВК

На рис. 2 приведена схема электропривода с возможностью питания от АБ. АВК содержит АДФР 1, два датчика фазных токов статора 8, инвертор 2, три датчика фазных токов ротора 3 трехфазный диодный выпрямитель тока статора 4, систему управления 5, датчик направления тока ротора 6, блок формирования гармонических сигналов заданий на фазные токи ротора 7. Кроме того, дополнительно введены: реверсор 9,

АБ 10, блок вычисления частоты тока статора 11, токовое реле 12, а также между выводами «+» и «-» звена постоянного тока реверсора и параллельно АБ включены конденсаторы 13,14.

Контакты 1 и 3 реверсора 26 замкнуты, контакты 2 и 4 реверсора 26 разомкнуты. Если в этом режиме АБ 27 разряжена, она может заряжаться от зарядного устройства 28.

В режиме генераторного торможения двигатель начинает отдавать реактивную мощность, а инвертор 3 отдает ток в цепь постоянного тока, т.е. направление тока в цепи питания инвертора 3 меняется, при этом токовое реле 12 переключает контакты реверсора 9 таким образом, чтобы напряжение, отдаваемое инвертором 3, сложилось с выпрямленным напряжением обмоток статора и поступало на заряд АБ 27.

Таким образом, предлагаемое устройство позволяет получить работоспособный тяговый электропривод на основе последовательного АВК, который может работать от блока аккумуляторных батарей. Предлагаемое включение АДФР позволяет снизить напряжение питания асинхронного двигателя со стороны ротора от аккумуляторной батареи и повысить напряжение, отдаваемое АВК в цепь питания (со стороны статора). Это позволяет снизить напряжения блока аккумуляторов, повысить КПД устройства и использовать в электроприводе унифицированный общепромышленный двигатель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кротов А.Н.* Совершенствование системы электроснабжения автомобиля на основе асинхронного вентильного генератора // Материалы междунар. науч.-техн. конф. «Автомобиле- и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров», посвящ. 145-летию МГТУ «МАМИ». Сек. 3 «Электроника, электромеханические преобразователи и системы управления». 2011. С.58-64.
2. Пат. на пол. модель 159079 РФ. Асинхронный вентильный каскад / А.В. Стыскин, Н.Г. Уразбахтина, А.П. Литвинчук. Опубл. 27.01.15, Бюл. №3.

СПОСОБЫ ФОРСИРОВАНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОММУТАЦИИ ОБМОТОК В ВЕНТИЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

А.М. Хизбуллин, А.В. Стыскин

Научный руководитель - А.В. Стыскин, канд. техн. наук, доцент

Уфимский государственный авиационный технический университет

В настоящее время широкое распространение получили вентильные двигатели на индукторных или синхронно-реактивных электрических машинах. Коммутация обмоток и частота переключения обмоток осуществляется согласно алгоритму, заложенному в систему управления. Время коммутации обмоток непосредственно зависит от параметров обмотки, ее постоянной времени, и для индукторных машин средней и большой мощности бывает значительным, что затягивает переходные процессы вентильного двигателя в целом. Эффективным средством борьбы с подобными явлениями служат устройства форсирования переходных процессов при коммутации обмоток.

Ключевые слова: Вентильный двигатель, индукторный двигатель, переходные процессы, обмотки, устройство форсирования.

INVESTIGATION OF AERONAUTICAL ELECTRIC ACTUATOR WITH REGULATORS OF VARIOUS TYPES

A.M. Khizbullin, A.V. Styskin

Scientific Supervisor – A.V. Styskin, Candidate of Technical Sciences,
Assistant Professor

Ufa State Aviation Technical University

At the present time, valve motors on inductor or synchronous-reactive electric machines are widely used. Switching of windings and frequency of switching of windings is carried out according to the algorithm incorporated in the control system. The switching time of the windings directly depends on the parameters of the winding, its constant time, and for inductor machines of medium and high power is significant, which tightens the transient processes of the valve motor as a whole. An effective means of combating such phenomena is the device for accelerating transients during the switching of windings.

Keywords: Valve motor, inductor motor, transients, windings, forcing device.

В настоящее время широкое распространение получили вентиляные двигатели на индукторных или синхронно-реактивных электрических машинах.

Конструктивное исполнение индукторной машины, входящей в состав векторно-индукторных двигателей, может быть различным: к особенностям конструкций обмоток статора можно отнести то, что они могут быть однофазными или многофазными, фаза индукторной машины обычно состоит из одной или двух катушек, расположенных на диаметрально противоположных полюсах статора, роторные обмотки отсутствуют. Питание обмоток статора осуществляется от преобразователя частоты (рис. 1), выходное напряжение которого представляет собой однополярные импульсы напряжения прямоугольной формы.

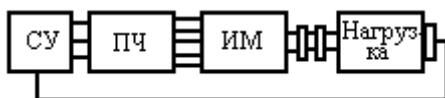


Рис. 1. Структурная схема ВИД

Коммутация обмоток и частота переключения обмоток осуществляется согласно алгоритму, заложенному в систему управления. Подключение каждой обмотки к преобразователю частоты осуществляется по схеме асимметричного «косого» моста, схема которого показана на рис. 2 [1]. Принцип действия индукционного двигателя (с одной катушкой в фазе) сводится к следующему. После отключения фазы, накопленная в ней энергия магнитного поля не может мгновенно исчезнуть, т.к. в ней возникает ЭДС самоиндукции, и ток в фазе существует также еще некоторое время после коммутации. Он замыкается через встречно включенный диод $VD2$, ключ $SV2$ преобразователя частоты и питающую сеть.

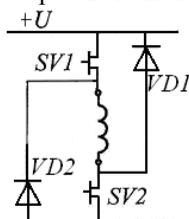


Рис. 2. Схема подключения обмотки к преобразователю частоты с однофазной обмоткой в фазе

В конечном итоге ток достигает нулевого значения (энергия магнитного поля выделится в виде электрических потерь на активных сопротивлениях фазы, встречно включенного диода $VD2$ и ключа $SV2$). Однако если этот ток будет отличен от нуля длительное время (в согласованном положении фазы), то при дальнейшем вращении ротора, созданное им

магнитное поле приведет к возникновению тормозного электромагнитного момента. С целью более быстрого гашения поля в индукторных машинах после отключения фазы на нее подают напряжение обратной полярности. Однако это не спасает от электрических потери при коммутации фаз. Переключение с фазы на фазу в многофазных ИМ происходит при достижении ротора положения близкого к согласованному, при этом с датчика положения ротора (ДПР) в систему управления поступает соответствующий сигнал, обработка которого приведет к выдаче управляющего воздействия на преобразователь частоты и переключению фаз. Цикл постоянно повторяется и осуществляется однонаправленное вращение ротора.

Кроме уже указанного недостатка показанной на рис. 1 схемы подключения ИМ к преобразователю частоты, имеется еще один серьезный недостаток, а именно – наличие в схеме импульсных радиопомех, возникающих в цепях с современными ключевыми элементами (Mosfet, IGBT и др.), работающими при больших скоростях коммутации, что приводит к большой скорости нарастания напряжения dU/dt на обмотке при закрывании транзистора. Для устранения и уменьшения этих недостатков была предложена схема, показанная на рис. 3, которая, во-первых, осуществляет форсирование переходного процесса при коммутации обмоток, во-вторых, осуществляет электромагнитную совместимость устройства с окружающей аппаратурой при использовании устройства в цепях питания многообмоточных ИМ, т.е. уменьшает радиопомехи до допустимого уровня, без снижения эффекта форсирования переходного процесса. Это достигается включением конденсаторов параллельно цепям «обмотка двигателя с разделительным диодом». Работа устройства форсирования была проверена на имитационной модели. Результаты моделирования представлены на рис. 3.

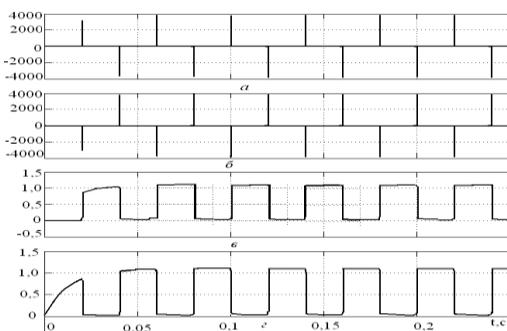


Рис. 3. Кривые токов и напряжений модели с параметрами обмотки (0.3 Гц, $R = 20$ Ом):

a, б – кривые напряжения на второй и первой обмотках;
в, г – кривые токов в этих же обмотках электромеханизма

Результаты моделирования

Результаты проведенных исследований позволяют сделать выводы:

1. Введение перекрестных связей в схему питания электромеханизма с двумя обмотками, работающими поочередно, через полпериода, позволяет резко уменьшить время переходных процессов при переключении обмоток, что видно по практически прямоугольной форме кривых токов в обмотках.

2. Если рассматривать аналогичную форму кривых тока в прототипе, т.е. схеме без перекрестных связей, то заметно, что постоянная времени нарастания тока в обмотках значительна, кривая тока имеет экспоненциальную форму.

3. В то же время в схеме с перекрестными связями за счет сложения ЭДС самоиндукции с напряжением питания при выключении обмоток резко возрастает перенапряжение в цепи отключаемой обмотки (до 4000 В), что в реальной схеме может привести к выходу из строя как транзисторов, так и самих обмоток, не рассчитанных на подобные перегрузки.

4. Кроме того, форма напряжения на обмотках устройства форсирования приведет к таким нежелательным явлениям, как наличие в схеме импульсных радиопомех, возникающих в цепях с современными ключевыми элементами, работающими при больших скоростях коммутации

5. Исследование схемы форсирования переходных процессов и ее прототипа показывает, правильность пути, по которому двигались авторы, но несовершенство схемного решения устройства форсирования, приводящего к нежелательным результатам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Параметры привода на основе шагового двигателя [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.texnologia.ru/development/stepper_motor/stepper_motor_management_of_phases_engine.html
2. Устройство для форсирования переходных процессов в индуктивной нагрузке [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/35/356772.html>
3. *Петров С.* Одноактный прямоходовой мостовой конвертер: области применения и развитие схемотехники // Силовая электроника. 2009. №5. С. 74-81.

ФИЗИКА И ДЕТСКИЕ ИГРУШКИ. «YO-YO»

А.М. Червяков, Н.А. Седьмов

Научный руководитель – Н.А. Седьмов, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Популярная детская игрушка является хорошей демонстрационной моделью в физике. В разделе механики она позволяет объяснить закон изменения и сохранения энергии. На ее примере можно показать параметрический резонанс в механической системе. Рассматривается аналогия игрушки с маятником Максвелла.

Ключевые слова: игрушка «yo-yo», закон сохранения и изменения энергии, параметрический резонанс, маятник Максвелла.

PHYSICS AND CHILDREN'S TOY. «YO-YO»

A.M. Chervyakov, N.A. Sed`mov

Scientific Supervisor – N.A. Sed`mov, Candidate of Physics
and Mathematics Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Popular children`s toy is a good demonstration model in physics. In the section of mechanics, it allows you to explain the law of change and conservation of energy. On its example it is possible to show parametric resonance in mechanical system. The analogy of the toy with the Maxwell pendulum is considered.

Keyword: toy «yo-yo», the law of conservation and energy change, parametric resonance, pendulum Maxwell.

Введение

Сегодня речь пойдет об одной из самых древних игрушек на планете. Наряду с обыкновенной куклой, таковой считается игрушка «yo-yo». Она представляет собой два соединенных вместе диска, между которыми накручивается веревка. Один конец веревки находится на самой игрушке, а другой фиксируется на пальце. При помощи инерционных сил, используя принцип маятника Максвелла, диск раскручивается до конца и потом возвращается в прежнее положение при определенном усилии игрока.

История появления

История «yo-yo» начинается еще далекие 2500 лет назад в Древней Греции. Этот факт подтверждает дошедшая до нашего времени ваза, на которой нарисован человек данной игрушкой. К тому же были найдены глиняные аналогичные игрушки, сделанные в то же время. Однако, считается, что родиной игры «yo-yo» были или Древний Китай, или же Филиппины, поскольку там этот предмет использовали в качестве специального оружия для ловли диких животных, для чего шнур делали длиной до 6 метров. И к тому же на филиппинском языке «yo-yo» означает, что-то схожее с нашим «туда-сюда». Свое название игрушка получила в 1928 году. Тогда появилась первая фабрика по производству этой игрушки, расположенная в городе Санта Барбара в США. Открыл ее Педро Флорес, который в Филиппинах нашел прототип этой игры и привез в штаты.

Законы физики

Какие же законы физике лежат в основе функционирования игрушки «yo-yo»?

1) Закон сохранения момента импульса. Моментом импульса материальной точки А относительно неподвижной точки О называется физическая величина, определяемая векторным произведением:

$$\vec{L} = [\vec{r} \cdot \vec{p}],$$

где \vec{r} – радиус-вектор, проведенный из точки О в точку А; $\vec{p} = m\vec{v}$ – импульс материальной точки.

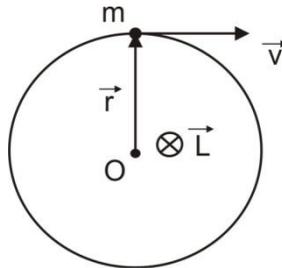


Рис.1

На рис. 1 момент импульса будет перпендикулярен плоскости, в которой лежат вектора \vec{r} и \vec{p} .

Под действием силы тяжести увесистая катушка падает вниз, раскручивая нить и ускоряя собственное вращение. Когда «yo-yo» достигает конца веревки, она не может падать дальше. Но так как она накопила достаточное количество вращательного момента, она продолжает вращаться по инерции. В простом варианте игрушки веревка закреплена же-

стко к оси, и под действием инерции катушка сразу же снова начнет забираться по нити вверх, наматывая ее на ось теперь уже в противоположном направлении. Сила трения, конечно, съест часть энергии, и «yo-yo» не доберется до руки своего обладателя. Что бы игрушка вернулась, надо при нахождении ее в нижней точке слегка поддернуть нить вверх, сообщив катушке дополнительную энергию. Можно сказать, что в данной ситуации проявляется параметрический резонанс.

2) Закон сохранения механической энергии. Полная механическая энергия системы, на которую действуют только консервативные силы, постоянна:

$$T + P = E = \text{const},$$

где T – кинетическая энергия; P – потенциальная энергия; E – полная механическая энергия.

Намотав нить на ось вращения, игрушка будет обладать определенным запасом потенциальной энергии. Если держать «yo-yo» только за конец нити, она начнет совершать как поступательное, так и вращательное движение. В нижней точке движения потенциальная энергия полностью перейдет в энергию кинетическую, и за счет сил инерции и вращательного момента игрушка будет подниматься обратно вверх. Конечно, если ей не сообщать дополнительной энергии то наша игрушка остановится, так как весомое количество энергии уходит на компенсацию сил трения и на намотки нити обратно на ось.

3) Параметрический резонанс. Существуют такие колебательные системы, у которых внешнее воздействие сводится лишь к изменению со временем некоторых из ее параметров. Примерами такой системы могут быть маятник, длина которого изменяется по некоторому наперед заданному закону, или человек, раскачивающийся на качелях путем изменения момента инерции относительно оси качания. Возникает вопрос: как будут изменяться колебания системы при периодическом изменении со временем ее параметров? Например, рассмотрим математический маятник. Он имеет два основных параметра, которые определяют его перемещение: сила тяжести и длина нити. Мы будем изменять длину нити. Маятник, совершающий небольшие колебания (амплитуда мала), мы будем держать за конец нити, перекинутой за неподвижный блок. Если в определенные моменты времени длину нити маятника периодически увеличивать или уменьшать, то постепенно амплитуда колебаний будет расти.

Выводы

Подводя итог, можно сказать, что такой тип движения существует и в других устройствах и механизмах. Например, это можно увидеть в известном физическом опыте с помощью маятника Максвелла. Смысл один, но разная конфигурация устройства.

Маятник Максвелла представляет собой диск, туго насаженный на стержень, на который намотаны нити. Диск маятника представляет собой непосредственно сам диск и сменные кольца, которые закрепляются на диске. При освобождении маятника диск начинает движение: поступательное вниз и вращательное вокруг своей оси симметрии. Вращение, продолжаясь по инерции в низшей точке движения (когда нити уже размотаны), приводит вновь к наматыванию нитей на стержень, а, следовательно, и к подъему маятника. Движение маятника после этого снова замедляется, маятник останавливается и снова начинает свое движение вниз и т.д. Все физические законы, которые присутствуют в движении маятника Максвелла, абсолютно схожи с движением игрушки «yo-yo».

Таким образом, можно сказать, что вокруг нас есть много интересных вещей, на которые мы порой не обращаем внимания. В любой детской игрушке, даже самой незамысловатой, существует часть науки – физики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трофимова Т.И.* Курс физики: Учебное пособие для вузов. 7-е изд., стер. М: Высшая школа, 2003. 541 с.

СЕКЦИЯ «ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАШИНЫ И НАЗЕМНЫЙ ТРАНСПОРТ»

УДК 621.515:621.43.052

КОМБИНИРОВАННАЯ СИСТЕМА НАДДУВА С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПРИВОДОМ НАГНЕТАТЕЛЯ

Е.А. Александров, А.А. Ивнев

Научный руководитель – А.А. Ивнев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются пути повышения топливной экономичности двигателя внутреннего сгорания, устройство комбинированной системы с электрическим наддувом.

***Ключевые слова:** наддув, электрический привод, компрессор, турбина, двигатель внутреннего сгорания.*

COMBINED BOOST SYSTEM WITH ELECTRIC FORCED INDUCTION

E.A. Alexandrov, A.A. Ivnev

Scientific Supervisor - A.A. Ivnev, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The subject matter is the ways of increasing fuel economy of internal combustion engine, the structure of combined system with electric forced induction.

***Keywords:** the boost system, electric forced induction, compressor, turbine, internal combustion engine.*

В современном двигателестроении улучшение топливной экономичности двигателей внутреннего сгорания (ДВС), как известно, может быть достигнуто за счет применения наддува, за счет снижения механических потерь, снижения удельной массы транспортного средства, применения микропроцессорных систем управления вспомогательными агрегатами ДВС и др. [1-3].

Применение систем наддува ДВС различного типа с охладителем наддувочного воздуха (ОНВ) за счет повышения давления на впуске в

цилиндры и увеличение плотности свежего заряда обеспечивает более полное сгорание топлива [1, 3]. Применение таких систем позволяет увеличить не только индикаторную мощность ДВС, но и индикаторный коэффициент полезного действия (КПД), что приводит к снижению удельного расхода топлива.

Снижение механических потерь (трение сопряженных деталей механизмов, привод вспомогательных агрегатов) непосредственным образом влияет на механический КПД, что также приводит к снижению удельного расхода топлива. Например, для уменьшения механических потерь в приводе вентилятора системы охлаждения устанавливают автоматическую муфту, что уменьшает потери мощности на привод вентилятора путем его отключения на некоторых режимах работы.

Снижение собственной массы автотранспортных средств, которое закладывается в процессе проектирования и предусматривает новые компоновочные схемы агрегатов, облегченные конструкционные материалы и современные технологические процессы их изготовления, может дать экономию энергоресурсов до 8-10 %, поскольку на каждую дополнительную тонну снаряженной массы машины на 100 км пути расходуется 2,5 л бензина или 1,6 л дизельного топлива [3].

В качестве решения проблемы увеличения топливной экономичности предлагается система с электронаддувом (электрическим приводом компрессора), позволяющая гибко управлять процессом подачи дополнительного воздуха в цилиндры (наддувом), адаптировать этот процесс под частоту вращения коленчатого вала ДВС, более полно использовать энергию отработанных газов.

Система с электронаддувом (электрическим приводом компрессора) отличается от известных тем, что выхлопные газы, поступающие из выпускного коллектора ДВС, используются только для привода вала турбины, к которому присоединен электрогенератор, дающий энергию в бортовую сеть автомобиля (рис. 1).

Компрессор имеет автономный привод от электродвигателя, питаемого от бортовой сети. При низких частотах вращения вала ДВС электродвигатель компрессора питается в основном от аккумуляторной батареи, обеспечивающей необходимую энергию для работы компрессора с необходимой производительностью (подачей) воздуха.

На частоте вращения вала ДВС, близкой к номинальной, электрогенератор турбины обеспечивает не только питание электродвигателя компрессора, но и дополнительный заряд аккумуляторной батареи, а также и питание другого электрооборудования автомобиля. Работа привода регулируется микропроцессорным блоком управления.

Данная схема имеет гибкое управление процессом наддува и обеспечивает более полное использование энергии выхлопных газов.

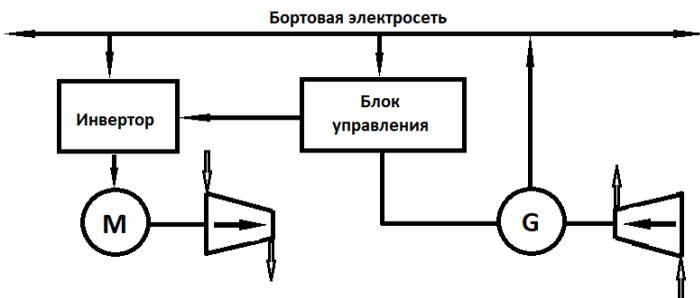


Рис. 1. Принципиальная схема системы наддува двигателя с электроприводом

Режим работы компрессора-нагнетателя определяется количеством требуемого воздуха при разной скорости вращения коленчатого вала. В данном случае актуальной задачей является обеспечение транспортировки требуемого количества воздуха при минимальных энергетических затратах. При сокращении потребления воздуха двигателем при изменении режима его работы необходимо снижение и подачи компрессора для обеспечения наилучших динамических характеристик. Особенность такой регулировки состоит в том, что каждой частоте вращения соответствует определенная подача нагнетателем сжатого воздуха. Применение электропривода, обеспечивающего плавное регулирование скорости, устраняет проблему помпажа [1, 2] и в целом повышает адиабатический КПД компрессора.

При выборе электрогенератора, предпочтительнее использовать агрегат с высоким КПД, совместимый с бортовой электросетью автомобиля и обеспечивающий работу при частоте вращения вала не менее 30 тыс. мин^{-1} . По таким показателям подходят электрогенераторы, применяемые на малых газотурбинных электростанциях и в авиации. Возможно применение бесщеточных (бесконтактных) индукторных генераторов переменного тока, выполненных по типу, используемых в ДВС.

Рабочая частота вращения крыльчатки компрессора-нагнетателя составляет около 40–90 тыс. мин^{-1} . Например, турбонагнетатель ТРК-10, устанавливаемый на двигатели ЯМЗ-238, работает в диапазоне частот вращения 35000-90000 мин^{-1} . Электродвигатель нагнетателя должен работать в широком диапазоне частот. Широко использующиеся в промышленности высокоскоростные шпиндели имеют частоту вращения шпинделя от 20000 до 120000 мин^{-1} ; мощностью от 0,10 до 19 кВт. Большинство электрошпинделей реализованы на основе асинхронных двигателей переменного тока. Частота вращения таких двигателей определяется по формуле

$$n = \frac{60 \cdot f}{p},$$

где n - частота вращения ротора, мин⁻¹; f - частота питающей электросети, Гц; p - число пар полюсов статора.

При числе пар полюсов равном единице частота напряжения питающего электродвигатель должно меняться в пределах от 300 до 2000 Гц.

Преимуществом подобной системы привода компрессоронагнетателя является повышение топливной экономичности ДВС за счет гибкого регулирования процесса подачи воздуха и адаптации его под частоту вращения коленчатого вала. К другим преимуществам относятся увеличение эффективности работы двигателя на малых частотах вращения, снижение выбросов токсичных веществ за счет оптимизации процесса сгорания, плавная регулировка подачи, позволяющая устранить явления турбоямы и турбоподхвата [1]. Использование энергии отработанных газов для питания бортовой сети и частотное регулирование электродвигателя, дают возможность использования электрогенератора меньшей мощности, что в целом также повышает эффективный КПД.

Для V-образных, X-образных или оппозитных компоновок цилиндров двигателей целесообразно применение нескольких компрессоронагнетателей, расположенных у каждого ряда цилиндров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Автомобильные двигатели с турбонаддувом / Н.С. Ханин, Э.В. Аболтин, Б.Ф. Лямцев [и др.]. М.: Машиностроение, 1991. 336 с.
2. Лямцев Б.Ф. Испытание автомобильных турбокомпрессоров. Исследование элементов конструкции: Учеб. пособие / Б.Ф. Лямцев, Л.Б. Микеров, А.А. Ивнев: / Яросл. гос. техн. ун-т. Ярославль, 2005. 39 с.
3. Патрахальцев Н.Н. Форсирование двигателей внутреннего сгорания / Н.Н. Патрахальцев, А.А. Савастенко. М.: Легион-Автодата, 2007. 176 с.

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕПЛА ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

А.Р. Белов, В.С. Фавстов

Научный руководитель – В.С. Фавстов, ассистент

Ярославский государственный технический университет

В статье рассматриваются проблемы, возникающие при использовании теплообменников как утилизаторов тепла отработавших газов дизельных двигателей. Образование сажи на стенках трубок теплообменного аппарата значительно снижает эффективность последнего.

Ключевые слова: утилизация тепла, дизельный двигатель, теплообменник, сажа.

HEAT UTILIZATION OF DIESEL ENGINE EXHAUST GAS

A.R. Belov, V.S. Favstov

Scientific Supervisor – V. S. Favstov, Assistant

Yaroslavl State Technical University

The article deals with the problems that arise when using heat exchangers as waste heaters for exhaust gases of diesel engines. The formation of soot on the walls of the heat exchanger tubes significantly improves the latter.

Keywords: heat utilization, diesel engine, heat exchanger, soot.

В настоящее время предприятия, использующие различные установки и агрегаты для выработки какой-либо энергии, пытаются получить максимальный коэффициент использования топлива (КИТ) от данных устройств. Ярким примером служат когенерационные установки (КГУ) или так называемые мини-ТЭЦ. Когенерация – это одновременное выработка электрической энергии и теплоты от одного источника энергии. В КГУ входят: силовой агрегат, которым является двигатель внутреннего сгорания (ДВС), электрический генератор, а также оборудование для утилизации тепла теплоносителей силового агрегата (отработавших газов (ОГ) и охлаждающей жидкости (ОЖ)). Использование таких установок позволяет получить КИТ свыше 75 % [1]. В качестве ДВС могут использоваться как поршневые двигатели, так и газотурбинные.

Широкое распространение получили дизельные КГУ с кожухотрубными теплообменниками-утилизаторами в регионах, в которых от-

существует централизованное энергоснабжение и доступ к газовым магистралям. Как известно, промышленные дизельные двигатели в отличие от автомобильных дизелей довольно редко оборудуются системами, ограничивающими выброс вредных веществ в атмосферу. Использование таких ДВС в составе КГУ приводит к проблеме снижения эффективности теплообменника – утилизатора тепла ОГ, связанной с образованием слоя сажи на теплопередающих поверхностях. Сажа обладает низким коэффициентом теплопроводности и является теплоизоляционным материалом. За время эксплуатации теплообменника слой сажи постепенно увеличивается до критического размера, после которого рост останавливается, но до этого момента может значительно снизиться эффективность утилизации теплообменника, а создаваемое в нем гидравлическое сопротивление вырасти настолько, что негативно повлияет на рабочий процесс самого дизеля.

Влияние слоя сажи на процесс теплообмена на примере расчета кожухотрубного теплообменника-утилизатора тепла ОГ определяется коэффициентом теплопередачи [2] (рис. 1):

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{ог}} + \frac{\delta_{саж}}{\lambda_{саж}} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{1}{\alpha_{ож}}}, \quad (1)$$

где $\alpha_{ог}$ – коэффициент теплообмена со стороны ОГ, Вт/(м² · К);
 $\alpha_{ож}$ – коэффициент теплообмена со стороны ОЖ, Вт/(м² · К);
 $\delta_{ст}$ – толщина стенки трубы, м;
 $\lambda_{ст}$ – коэффициент теплопроводности материала трубы, Вт/(м · К);
 $\delta_{саж}$ – толщина слоя сажи, м;
 $\lambda_{саж}$ – коэффициент теплопроводности сажи, Вт/(м · К).

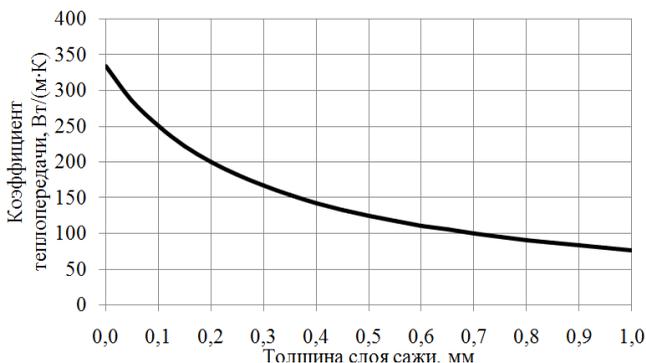


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопередачи от толщины слоя сажи в кожухотрубном теплообменнике

Из рис. 1 следует, что наибольшее снижение коэффициента теплопередачи происходит уже на начальной стадии образования слоя сажи на теплопередающих поверхностях кожухотрубного теплообменника-

утилизатора тепла ОГ. При толщине слоя сажи 0,3 мм коэффициент теплопередачи ухудшился почти в 2 раза.

Основным критерием для оценки тепловой эффективности теплообменника-утилизатора является его коэффициент полезного действия (КПД) [2]:

$$\eta_{\text{тепл}} = \frac{T_{\text{ОГ1}} - T_{\text{ОГ2}}}{T_{\text{ОГ1}} - T_{\text{ОЖ1}}}, \quad (2)$$

где $T_{\text{ОГ1}}$ – температура ОГ на входе, К;

$T_{\text{ОГ2}}$ – температура ОГ на выходе, К;

$T_{\text{ОЖ1}}$ – температура ОЖ на входе, К.

Снижение КПД теплообменника можно проследить на полученной в ходе эксперимента зависимости данного критерия от времени работы теплообменника в составе КГУ (рис. 2).

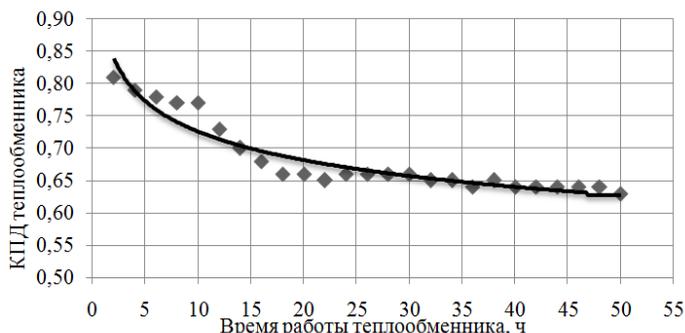


Рис. 2. Зависимость тепловой эффективности кожухотрубного теплообменника-утилизатора тепла ОГ от времени его эксплуатации

Таким образом, по результатам проведенного эксперимента наблюдается существенное снижение КПД теплообменника до 64%, которое связано с сажевыми отложениями на теплопередающих поверхностях. Уменьшение эффективности теплообменника со временем снижает КИТ и экономическую выгоду использования КГУ в целом, поэтому вышеописанная проблема является актуальной и требует решения путем применения новых высокоэффективных теплообменников с возможностью автоматической очистки от сажевых накоплений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Когенерационные установки на основе двигателей внутреннего сгорания [Электронный ресурс] // Портал по энергосбережению Энергосовет. Режим доступа: <http://www.energosoвет.ru/entech.php?id=97>.
2. Хаузен Х. Теплопередача при противотоке, прямотоке и перекрестном токе: пер. с нем. М.: Энергоиздат, 1981. 384 с.

УДК 621.431

РАЗРАБОТКА АДАПТИВНОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ЧАСТОТОЙ ВРАЩЕНИЯ КОЛЕНЧАТОГО ВАЛА АВИАЦИОННОГО ДИЗЕЛЯ НА ОСНОВЕ ИСККУСТВЕННОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ

Д.В. Жмак, Ю.Е. Хрящев

Научный руководитель – Ю.Е. Хрящев, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются основные принципы САУ частотой коленчатого вала и искусственные нейронные сети.

Ключевые слова: САУ, ПИД, АПД, нейронная сеть, двигатель, коленчатый вал.

DEVELOPMENT OF ADAPTIVE CONTROL SYSTEM OF FREQUENCY OF ROTATION OF THE CRANKSHAFT OF AERONAUTICAL DIESEL ON THE BASIS OF THE ARTIFICIAL NEURAL NETWORK

D.V. Zhmak, Y.E. Khryashchev

Scientific Supervisor – Y.E. Khryashchev, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The main principles of ACS of the crankshaft frequency and artificial neural networks are considered.

Keywords: ACS, PID, APE, neural network, engine, crankshaft.

В качестве современных систем управления при проектировании новых двигателей внутреннего сгорания (ДВС) рассматриваются только электронные системы. Например, чтобы выдержать требования по первому классу точности регулирования частоты вращения коленчатого вала вновь создаваемого современного авиационного дизельного двигателя должна быть применена электронная система управления, причем в качестве способа регулирования выбран пропорционально-интегрально-дифференциальный регулятор (ПИД-регулятор). Однако само по себе применение ПИД-регулятора не обеспечивает необходимых быстродействия и точности, и для обеспечения необходимого качества регулирова-

ния применяют адаптивные ПИД-регуляторы. Таким образом, целью настоящей работы является разработка ПИД-регулятора для системы управления частотой вращения коленчатого авиационного дизельного двигателя с диаметром цилиндра и ходом поршня 88x90 мм и мощностью 300 л.с. (максимальная взлетная), 250 л.с. (номинальная), 170-200 л.с. (в режиме горизонтального полета).

В качестве прототипа выбрана адаптивная система с простым подбором заранее назначенных (рассчитанных и опробованных) коэффициентов ПИД-регулятора при пропорциональной, интегральной и дифференциальной его составляющих в зависимости от нагрузочно-скоростного режима [1]. В дальнейшем для управления частотой вращения авиационного дизельного двигателя на экстремальных режимах, в том числе и на холостом ходу, был предложен способ их оптимизации, причем повышению точности регулирования частоты вращения способствует применение fuzzy-логики и искусственных нейронных сетей (ИНС) [2].

При работе авиационного дизеля его свойства и параметры изменяются вследствие смены нагрузочно-скоростных режимов, и поэтому необходимы адаптивные способы управления, с помощью которых можно подобрать необходимые алгоритмы регулирования (в данном случае ПИД-регулятора) к изменяющимся заранее неизвестным параметрам объекта. Однако при изменении режима работы авиационного дизеля существует вероятность ухудшения качества регулирования частоты вращения коленчатого вала вплоть до потери устойчивости. Наиболее эффективным способом адаптации считается применение искусственных нейронных сетей (ИНС), представляющих собой математические модели, а именно их программные или аппаратные реализации, построенные по принципу организации и функционирования биологических нейронных сетей - сетей нервных клеток живого организма. Это понятие возникло при изучении процессов, протекающих в мозге, и при попытке смоделировать эти процессы.

ИНС представляют собой систему соединённых и взаимодействующих между собой простых процессоров. Такие процессоры обычно довольно просты, особенно в сравнении с процессорами, используемыми в персональных компьютерах. Нейронные сети не программируются, они обучаются, что позволяет передать нейронной сети опыт эксперта. Возможность обучения - одно из главных преимуществ нейронных сетей перед традиционными алгоритмами. Технически обучение заключается в нахождении коэффициентов связей между нейронами. В процессе обучения нейронная сеть способна выявлять сложные зависимости между входными данными и выходными, а также выполнять обобщение.

Нейронная сеть в ПИД - регуляторах используется для: построения самого регулятора и для построения блока настройки его коэффициентов.

Регулятор с нейронной сетью похож на регулятор с табличным управлением, однако отличается специальными методами настройки (обучения). В отличие от нечеткого регулятора, где эксперт должен сформулировать правило настройки в определенных переменных, при использовании нейронных сетей достаточно, чтобы эксперт несколько раз сам настроил регулятор в процессе обучения сети.

Самой сложной частью в проектировании регуляторов с нейронной сетью является процедура «обучения» сети. «Обучение» заключается в идентификации неизвестных параметров нейронов. Для «обучения» нейронной сети обычно используют методы градиентного поиска минимума критериальной функции, зависящей от параметров нейронов. Процесс поиска является итерационным, на каждой итерации находят все коэффициенты сети, сначала для выходного слоя нейронов, затем предыдущего и так до первого слоя (метод обратного распространения ошибки). Используются также другие методы поиска минимума, в том числе генетические алгоритмы, метод моделирования отжига, метод наименьших квадратов.

Нейронная сеть настраивается таким образом, чтобы минимизировать погрешность между сигналом, полученным с участием эксперта, и сигналом и, полученным в процессе «обучения» нейронной сети. После выполнения процедуры «обучения» параметры нейронной сети заносятся в блок автонастройки. В соответствии с теорией нейронных сетей, обученная нейронная сеть должна вести себя так же, как и эксперт, причём даже при тех входных воздействиях, которые не были включены в набор сигналов, использованных при «обучении».

Длительность процесса «обучения» является основной преградой на пути широкого использования методов нейронных сетей в ПИД-регуляторах. Другими недостатками нейронных сетей являются невозможность предсказания погрешности регулирования для воздействий, которые не входили в набор обучающих сигналов, а также отсутствие критериев выбора количества нейронов в сети, длительности обучения, диапазона и количества обучающих воздействий.

Таким образом, если исследуемый объект управления нелинеен, сложен и не может быть идентифицирован, но имеются эвристические правила или опыт ручного управления таким объектом, то решить задачу управления можно с помощью нейросетевого ПИД - регулятора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хрящёв Ю.Е. Алгоритмы управления двигателями внутреннего сгорания: Монография / Ю.Е. Хрящёв, М.В. Тихомиров, Д.А. Епанешников. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2014. 204 с.
2. Епанешников Д.А. Дискретная реализация алгоритма ПИД-регулятора частоты вращения дизельного двигателя / Д.А. Епанешников, Ю.Е. Хрящёв // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2015. №3(102).

УДК 681.5

ТРАНСПОРТНЫЙ, ДИЗЕЛЬНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ С СИСТЕМОЙ ЭЛЕКТРОНОГО УПРАВЛЕНИЯ

Д.В. Коваленко, Ю.Е. Хрящев

Научный руководитель – Ю.Е. Хрящев, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается система электронного управления дизельным двигателем с гибридной системой наддува. Так как в гибридной системе наддува присутствует электродвигатель, для него необходим регулятор. В роле такого регулятора был использован ПИД-регулятор.

***Ключевые слова:** переходные процессы, электродвигатель, ПИД-регулятор, система управления.*

TRANSPORT, DIESEL ENGINE WITH ELECTRONIC CONTROL SYSTEM

D.V. Kovalenko, Y.E. Hryashchev

Scientific Supervisor – Y.E. Hryashchev, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The system of electronic control of a diesel engine with a hybrid supercharging system is considered. Since in the hybrid boost system there is an electric motor, it needs a regulator. In the role of such a regulator, a PID controller was used.

***Keywords:** transients, electric motor, PID controller, control system.*

Настоящее время к двигателям внутреннего сгорания предъявляются всё более строгие требования по экологическим и экономическим показателям. Одним из важнейших путей обеспечения требований к двигателям является использование комплексной системы управления, координирующей работу всех узлов двигателя. Обладая регулирующими воздействиями на системы топливоподачи, воздухоснабжения, охлаждения, рециркуляции и нейтрализации современная система управления позволяет формировать требуемые статические и динамические характеристики двигателя.

Целью данной работы является создание электронной системы управления, с использованием ПИД-регулятора, для обеспечения необходимых статических и динамических характеристик дизельного двигателя.

Задачи работы. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) разработать математическую модель для расчёта статических и динамических характеристик дизельного двигателя;
- 2) сформировать функции и алгоритмы системы управления;
- 3) провести расчётные исследования по определению статических и динамических характеристик перспективного дизельного двигателя.

В качестве экспериментального, дизельного двигателя будет использоваться двигатель собственной разработки. В табл. 1 представлены краткие характеристики.

Таблица 1. Технические характеристики

Характеристика	Значение
Марка дизеля	6ЧН 11/11
Тип двигателя	v-образный, 6 цилиндровый, 4-тактный , с турбонаддувом, непосредственный впрыск топлива
Диаметр цилиндра, мм	110
Ход поршня, мм	110
Частота вращения коленчатого вала, мин ⁻¹	2500
Выходная мощность, кВт	224
Способ смесеобразования	объемный
Степень сжатия	16
Средняя скорость поршня, м/с	9,16
Направление вращения коленчатого вала	Левое. Если смотреть со стороны маховика.
Тип топливной системы	Аккумуляторная топливная система
Тип топливного насоса высокого давления	Параметры устанавливаются расчетом. Тип смазки – топливом. С регулируемой производительностью. Тип привода плунжера – кулачковый механизм с безосевым, роликовым толкателем. Давление подачи топлива – 200 МПа
Форсунка дизеля	С электроуправлением, 6 сопловых отверстий.
Система пуска	Электростартер
Система охлаждения	Жидкостная с принудительной циркуляцией
Система смазки	Мокрый картер, предусмотрено жидкостно-масляное охлаждение.

Для проведения расчётного исследования по формированию алгоритмов функционирования системы управления была составлена математическая модель дизельного двигателя с турбонаддувом. Исходная информация для создания модели двигателя была получена с помощью программы Дизель-РК. Были определены следующие показатели:

- частота вращения;
- эффективная мощность;
- удельный расход топлива;
- цикловая подача топлива;

- эффективный КПД;
- индикаторный КПД;
- механический КПД;
- расход воздуха;
- коэффициент избытка воздуха;
- давление наддувочного воздуха;
- давление отработавших газов;
- температура отработавших газов.

Математическая модель составлена согласно функциональной схеме, представленной на рис. 1.

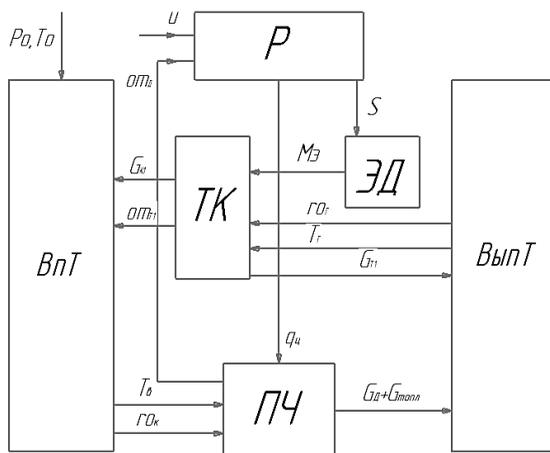


Рис. 1. Функциональная схема модели системы управления дизелем

На функциональной схеме система управления представлена как совокупность основных узлов: поршневая часть (ПЧ), турбокомпрессор (ТК), регулятор (Р), впускной и выпускной трубопроводы (ВпТ и ВыпТ).

Работа модели основана на совместном решении пяти дифференциальных уравнений. При этом определяются следующие параметры: угловая скорость вала дизеля, угловая скорость ротора турбокомпрессора, угловая скорость ротора электродвигателя, давление воздуха во впускном трубопроводе, давление газов в выпускном трубопроводе. Правые части уравнений содержат крутящие моменты и расходы газов. В модели реализованы регулирующие воздействия на системы топливоподдачи и воздухообеспечения. Режимы работы систем охлаждения и смазывания задаются константами без моделирования процессов работы самих систем.

УДК 621.436

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ДВИГАТЕЛЕЙ С ОТКЛЮЧАЕМЫМИ ЦИЛИНДРАМИ

В.М. Ратушный, А.И. Яманин

Научный руководитель – А.И. Яманин, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются проблемы разработки двигателей с отключаемыми цилиндрами.

Ключевые слова: *вибрация, прочность, отключение цилиндров, регулирование двигателя.*

SOME PROBLEMS OF DEVELOPING ENGINES WITH CYLINDER DEACTIVATION

V.M. Ratushny, A.I. Yamanin

Scientific Supervisor – A.I. Yamanin, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The problems of development of engines with cylinder deactivation are considered.

Keywords: *vibration, strength, cylinder shutdown, engine regulation.*

Одним из способов регулирования мощности транспортных двигателей является отключение части цилиндров при работе на частичных скоростных и нагрузочных режимах. Этот способ известен достаточно давно [1]; ряд зарубежных фирм (Mercedes-Benz, Volkswagen) серийно выпускают такую продукцию. Однако отключение цилиндров еще не стало общепринятым способом регулирования.

Известны многочисленные примеры конструкций двигателей с отключаемыми цилиндрами (рис. 1).



Рис. 1. Система Multi-Displacement System [2]

Наиболее изученными устройствами отключения цилиндров являются остановка клапанов, остановка топливоподачи при открытых и/или закрытых клапанах и пр. (рис. 2 и 3).



Рис. 2. Схема управления клапанами в системе Active Cylinder Control [3]



Рис. 3. Принцип действия механизма отключения клапанов двигателя Volkswagen TSI [4]

Реализация отключения цилиндров может способствовать значительному улучшению экономичности и экологических характеристик двигателя (рис. 4) [5].

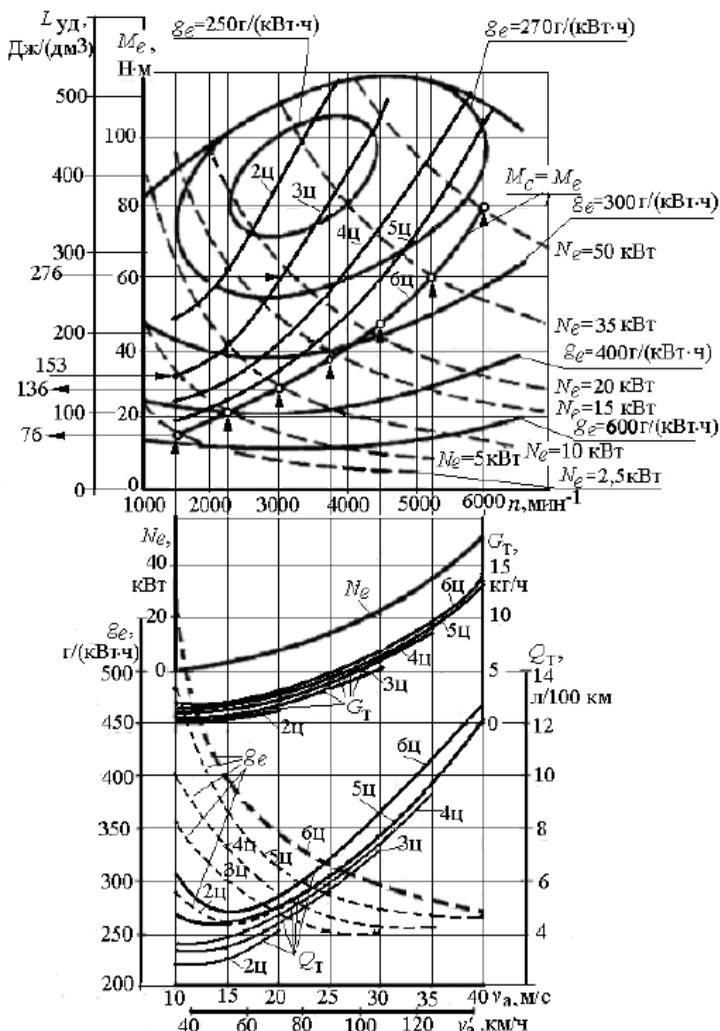


Рис. 4. Использование многопараметровой (универсальной) характеристики для построения топливной характеристики установившегося движения автомобиля при работе двигателя с числом активных цилиндров $z = 6, 5, 4, 3, 2$ (6ц, 5ц, ..., 2ц) при той же развиваемой двигателем мощности $N_e = f(v_a)$

Однако при создании двигателей с отключаемыми цилиндрами возникает необходимость решения ряда проблем:

1) выбор отключаемых цилиндров (в особенности, в многоцилиндровых многорядных двигателях);

2) анализ нагруженности деталей кривошипно-шатунного механизма;

3) анализ вибрационного состояния двигателя с отключаемыми цилиндрами в низко- и высокочастотной области;

4) анализ способов управления клапанами.

Целью начинаемой нами работы является попытка решения этих и ряда других проблем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березный В.В.* Экономические и энергетические показатели работы дизелей при регулировании отключением цилиндров // Двигателестроение. 1980. № 8. С. 47–49.
2. Системы современного автомобиля. 2009-2015 [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://systemsauto.ru/engine/cylinder_deactivation.html (дата обращения: 17.01.2014).
3. Green car. Location de voiture. 2010 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.greencar.com/articles/variable-displacement-better-mpg.php> (дата обращения: 23.01.2014).
4. *Кутенев В.Ф.* Пути повышения топливной экономичности автомобильных двигателей на режимах частичных нагрузок / В. Ф. Кутенев, М. А. Зленко, Г. Г. Тер-Мкртчян // Исследование, конструирование и расчет тепловых двигателей внутреннего сгорания: тр. / НАМИ. М., 1988. С. 7-19.
5. Оценка возможности повышения экономичности автомобиля регулированием рабочего объема двигателя / Н.Н. Патрахальцев [и др.] // Автомобильная промышленность. 2014 № 6. С. 10-12.

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР СТЕНОК ДЕТАЛЕЙ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ РАЗНЫХ ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

Д.А. Романычев, Р.В. Горшков

Научный руководитель – Р.В. Горшков, аспирант

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается экспериментальная установка и методика оценки температур нагретых деталей, охлаждаемых жидкостями с разными физическими свойствами.

Ключевые слова: тепловой двигатель, система охлаждения, температура деталей, охлаждающая жидкость, коэффициент теплоотдачи, экспериментальная установка.

EVALUATION OF THE TEMPERATURES OF THE WINDOWS OF THE PARTS OF THERMAL ENGINES UNDER THE USE OF DIFFERENT COOLING LIQUIDS

D.A. Romanychev, R.V. Gorshkov

Scientific Supervisor - R.V. Gorshkov, Postgraduate

Yaroslavl State Technical University

The paper examines experimental setup and the method for estimating the temperatures of heated parts cooled by liquids with different physical properties are considered.

Keywords: heat engine, cooling system, parts temperature, coolant, heat transfer coefficient, experimental installation.

При проектировании и создании новых тепловых двигателей завод-изготовитель выдаёт рекомендации по применению той или иной охлаждающей жидкости (ОЖ). У этих охлаждающих жидкостей могут быть различные физические свойства, такие как теплопроводность, вязкость, плотность и теплоёмкость [1]. Известно, что с изменением этих физических свойств изменяется и коэффициент теплоотдачи между нагретыми деталями двигателя и охлаждающей жидкостью [2]. Как следствие, изменение коэффициента теплоотдачи приводит к изменению температуры детали на какое-то значение [3].

Для того чтобы в явном виде оценить изменение температур деталей, охлаждаемых жидкостями с различными физическими свойствами была создана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 1. Принцип ее действия основан на изменении температуры поверхности нагревательного элемента установки в зависимости от физических свойств охлаждающих жидкостей.

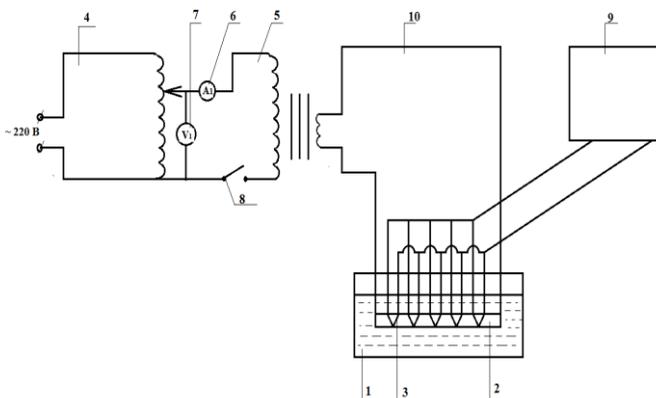


Рис. 1. Схема установки

В состав установки входит: емкость 1, в которую наливают исследуемую жидкость, электрический нагреватель 2 в виде пластины с прикреплёнными к ней термопарами 3, лабораторный автотрансформатор 4 для регулировки мощности нагрева, трансформатор 5, амперметр 6, вольтметр 7, выключатель (реле времени) 8, потенциометр 9 измеряющий температуру, магнитная мешалка для создания движения ОЖ вокруг нагреваемой стенки детали (условно не показана на схеме).

Важно отметить, что все условия проведения эксперимента и методика его проведения постоянны и неизменны для разных образцов охлаждающих жидкостей. Таким образом, объём исследуемых образцов ОЖ должен быть одинаков, начальные температуры ОЖ и стенки детали должны быть одинаковыми, тепловая мощность нагревательного элемента должна быть одинаковой и неизменной во времени при испытании разных образцов ОЖ, скорость движения ОЖ одинаковая во всех случаях.

Методика проведения эксперимента такова, что в начале испытания необходимо набрать в емкость определенное количество исследуемой жидкости. Далее в жидкость погружается электронагреватель. Лабораторным трансформатором выставляется требуемая мощность нагревателя и одновременно с этим начинается отсчет времени нагрева при помощи секундомера. Экспериментатор выбирает интервал регистрации показаний термопар, установленных на нагревательном элементе и в объ-

ёме образца ОЖ. Процесс нагрева ведётся до достижения образцом ОЖ значения температуры в 80 °С. Затем выключается нагреватель, и установка вместе с образцом охлаждается до начальных (комнатных) значений температур, заливается новый образец ОЖ и эксперимент повторяется снова.

Процесс обработки экспериментальных данных предусматривает построение температурных характеристик – графиков зависимостей температуры стенки от температуры охлаждающей жидкости. Для примера, согласно описанной методике, были исследованы три одинаковых по объёму образца водных растворов этиленгликоля с концентрациями последнего 20, 40 и 60%. Построенные температурные характеристики указанных образцов ОЖ представлены на рис. 2.

Известно, что с увеличением концентрации этиленгликоля в водном растворе, уменьшается теплопроводность, теплоемкость и увеличивается вязкость и плотность. При прочих равных условиях, обеспечиваемых условиями и методикой проведения эксперимента, температура стенки детали, охлаждаемой образцом ОЖ с наибольшей концентрацией этиленгликоля 60%, заметно выше, чем температуры той же детали, охлаждаемой образцом ОЖ с концентрацией этиленгликоля 20%. Так, например, при температуре охлаждающей жидкости в 80 °С, температура стенки детали имеет значение 88 и 83 °С соответственно для образцов с концентрациями этиленгликоля 60 и 20%. Эта разница в температурах стенки детали свидетельствует о различии физических свойств образцов ОЖ и как следствие позволяет судить об охлаждающей способности той или иной жидкости с наименьшими затратами временных, финансовых и прочих ресурсов.

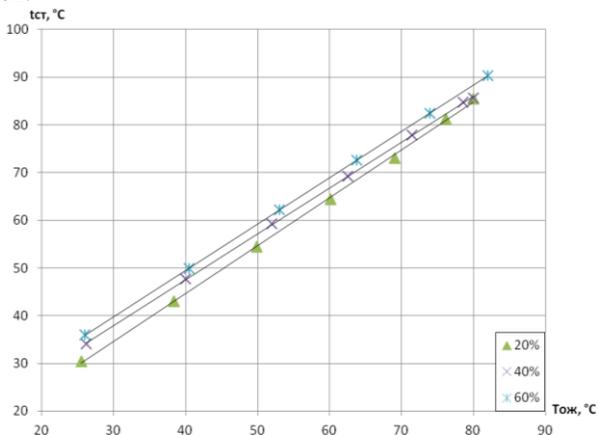


Рис. 2. Температурные характеристики образцов водных раствора этиленгликоля

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шимчук Н.А.* Влияние различных факторов на теплопроводность нанофлюидов // Восточно-Европ. журн. передовых технологий. 2014. С. 35-40.
2. Экспериментальное определение коэффициента теплоотдачи жидкостей / Р.В. Горшков, А.В. Жаров, А.А. Павлов, В.С. Фавстов // Сб. материалов IV науч.-практ. конф. «История и перспективы развития транспорта на севере России». 2015. С. 16-119
3. *Михеев М. А.* Основы теплопередачи. М.: Энергия, 1977. 344 с.

УДК621.43.038

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОРСУНКАХ ДИЗЕЛЕЙ

А.И. Стукова, А.П. Перепелин

Научный руководитель - А.П. Перепелин, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Данная статья посвящена математическому моделированию ударных процессов в форсунках дизельных двигателей.

Ключевые слова: *дизель, форсунка, распылитель, удар, упругие волны, математическая модель.*

MATHEMATICAL MODELING OF IMPACT PROCESSES IN DIESEL INJECTORS

A.I. Stukova, A.P. Perepelin

Scientific Supervisor - A.P. Perepelin, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

This article is devoted to mathematical modeling of impact processes in diesel injectors.

Keywords: *diesel, injectors, nozzle, impact, elastic wave mathematical model.*

Срок службы и надежность работы распылителей форсунок дизелей в значительной степени зависят от ударных нагрузок, возникающих при посадке иглы распылителя на седло. Это определяет необходимость при выборе конструктивных параметров форсунок производить расчет процесса удара иглы о седло для оценки действующих при ударе сил. Для этого, в свою очередь, необходимо построить математическую модель соударения иглы о седло. Вопросу расчета ударных процессов в форсунке на основе современных представлениях об ударе уделялось недостаточно внимания. Поэтому основная цель данной работы состояла в разработке методики расчета удара иглы о седло и анализе влияния конструктивных параметров форсунок на процесс удара. Коротко охарактеризуем основные математические модели соударения тел [1].

Модель Ньютона основывается на предположениях о том, что время удара бесконечно мало и перемещением тела в процессе удара

можно пренебречь и что зависимость между относительными скоростями тел до и после удара пропорциональна. Модель удара Ньютона не позволяет определить многие важные параметры удара, его продолжительность, деформацию тел, а также величину силы их взаимодействия.

В основе построения модели удара Герца лежит предположение о том, что при взаимодействии соударяющихся тел существенными являются местные деформации в зоне контакта, а общие деформации соударяющихся тел малы по сравнению с местными. Модель хорошо описывает процесс контактного взаимодействия сплошных тел и хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Волновая модель удара Сен-Венана более полно отражает динамические процессы в соударяемых телах. В этой модели учитывается распределение массы по длине соударяемых тел и их инерционные свойства. С использованием одномерного волнового уравнения сила удара рассчитывается с учетом распространения волн упругой деформации в соударяемых стержнях.

Сирс, развивая положения волновой теории удара, совместил подход Герца, учитывающий лишь местную контактную деформацию соударяемых тел, и подход Сен-Венана, учитывающий общую динамическую деформацию тел при ударе. Сирс рассмотрел продольный удар стержней со сферической формой торцевых сечений.

Решение задачи удара иглы распылителя о седло рассматривалось авторами как задача о продольном ударе стержней переменного сечения с учетом волновых характеристик ударных процессов и местных деформаций в зонах контакта запирающих конусов иглы и корпуса распылителя. Зоны местных упругих деформаций были представлены как невесомые пружины, деформации которых соответствуют разности смещений стержней, между которыми они находятся. При решении поставленной задачи использовалась полученная авторами экспериментальная зависимость между упругой деформацией и контактным усилием в зоне запирающих конусов распылителя. Эта зависимость оказалась полностью соответствующей уравнению, полученному Герцем для связи между упругой деформацией α и силой F в зоне контакта двух тел $\alpha = kF^{2/3}$, где k – коэффициент, зависящий от геометрии и упругих свойств контактирующих тел. Обработкой опытных данных были определены значения коэффициента k для основных моделей распылителей.

На основе предложенной методики были разработаны алгоритм и программа расчета для ЭВМ на языке Фортран 95 и проведены предварительные расчеты. На рис. 1 показаны расчетные зависимости силы удара иглы о седло от времени для основных видов форсунок топливных систем непосредственного действия (традиционных систем с рядным насосом высокого давления и насос-форсунок).

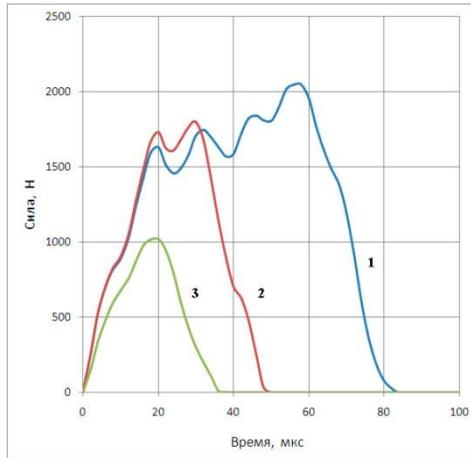


Рис. 1. Зависимость силы удара иглы распылителя о седло от времени:
 1 –форсунка дизеля ЯМЗ-236; 2 – форсунка дизеля КамАЗ-740;
 3 – форсунка дизеля ЯМЗ-658

Традиционная форсунка дизеля ЯМЗ-236 выполнена с верхним расположением пружины, усилие от которой передается к распылителю с диаметром направляющей 6 мм через штангу длиной ~70 мм. Общая массы подвижных деталей составляет 25 г. Вследствие большой длины ударяемого стержня продолжительность удара составила ~80 мкс при максимальном усилии ~2000 Н. Форсунка дизеля КамАЗ-740 имеет расположение пружины над распылителем с диаметром направляющей также 6 мм. Поэтому продолжительность удара уменьшилась в ~2 раза при максимальном значении силы удара ~1750 Н. Масса подвижных деталей здесь равна 11 г. Наибольшее снижение силы удара достигается применением форсунок с распылителем, имеющим уменьшенный диаметр иглы (4 мм). Масса подвижных деталей здесь равна 5 г. Такие распылители получили широкое распространение в последнее время и используются, в частности на дизелях семейства ЯМЗ-658. Максимальное значение силы удара снизилось до 1000 Н при продолжительности удара ~35 мкс. Таким образом, целесообразно использовать в форсунках распылители с уменьшенным диаметром иглы.

Предложенная математическая модель может быть полезной при выборе параметров форсунок дизелей с целью повышения износостойкости уплотняющих конусов распылителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алимов О.Д. Удар. Распространение волн деформаций в ударных системах / О.Д. Алимов, В.К. Манжосов, В.Э. Кремьянц. М.: Наука, 1985. 357 с.

СТАТИСТИКА И АНАЛИЗ ДТП В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ

Р.М. Ашанин, В.В. Гуменный

Научный руководитель - В.В. Гуменный, доцент

Ярославское высшее военное училище противовоздушной обороны

Рассматривается анализ причин ДТП и способы уменьшения их количества, а также причины возникновения ДТП.

Ключевые слова: *безопасность на дорогах, смертность и выживаемость, дорожно-транспортный травматизм*

STATISTICS AND ANALYSIS OF ACCIDENTS IN RUSSIA AND ABROAD

R.M. Ashanin. V.V. Gumennyu

Scientific Supervisor - V.V. Gumennyu, Associate Professor

Yaroslavl Higher Military School of Air Defense

The analysis of the causes of accidents and ways to reduce their number, as well as the causes of the accident.

Keywords: *road safety, mortality and survival, road traffic injuries*

Из публикаций в прессе и выступлений с различных трибун мы постоянно слышим о катастрофической ситуации со смертностью в дорожно-транспортных происшествиях (ДТП) на наших дорогах. Действительно, согласно статистике ГИБДД РФ, в 2017 году смертность в авариях составила 18 человек на каждые 100 тыс. населения страны. По этому показателю Россия соседствует с такими странами, как Гондурас, Гамбия, Никарагуа, Туркменистан и Мозамбик. При этом в Евросоюзе средний показатель смертности составляет 5, а в США – 10 человек на 100 тыс. населения. Актуальность рассматриваемой темы заключается в том, что пришло время качественного и эффективного снижения ДТП, особенно с гибелью людей, что мы и рассмотрим ниже.

Каждый год в ДТП в мире погибает около 1,2 млн человек (3 300 человек в день). От 20 до 50 млн получают не смертельные травмы. Поч-

ти половина людей, погибающих в дорожно-транспортных происшествиях во всем мире, относятся к группе “уязвимых участников дорожного движения”. Дорожные аварии являются основной причиной смерти людей в возрасте от 15 до 29 лет. Наименее защищенными участниками дорожного движения являются мотоциклисты (23% всех случаев смерти в результате ДТП), пешеходы (22%) и велосипедисты (4%). 90% ДТП со смертельным исходом происходит в странах с низким и средним уровнем дохода (государства Африки и Азии).

В странах с низким и средним доходом количество смертей в ДТП данной группы достигает 70%. В данном случае скорость движения транспорта является ключевым фактором риска среди пешеходов и велосипедистов. Однако допустимые скорости в городах только 30% стран удовлетворяют базовым условиям безопасности (в соответствии с рекомендацией Всемирной организации здравоохранения: максимально допустимая скорость в городах – 50 км/ч; рекомендована возможность уменьшения допустимых скоростей муниципалитетами, местными властями, особенно на опасных участках дорог). И всего 9% из всего количества стран находят принудительное ограничение скорости автомобиля эффективным. На рис. 1 отображено распределение стран по уровню ограничения скоростных режимов в городах

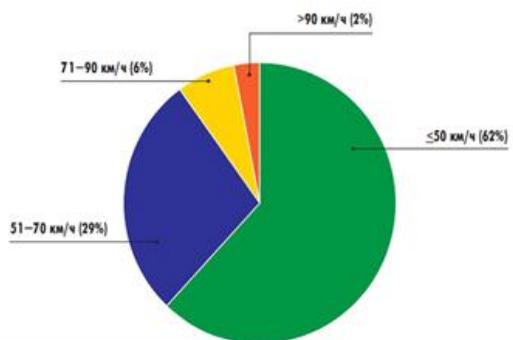


Рис. 1. Распределение стран по уровню ограничения скоростных режимов в городах

По последним опубликованным данным Всемирной организации здравоохранения, лидируют по числу смертей в ДТП Китай и Индия: там в 2016 г. погибли в автокатастрофах 261 тыс. и 208 тыс. человек соответственно. При этом по соотношению числа погибших к населению, эти страны считаются относительно безопасными. В Китае в 2016 г. погибли 18,8 человек на 100 тыс. населения, в Индии - 16,6 человек. В России в 2016 г. этот показатель составлял 18,9 (в 2015 г. - 15,8).

Наиболее безопасными, по статистике, являются дороги стран Европы, Канады, Австралии, Новой Зеландии и Японии, где этот показатель не превышает 10 человек на 100 тыс. населения. Наиболее низкие показатели - в Швеции и Великобритании (2,8 и 2,9 погибших на 100 тыс. населения соответственно). В США в 2016 г. показатель составил 10,6 на 100 тыс. населения. Единственной страной мира, где было зафиксировано более 40 погибших на дорогах на 100 тыс. населения - Ливия (73,4). От 30 до 40 погибших регистрировались в Иране, Таиланде, странах Африки к югу от Сахары.

Если внимательно проанализировать мировую статистику пострадавших и погибших в результате дорожно-транспортных происшествий и сравнить ее с российской, то может оказаться, что существует незамеченная или игнорируемая профильными министерствами и ведомствами проблема, в значительной мере определяющая высокую смертность в ДТП в России. Ниже приведена сводная таблица, отражающая данные по количеству пострадавших в ДТП на 100 тыс. населения разных стран мира и количество смертных исходов в ДТП в 2014–2015 гг.

Только за 2017 год на территории Российской Федерации зафиксировано порядка 126 тыс. дорожно-транспортных происшествий, в которых были зарегистрированы пострадавшие и погибшие. При этом следует учесть, что в целом автомобильных аварий стало существенно меньше, чем было в прошлом году. В то же время суммарное количество погибших возросло достаточно существенно – на 16,6 тыс. человек. Основными причинами гибели людей в ДТП, согласно официальной статистике, являются низкое качество дорожного полотна и вождение в состоянии опьянения – алкогольного или же иного. Суммарное количество пострадавших, но оставшихся в живых и получивших серьезные травмы, осталось несколько снизилось, но в сравнении с другими странами остается чрезмерно высоким – 160 тыс. человек. При этом относительно невысок процент смертности, связанной непосредственно с нарушением водителем правил дорожного движения. Данный показатель составляет всего 2,2% от общего числа ДТП со смертельным исходом.

Германия – один из лидеров Европейского союза. Имеет весьма низкий уровень смертности на дорогах. Феноменом этой страны является то, что при таком низком уровне аварийности Германия единственная развитая страна с неограниченными скоростями движения на автобанах, что прописано в законе (однако, это не значит, что везде на автобанах неограниченная скорость). Более того Германия обладает в высокой степени развитой сетью высокоскоростных дорог.

США – страна “победившего” автомобилизма. Довольно часто отечественные водители и их сочувствующие приводят в пример США, где все хорошо в плане автомобилизации населения и практически нет

общественного транспорта. Разветвленные удобные высокоскоростные хайвэй в городах и многочисленные парковки в центрах манят взгляд. Интересен тот факт, что в США количество смертей измеряют на километр пробега автомобиля. По этому показателю они ближе к Европе нежели, по количеству ДТП на 100 жителей.

При анализе графика для России сразу бросается в глаза огромная доля ДТП с формулировкой “Несоответствие скорости конкретным условиям”. Не совсем понятно, что это, и почему такого же пункта нет в США и Германии. Однако в США и Германии есть другой объемный пункт “Превышение допустимой скорости” (31% и 20% соответственно). В России же этот пункт равен всего лишь 1%. В России нельзя комфортно ездить по дорогам без нарушения скоростного режима (фактически минимум 90% водителей ежедневно его нарушают). В Германии процент нарушителей скоростного режима в несколько раз ниже. Так же как и величина нарушения разрешенной скорости, в Германии существенно ниже из-за обременительных штрафов. На основе этого опыта возникает конфликт с представленной статистикой в России.

Личный автомобиль является одним из наиболее рискованных транспортных средств. При расчёте смертей на пассажиро-километры оказывается, что у пассажира или водителя автомобиля шанс попасть в смертельное происшествие в 10 раз выше, чем у пассажира или водителя автобуса, и почти в 30 раз выше, чем у пассажира железной дороги. Более опасным транспортным средством, чем легковой автомобиль, является только мотоцикл: риск попасть в аварию со смертельным исходом для мотоциклистов в 12 раз выше, чем для тех, кто едет в легковом авто. Отсюда можно сделать вывод, что существенного снижения смертности на дорогах можно добиться путём увеличения доли использования рельсового и общественного транспорта и, соответственно, путём снижения доли использования автомобилей и особенно мотоциклов. Самый главный путь снижения количества ДТП и их тяжести: это строгое и точное выполнение каждым водителем требований ПДД, задача командиров организовать безаварийную эксплуатацию автотранспорта, в соответствии с требованиями руководящих документов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ДТП [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.zr.ru/content/articles/820937-snizhenie-smernosti-pri-dtp-v-rossii-chem-na-samom-dele-nuzhnozanyatsya/> Дата обращения: 05.02.2018.
2. ДТП [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://transspot.ru/2013/10/23/bezopasnost-dorozhnogo-dvizheniya-v-mire-po-versii-vsemirnoj-organizacii-zdravooxraneniya> Дата обращения: 05.02.2018.

ЭКСПРЕСС МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ОБЪЕМА (МАССЫ) СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

А.А. Ватагин, А.Е. Лебедев

Научный руководитель – А.Е. Лебедев, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются различные способы замера объема (массы) сыпучих материалов, используемых в настоящее время в различных отраслях промышленности. Произведен сравнительный анализ изложенных в статье методов оценки. Предложен собственный способ измерения с проведенными опытами

Ключевые слова: сыпучие материалы, объем, масса, экспресс-метод, плотность, взвешивание

EXPRESS METHOD OF MEASUREMENT OF VOLUME (MASS) OF LOOSE MATERIALS

A.A. Vatagin, A.E. Lebedev

Scientific Supervisor - A.E. Lebedev, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

Various methods for measuring the volume (mass) of bulk materials currently used in various industries are considered. A comparative analysis of the estimation methods outlined in the article is made. We propose our own method of measurement with the experiments

Keywords: bulk materials, volume, mass, rapid method, density, weighing

Оценка количества сыпучих сред, находящихся в емкости, таре или на некоторой поверхности является одной из наиболее необходимых и востребованных операций во многих отраслях промышленности.

В случае дорогостоящих материалов это приводит к существенным потерям. Наибольшие трудности возникают, когда сыпучий компонент находится в кузове самосвала, а еще хуже, когда уже высыпан на землю, поверхность которой практически всегда неровная. Очень часто недобросовестные поставщики завышают объем поставляемого материала

ла засыпкой с «горкой», размер которой трудноопределим, наращиванием или срезанием бортов кузовов и т.д. Взвешивание автомобиля или груза также не решает проблемы, так как известны случаи добавления воды или других веществ в кузов, прикрепления к его днищу различных предметов, повышающих массу, и т.д. В связи с этим разработка экспресс методики оценки количества сыпучих сред является актуальной.

Рассмотрим основные методы оценки количества сыпучих сред. В таблице 1 представлено сравнение существующих методов (максимальное значение 10 баллов).

Таблица 1. Сравнение существующих методов измерения объема сыпучих материалов

	Геодезическая съемка	Наземное лазерное сканирование	Датчики уровня сыпучих материалов	Теоретический расчет	Рентген
Периодичность	5	5	6	9	6
Точность	7	10	8	5	7
Оперативность	8	7	6	9	3
Трудозатратность	8	9	3	10	4
Стоимость	7	10	10	3	3

Проведенный обзор существующих способов замера объема сыпучих материалов показал, что в настоящее время имеется много разнообразных способов, как контактных, так и бесконтактных.

Таким образом, цель – создать устройства и метод по экспресс оценке объема (массы) сыпучих материалов, которые можно использовать для оценки объемов или масс сыпучих грузов в кузове автомобиля или в других емкостях.

Был проведен ряд опытов на материалах различного гранулометрического состава и плотности, с помощью разработанного способа, а именно 3D – сканирования объема сыпучего материала. Проводилось фотографирование напечатанного на 3D принтере кузова грузовика и далее в специальной программе проводились расчеты, результаты представлены в табл. 2. Исходные данные для исследования следующие:

- объем кузова (V_k) = 26 000 мм³.
- масса кузова = 32 г.
- плотность пластика кузова = 1240 кг/м³

- V_o – общий объем полученного скана
- V_n – объем насыпи
- M_c - масса полученного скана
- $\rho_{(r)}$ – плотность гречки = 800 кг/м³
- $\rho_{(к)}$ – плотность кукурузной крупы = 720 кг/м³
- $\rho_{(м)}$ – плотность манной крупы = 800 кг/м³

Таблица 2. Результаты опытов

Гречневая крупа				
	Общий объем, мм ³	Объем насыпи, мм ³	Масса, г	Разница, г
Опыт 1	146 915	120 915	96,7	17,6
Опыт 2	124 857	98 857	79,1	
Кукуруза				
Опыт 1	138 628	112 628	81,1	25,9
Опыт 2	102 668	76 668	55,2	
Манная крупа				
Опыт 1	130 715	104 715	83,8	32,5
Опыт 2	90 125	64 125	51,3	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев А.Е.* Метод оценки коэффициента неоднородности смесей сыпучих сред [Электронный ресурс] / А.Е. Лебедев, А.И. Зайцев, А.А. Петров // Инженер. вестник Дона. 2014. №3. Режим доступа: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014-/2556.
2. Пат. 2529648 РФ, МПК G 01 N 9/00. Способ и устройство для радиационного измерения плотности твердых тел / М.В. Глебов. Опубл. 27.09.2014.
3. *Перфилов В.Ф.* Геодезия / В.Ф. Перфилов, Р.Н. Скогорева, Н.В. Усова. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2006. 350 с.
4. Наземное лазерное сканирование / В.А. Середович [и др.]. Новосибирск: СГГА, 2009. 261 с.

УДК 629.331

УЧЕБНЫЙ СТЕНД МЕХАНИЗМА ГАЗОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ 16-КЛАПАННОГО ДВИГАТЕЛЯ

Н.А. Густов, И.С. Басалов

Научный руководитель - И.С. Басалов, старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается создание бюджетного учебного стенда, для проведения лабораторных работ по курсу "конструкция и эксплуатационные свойства автомобилей" в ЯГТУ. На основе современного 16-клапанного двигателя рассматривается механизм газораспределения.

Ключевые слова: учебный стенд, двигатель внутреннего сгорания, механизм газораспределения.

EDUCATIONAL STAND OF VALVE CONTROL FOR A 16-VALVE ENGINE

N.A. Gustov, I.S. Basalov

Scientific Supervisor – I.S. Basalov, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

The creation of a budget training stand for laboratory work on the course "Design and Operational Properties of Automobiles" at the YSTU. Based on a modern 16-valve engine, the valve control is considered.

Keywords: education stand, internal combustion engine, valve control.

Согласно учебным планам подготовки бакалавров и магистров направления «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов» предполагается определенный объем теоретического и практического обучения. Значительную долю практического обучения составляют занятия, проводимые в лабораториях с использованием узлов и агрегатов автомобильной техники. Многие технические решения, применяемые в современных автомобилях, практически невозможно рассмотреть на примере агрегатов более старых автомобилей. Одним из вариантов решения данной проблемы, является использование бывших в употреблении узлов и агрегатов для создания учебных стендов.

В основе разрабатываемого стенда двигатель Ford 1.6L Duratec-16V Ti-VCT. Данный двигатель достаточно современный и интересен

следующим: в нем присутствуют две гидроуправляемые муфты на распределение фаз. На впускном распределительном вале непосредственно установлена гидроуправляемая муфта, которая поворачивает его по фазе по сигналам электронного блока управления двигателем. Аналогичная муфта установлена на выпускном распределительном вале. Обе муфты являются гидравлическими устройствами и подключены через корпус механизма газораспределения к системе смазки двигателя.

На примере этого двигателя можно рассмотреть особенности современных 16-клапанных бензиновых двигателей. В частности, познакомить студентов с механизмом газораспределения, фазами газораспределения, дать практический навык по регулировке зазора клапанов, за счет подбора толкателей. Помочь разобраться в системе автоматического изменения фаз газораспределения. Также возможна отработка диагностических операций цилиндропоршневой группы, механизма газораспределения, системы смазки и охлаждения.

Для создания стенда нам потребовалось из металлических профилей сварить основание, на которое будет установлен блок двигателя с выпиленным в нем окном для демонстрации работы насоса системы охлаждения. Головку блока цилиндра мы приподняли на 10 сантиметров над блоком с помощью шпилек, что бы показать работу газораспределительного механизма. Изготовили ручку, которая приводит в движение коленчатый вал для демонстрации работы двигателя. Общий вид получившегося стенда представлен на рис. 1.



Рис. 1. Учебный стенд

Поскольку головка блока цилиндров была поднята относительно блока, штатный ремень механизма газораспределения был пущен по другому пути. Он соединяет только один распределительный вал (выпускных клапанов) с коленчатым валом. Натяжение обеспечивается роликом.

Распределительный вал впускных клапанов может быть демонтирован. Это возможно, поскольку каждый распределительный вал имеет свои бугели для крепления. Таким образом, возможно параллельное выполнение двух лабораторных работ – регулирование клапанов на впускном валу и установка фаз газораспределения на выпускном валу.

Интересной особенностью данного двигателя является механизм изменения фаз газораспределения. Управление положением распределительных валов производится блоком управления посредством электрогидравлических распределителей. Эти распределители открывают каналы подвода масла, расположенные в корпусе механизма газораспределения. Масло из системы смазки двигателя поступает через каналы в корпусе механизма газораспределения и в распределительных валах в гидрорегулируемые муфты. Муфты поворачивают распределительные валы в соответствии с командами блока управления двигателем. Гидравлические муфты в данном двигателе установлены как на валу впускных клапанов, так и на валу выпускных клапанов. Для обеспечения возможности подробного изучения данного механизма, муфта впускного вала была разобрана и из корпуса выпилен сектор. Поскольку данный вал можно легко снять, есть возможность проследить полный путь масла в данной системе. Все каналы легко доступны для изучения. На рис. 2 представлен стенд со стороны гидромуфты.



Рис. 2. Стенд со стороны привода газораспределения

Прогресс не стоит на месте, поэтому необходимо постоянное повышение квалификации работников автотранспортных и авторемонтных предприятий, а также подготовка новых кадров. Данный учебный стенд не только даст базовые теоретические знания, но и позволит применить их на практике.

АНАЛИЗ ДОРОЖНО-ТРАНСПОРТНЫХ ПРОИСШЕСТВИЙ ПО ПРИЧИНЕ ПЛОХОГО СОСТОЯНИЯ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Т.А. Денисова, В.А. Зюзин, С.Г. Кондаков

Научный руководитель – С.Г. Кондаков, доцент

Ярославский государственный технический университет

В статье рассмотрена динамика количества дорожно-транспортных происшествий по причине плохого состояния дорожного покрытия в Российской Федерации.

***Ключевые слова:** дорожно-транспортные происшествия, причины ДТП, дорожное покрытие, количество погибших в ДТП, количество ДТП, количество раненных в ДТП, аварийность на дорогах.*

THE ANALYSIS OF ROAD TRANSPORT ACCIDENTS ON THE CAUSE OF THE BAD CONDITION OF ROAD COVERINGS IN THE RUSSIAN FEDERATION

T.A. Denisova, V.A. Zyuzin, S.G. Kondakov

Scientific Supervisor – S.G. Kondakov, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The article considers the dynamics of the number of road accidents due to the poor condition of the road surface in the Russian Federation.

***Keywords:** road accidents, the causes of road accidents, road surface, the number of fatalities in road accidents, the number of accidents, the number of injured in an accident, accidents on the roads.*

Дорожное происшествие – это ситуация на дороге, в результате которой одно или несколько транспортных средств, в том числе и людей получили повреждения [1].

Выделяют следующие основные причины дорожно-транспортных происшествий [1]:

- употребление водителями спиртных напитков или наркотических препаратов;
- превышение скоростного режима;
- несоблюдение установленных законодательством правил движения (например, выезд ТС на полосу со встречным движением и т.д.);

- невнимательность водителей или пешеходов (например, разговор по телефону);
- неисправности транспортных средств, которые делятся на две группы: повреждение, при котором можно самостоятельно добраться до магазина или станции ТО (например, перегоревшая лампочка в одной из фар) и повреждения, при которых эксплуатация транспортных средств запрещена (например, неисправность тормозной системы);
- плохая видимость на проезжей части (ДТП в зимний период, в темное время суток или в условиях недостаточной видимости в силу ухудшения погоды);
- плохое состояние дорожного покрытия, под которым понимается попадание автомашины в яму (выбоину или на ухаб).

Далее рассмотрим общее количество ДТП и ДТП по причине плохого состояния дорожного покрытия.

Как видно из рис. 1, общее количество ДТП в РФ с 2014 по 2017 год снизилось на 18,3%. Также мы видим, что за данный период снизилось количества погибших 42% и раненных на 17,4%. Несмотря на снижение числа дорожно-транспортных происшествий.

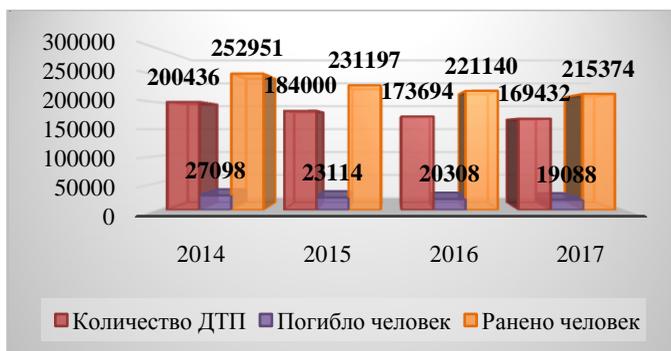


Рис. 1. Количество ДТП в Российской Федерации

Как видно из рис. 2, количество дорожно-транспортных происшествий из-за плохого состояния дорожных покрытий выросло с 2014 по 2016 год на 16,3%. В том числе за этот период выросло и число раненных в данном виде ДТП на 17,1%. В период с 2016 по 2017 год количество ДТП снизилось на 5,4%. Количество погибших за период с 2014 по 2017 года снизилось на 20,1%. Скорее всего снижение аварийности из-за плохого дорожного покрытия связано с тем, что за 2016 и 2017 года отремонтировано около 14000 км дорог.

Если сравним общее количество ДТП (см. рис. 1) и количество ДТП по причине плохого состояния дорог (см. рис. 2) в процентном со-

отношении то увидим, что ДТП по причине плохого состояния дорог от общего количества ДТП в РФ составило: в 2014 году: количество ДТП – 29,9%, количество погибших - 31%, количество раненых – 29,9%; в 2015 году: количество ДТП – 34,3 %, количество погибших - 34,7%, количество раненных – 34,3%; в 2016 году: количество ДТП – 41,3%, количество погибших - 38,6%, количество раненных – 41,2%; в 2017 году: количество ДТП – 40,1 %, количество погибших - 36,6%, количество раненных – 40%.



Рис. 2. Количество ДТП по причине плохого состояния дорожных покрытий

Как мы видим из приведенных выше данных, процентное соотношение количества ДТП по причине плохого состояния дорог от общего количества ДТП в период с 2014 по 2016 год растет, а с 2016 по 2017 год снижается незначительно. Данный вид ДТП составляет значительную долю от общего количества ДТП (примерно 40%).

В связи с подобной динамикой аварийности по причине плохого состояния автодорог в России давно необходимо усилить административную ответственность за невыполнение в установленный срок законного предписания и несоблюдение требований по обеспечению безопасности дорожного движения при строительстве, реконструкции, ремонте и содержании дорог или других дорожных сооружений. К счастью в мае 2016 года Государственная Дума РФ приняла законопроект 3220п-П4, который вносит изменения в Административный Кодекс РФ, касающиеся ужесточения ответственности за несоблюдение требований по обеспечению безопасности дорожного движения при строительстве, реконструкции, ремонте и содержании дорог или других дорожных сооружений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Причины ДТП в России [Электронный ресурс] // АвтоПравозащита.Ру. Режим доступа: <http://avtopravozashita.ru/dtp/prichiny-dtp.html> (Дата и время обращения: 20.02.2018 14:05).
2. ГОСАВТОИНСПЕКЦИЯ [Электронный ресурс]: Официальный сайт. Режим доступа: <http://gibdd.ru> (Дата и время обращения: 25.02.2018 10:03).

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ИНФОРМИРОВАНИЯ ВОДИТЕЛЕЙ О СОСТОЯНИИ ДОРОГ

М.Г. Дратцев, И.С. Басалов

Научный руководитель – И.С. Басалов, ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

Ведётся разработка онлайн-сервиса информирования водителей о состоянии дорог, основанного на методе измерения ровности дорожного покрытия с использованием датчика ускорения.

***Ключевые слова:** датчик ускорения, автомобиль, ровность дорожного покрытия, аналоги, фильтрация данных*

DEVELOPMENT OF THE COMPLEX OF THE AUTOMATED SYSTEM OF INFORMATION OF DRIVERS ON THE STATUS OF ROADS

M.G. Drattsev, I.S. Basalov

Scientific Supervisor – I.S. Basalov, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

An online service for informing drivers about the state of roads is being developed based on the method of measuring the smoothness of the road surface using an acceleration sensor.

***Keywords:** acceleration sensor, car, the smoothness of the road surface, analogs, data filtering*

Ровность дорожного покрытия оказывает значительное влияние на безопасность движения автомобилей. Плавность хода и минимальные затраты мощности достигаются на ровной и гладкой дороге. Под воздействием различных факторов дорогам свойственно разрушаться, возникают впадины, колеи, трещины, ямы и так далее. В РФ состояние дорожного покрытия во многих случаях является неудовлетворительным. При этом она влияет на безопасность дорожного движения, на самочувствие водителей и пассажиров, на скорость ТС

и не только на сохранность деталей подвески, но и надёжность автомобиля в целом. Устанавливает перечень и допустимые по условиям обеспечения безопасности движения предельные значения показателей эксплуатационного состояния автомобильных дорог стандарт [1].

Состояние дорог постоянно меняется: производится ремонт, появляются новые неровности. Получить водителю актуальной информации о состоянии дорог нет возможности. Для решения данной проблемы создаётся аппаратный комплекс, позволяющий как собрать требуемые данные о ровности дорожного покрытия, так и представить их пользователю.

По [2] в Российской Федерации существуют 3 подхода к измерению ровности дорожного покрытия:

1-й подход - измерение рейкой длиной три метра с клиновым промерником, предусматривающее измерение величины просвета под рейкой;

2-й подход - измерение нивелиром и нивелирной рейкой, предусматривающее вычисление модуля разности вертикальных отметок поверхности с шагом 5, 10 и 20 м;

3-й подход - измерение с применением автомобильной установки ПКРС-2 или другими приборами, показания которых приведены к показаниям ПКРС, предусматривающее определение интенсивности (уровня) вертикальных колебаний прицепного прибора относительно подрессоренного кузова, выражаемое в виде суммарного перемещения неподдресоренной массы относительно подрессоренной на 1 км дороги (см/км).

Ни один из предложенных методов не подходит для удобного и оперативного измерения ровности дорожной поверхности. Поэтому для создания аппаратного комплекса, мы используем ранее придуманный нами «Метод измерения ровности дорожного покрытия с использованием датчика ускорения». Метод заключается в сопоставлении направления и величины вектора ускорения кузова автомобиля при проезде неровностей.

Работа разрабатываемого аппаратного комплекса заключается в сборе данных с использованием датчика ускорения, встроенного в видеорегиистратор; в передаче пакета данных о местоположении, скорости и ускорений в трёх взаимно-перпендикулярных осях автомобиля при помощи устройства собственной конструкции; в дальнейшей обработке полученных данных и представления их в удобной цвето-графической форме в онлайн навигационном приложении.

Для разработки комплекса автоматизированной системы информирования водителей о состоянии дорог были проведены обширные испытания. Определялась как зависимость величины ускорений от неров-

ностей дорог, так и сравнительная оценка жесткости подвесок, а также сравнительная оценка ровной и неровной дорожной поверхности. На рисунке 1 представлен график ускорений кузова автомобиля по вертикальной оси при проезде по ровному и неровному маршрутам.

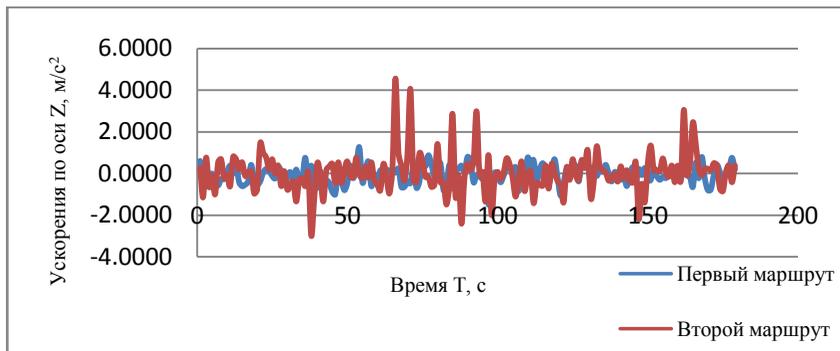


Рис. 1. Сравнительная оценка ровной и неровной дорожной поверхности

Полученный график позволяет отследить, в какой момент времени и, как следствие, в какой точке пространства по GPS произошёл проезд по той или иной неровности.

Практика показывает, что помимо явных толчков кузова, датчик ускорения улавливает собственные вибрации автомобиля, которые составляют: при остановке или стоянке на холостом ходу двигателя не превышают $0,2 \text{ м/с}^2$; при средней скорости автомобиля 40 км/ч вибрации не превышают $0,5 \text{ м/с}^2$. Данный факт позволяет упростить график рисунка 1 и выделить на нём лишь пики, характеризующие неровности.

Создание комплекса, дающего водителям различной квалификации, транспортным и логистическим компаниям актуальную информацию о состоянии дорог, позволит: снизить количество ДТП, связанных с неудовлетворительным качеством дорог (по статистике это каждое четвертое ДТП); повысить безопасность на дорогах в целом; оптимально построить маршрут с учётом не только расстояния и времени, но и с учётом состояния дороги; сохранить деньги и время на ремонт деталей автомобиля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 50597-93. Автомобильные дороги и улицы. Требования к эксплуатационному состоянию, допустимому по условиям обеспечения безопасности дорожного движения. М.: Изд-во стандартов, 1993.
2. ГОСТ 33101-2014. Дороги автомобильные общего пользования. Покрытия дорожные. Методы измерения ровности. М.: Изд-во стандартов, 2014.

АНАЛИЗ ДОРОЖНО-ТРАНСПОРТНЫХ ПРОИСШЕСТВИЙ ПО ПРИЧИНЕ УПОТРЕБЛЕНИЯ ВОДИТЕЛЯМИ СПИРТНЫХ НАПИТКОВ ИЛИ НАРКОТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

В.А. Зюзин, Т.А. Денисова, С.Г. Кондаков

Научный руководитель – С.Г. Кондаков, доцент

Ярославский государственный технический университет

В статье рассмотрена динамика количества дорожно-транспортных происшествий по причине употребления водителями алкогольных напитков и наркотических препаратов в Российской Федерации.

***Ключевые слова:** дорожно-транспортные происшествия, причины ДТП, алкоголь, наркотики, количество погибших в ДТП, количество ДТП, количество раненных в ДТП, аварийность на дорогах.*

THE ANALYSIS OF ROAD TRANSPORT ACCIDENTS ACCORDING TO THE USE OF ALCOHOLIC DRINKS OR DRUG DRUGS IN THE RUSSIAN FEDERATION

V.A. Zyuzin, T.A. Denisova, S.G. Kondakov

Scientific Supervisor – S.G. Kondakov, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The article considers the dynamics of the number of road accidents due to the use by drivers of alcoholic beverages and narcotic drugs in the Russian Federation.

***Keywords:** traffic accidents, the causes of road accidents, alcohol, drugs, the number of fatalities in road accidents, the number of accidents, the number of injured in road accidents, accidents on the roads.*

Дорожно-транспортное происшествие – событие, возникшее в процессе движения по дороге транспортного средства и с его участием, при котором погибли или пострадали люди, или повреждены транспортные средства, сооружения, грузы, либо причинён иной материальный ущерб [1].

Выделяют следующие основные причины дорожно-транспортных происшествий [2]: употребление водителями спиртных напитков или наркотических препаратов; несоблюдение установленных законодательством правил движения; невнимательность водителей или пешеходов; неисправности транспортных средств; плохая видимость на проезжей части; плохое состояние дорожного покрытия.

Одной из наиболее существенных причин возникновения ДТП является алкогольное опьянение, причем большинство аварий, совершенных по этой причине заканчиваются трагично – гибелью людей. Даже после одного-двух бокалов пива реакция человека становится замедленной, что приводит к неадекватному поведению. Рассмотрим динамику изменения общего количества ДТП и количества ДТП по причине употребления водителями алкогольных напитков и наркотических препаратов [2].

Как видно из рис. 1, общее количество ДТП в РФ с 2014 по 2017 год снизилось на 18,3%. Также мы видим, что за данный период снизилось количества погибших 42% и раненных на 17,4%. Несмотря на снижение числа дорожно-транспортных происшествий.



Рис. 1. Количество ДТП в Российской Федерации

Как видно из рис. 2, количество дорожно-транспортных происшествий из-за употребления водителями спиртных напитков и наркотических веществ с 2014 по 2015 год снизилось на 1,8%, с 2015 по 2016 год выросло на 2,1 %, с 2016 по 2017 снизилось на 4,4%. Количество погибших в ДТП по этой причине с 2014 по 2016 выросло на 29,1%, а в период с 2016 по 2017 год снизилось на 5,1%. Количество раненных в ДТП по причине употребления водителем алкоголя и наркотиков с 2014 по 2015 год снизилось на 3,9%, с 2015 по 2016 год выросло на 0,4%, а с 2016 по 2017 год уменьшилось на 4,8%.

Если сравним общее количество ДТП (см. рис. 1) и количество ДТП по причине употребления водителями алкоголя и наркотиков (см. рис. 2) в процентном соотношении то увидим, что ДТП по причине данной причине от общего количества ДТП в РФ составило: в 2014 году: количество ДТП – 7,8%, количество погибших – 11,9%, количество раненных – 8,7%; в 2015 году: количество ДТП – 8,3%, количество погибших – 16,2%, количество раненных – 9,2%; в 2016 году: количество ДТП – 9,02%, количество погибших – 22,5%, количество раненных – 9,6%; в 2017

году: количество ДТП – 8,3%, количество погибших – 22,7%, количество раненных – 9,4%.

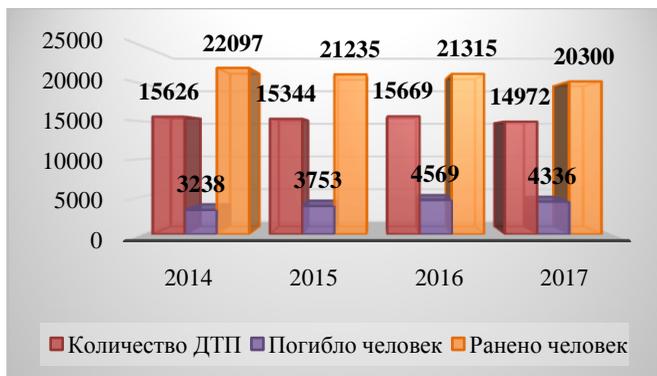


Рис. 2. Количество ДТП по причине употребления водителями алкогольных напитков или наркотических веществ

Как мы видим из приведенных выше данных, процентное соотношение количества ДТП по причине употребления водителями алкоголя и наркотических веществ от общего количества ДТП в период с 2014 по 2016 год растет, а с 2016 по 2017 год снижается незначительно. К большому сожалению, доля количества погибших в ДТП по данной причине от общего числа ДТП не уменьшается, а только растет. В настоящее время данное нарушение регулируется статьей 12.8 КоАП РФ, по которой на водителя, управляющего ТС в состоянии алкогольного опьянения, налагается штраф в размере 30 тысяч рублей и у него изымается водительское удостоверение на срок от 18 до 24 месяцев.

При повторном нарушении штраф возрастает до 50 тысяч рублей, а срок лишения ВУ достигает 3 лет. Если пьяный водитель попал в ДТП, при котором пострадали люди, то наказание зависит от тяжести причиненного вреда. Из всего вышесказанного мы можем сделать вывод, что, не смотря на ужесточение наказания за вождение в пьяном виде количество ДТП, совершенных пьяными водителями уменьшается незначительно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорожно-транспортное происшествие [Электронный ресурс] // Википедия. Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Дорожно-транспортное_происшествие (Дата и время обращения: 19.02.2018 18:34).
2. Причины ДТП в России . [Электронный ресурс] // АвтоПравозащита.Ру. Режим доступа: <http://avtopravozashita.ru/dtp/prichiny-dtp.html> (Дата и время обращения: 20.02.2018 10:18).
3. ГОСАВТОИНСПЕКЦИЯ [Электронный ресурс]: Официальный сайт. Режим доступа: <http://gibdd.ru> (Дата и время обращения: 23.02.2018 11:23).

ИССЛЕДОВАНИЕ НАГРУЖЕННОСТИ ДВИГАТЕЛЕЙ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ АВТОБУСОВ НА МЕЖДУНАРОДНЫХ ПЕРЕВОЗКАХ ПАССАЖИРОВ

Ю.А. Колмаков, Б.С. Антропов

Научный руководитель – Б.С. Антропов, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены вопросы, связанные с оценкой и режимов работы автомобильных дизельных двигателей при работе в различных условиях эксплуатации. Определены критерии оценки «тяжести» условий эксплуатации. Такими критериями являются: средние эксплуатационные расход топлива и скорость. Переменность режима работы двигателя предлагается оценивать количеством нормированных остановок автобусов, приходившихся на один километр его маршрута

Ключевые слова: нагрузка двигателя, условия эксплуатации автобусов.

INVESTIGATION OF LOADING OF ENGINES DURING THE OPERATION OF BUSES ON LONG-DISTANCE PASSENGER TRAFFIC

Yu.A. Kolmakov, B.S. Antropov

Scientific Supervisor - B.S. Antropov, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The questions connected with estimation and operating modes of automobile diesel engines at work in various operating conditions are considered. The criteria for assessing the "severity" of operating conditions have been determined. Such criteria are: average operating fuel consumption and speed. Variability of the engine operating mode is suggested to be estimated by the number of normalized bus stops that accounted for one kilometer of its route

Keywords: engine load, operating conditions of buses.

При эксплуатации автомобилей одной и той же модели в условиях одного и того же автопредприятия их двигатели нагружены по-разному, поэтому пробег двигателей до капитального ремонта изменяется в до-

вольно широких пределах. Вполне очевидно, что в тех случаях, когда нагруженность двигателей достаточно высока, требуется чаще проводить диагностирование и обслуживание отдельных систем и узлов: замену картерного масла, фильтрующих элементов систем смазки и воздухоочистки, регулировку клапанного механизма и т.п.

Оценка нагруженности двигателей в условиях эксплуатации проводится заводом-изготовителем автотранспортных средств (АТС) с помощью приборов – режимометров (дорогих и трудоемких в применении). Данные приборы позволяют определить средние значения коэффициентов использования мощности K_N и оборотности двигателя K_n в конкретных условиях эксплуатации АТС. Значения указанных коэффициентов определяются как:

$$K_N = \frac{N_{es}}{N_{eh}} \quad \text{и} \quad K_n = \frac{n_{es}}{n_{eh}},$$

где N_{es} и n_{es} - средние значения соответственно мощности (л.с.) и число оборотов двигателя в условиях эксплуатации АТС; N_{eh} и n_{eh} – то же самое при работе двигателя на стенде на номинальном режиме в условиях завода-изготовителя.

Определить значения K_N и K_n в условиях рядовых автохозяйств с помощью режимомера не представляется возможным. Однако значения K_N можно определить косвенно, используя данные учета работы автомобилей в предприятиях за длительный период работы, в частности, среднюю эксплуатационную скорость V (км/ч) и средний расход топлива Q (л/100 км). Значения этих показателей для одних и тех же моделей автомобилей в автопредприятиях постоянны, но отличаются друг от друга из-за разных условий эксплуатации. В табл. 1 приведены указанные значения для автобусов ЛиАЗ-5256.34 с двигателями ЯМЗ-6563.10 (номинальные $N_e = 169$ кВт и $G_m = 34,0$ кг/ч при $n = 19000$ мин⁻¹), работающих в условиях ОАО «Ярославское ПАТП-3» на перевозке пассажиров (в основном по маршрутам «Ярославль – центры муниципальных образований Ярославской области») за 2016 год (по суммарному времени работы на маршрутах, пробегу и расходу топлива).

Для двигателей характерен изменения мощности N_e (кВт) и часового расхода G_T (л/ч) по внешней скоростной характеристике примерно одинаков. Поэтому уравнения (1) можно представить как

$$K_N = \frac{N_{cp}}{N_{eh}} \approx \frac{G_{Tcp}}{G_{TH}},$$

где G_{Tcp} и G_{TH} – соответственно средний часовой расход топлива двигателя при работе автомобиля в конкретных условиях эксплуатации и номинальный часовой расход топлива этого же двигателя при испытаниях на стенде в заводских условиях.

Используя уравнение G_T и значение $\rho = 0,84$ кг/л. Для температуры в подкапотном пространстве 50°C в окончательном виде уравнение будет иметь вид

$$K_N = \frac{\rho}{100 G_{\text{ТН}}} * QV .$$

Определить в реальных условиях эксплуатации междугородних автобусов значение K_n не представляется возможным. Однако следует обратить внимание на то, что для магистральных автомобилей, по данным исследований на ЯМЗ, что вполне характерно и для междугородних автобусов, значение этого показателя находятся в достаточно узких пределах $K_n = 0,75/0,8$. Вполне очевидно, что показатели надежности двигателей таких автомобилей (износ деталей, наработка на отказ, ресурс и др.) зависят в большей степени от переменности их скоростного режима. Поэтому для междугородних автобусов можно использовать коэффициент K_s , учитывающий количество их строго фиксированных остановок в процессе движения от пункта выезда до пункта назначения, приходящееся на один километр маршрута.

Используя уравнение, определяем значения K_N для автобусов ЛиАЗ-5256.34 ОАО «Ярославское ПАТП-3». Результаты расчетов приведены в табл. 1. Там же приведены значения K_S для указанных автобусов.

Таблица 1. Эксплуатационные показатели автобусов ЛиАЗ-5256.34 в условиях ОАО «Ярославское ПАТП-3»

Маршрут движения	Средняя загруженность автобуса*, %	Протяженность маршрута, км	Количество остановок автобуса на маршруте**	V, м/ч	Q, л/100 км	K_N	K_S
1. Ярославль – Кострома	41	92,0	2	53,2	31,9	0,440	0,02
2. Ярославль – Рыбинск	46	93,8	20	57,0	31,9	0,475	0,21
3. Ярославль – Тутаев	12	37,2	16	46,5	32,2	0,390	0,43
4. Ярославское - Некрасовское	37	45,6	22	51,4	32,1	0,430	0,487
5. Ярославль – Ростов	36	54,0	18	58,8	31,8	0,485	0,33
6. Ярославль – Гаврилов-Ям	48,5	42,9	13	49,9	32,1	0,415	0,30

* отношение количества пассажиров к количеству посадочных мест в автобусе;

** количество остановок междугороднего автобуса определяется остановками, оборудованными павильонами (тарифные остановки).

По результатам исследования построен график значений K_N и K_S для маршрутов движения автобусов ЛиАЗ-5256.34, приведенный на рис. 1.

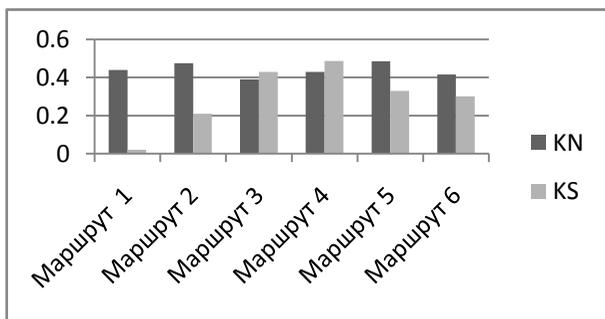


Рис. 1. График значений K_N и K_S по маршрутам автобусов ЛиАЗ

Анализ полученных результатов позволяет делать следующие выводы:

- При незначительном изменении коэффициентов K_N (для маршрутов Ярославль – центры муниципальных образований ЯО их значения находятся в пределах 0,02-0,48).

- Оценивая сложность маршрутов автобусов ЛиАЗ по значению коэффициентов K_N и K_S , можно отметить, что наиболее «неблагоприятные» для работы двигателей являются маршруты 3 и 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Антропов Б.С.* Новые автотракторные дизели ЯМЗ / Б.С. Антропов, Г.М. Савельев. Ярославль: ИПК и ПК, 1992. 112 с.
2. *Говоруценко Н.Я.* Техническая эксплуатация автомобилей. Харьков: Высшая школа, 1984. 112 с.
3. ГОСТ 390-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОПУСКНОЙ СПОСОБНОСТИ ПЕРЕКРЕСТКА НА ПЕРЕСЕЧЕНИИ МОСКОВСКОГО ПРОСПЕКТА И УЛИЦЫ НАУМОВА ГОРОДА ЯРОСЛАВЛЯ

В.Е. Линкович, И.С. Басалов

Научный руководитель – И.С. Басалов, старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается пропускная способность на перекрестке пересечения Московского проспекта и улицы Наумова города Ярославль.

Ключевые слова: пропускная способность, перекресток.

INVESTIGATION OF THE THROUGHPUT CAPACITY OF THE CROSSROADS AT THE INTERSECTION OF MOSKOVSKY PROSPEKT AND NAUMOV STREET IN YAROSLAVL

V.E. Linkovich, I.S. Basalov

Scientific Supervisor – I.S. Basalov, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

Consider the throughput at the intersection of the intersection of Moskovsky Prospekt and Naumov Street in the city of Yaroslavl.

Keywords: throughput, intersection.

В ходе выполнения исследовательской выпускной квалификационной работы по оптимизации дорожного движения города Ярославля, исследовался автомобилепоток перекрестка Московский проспект - ул. Наумова. Перекресток является четырехсторонним, регулируемым. Схема перекрестка представлена на рисунке 1. Большая часть потока проходит через направления 1, 2, 5, 6, 8, 9, 10 и 12 по Московскому проспекту. На перекрестке организовано светофорное регулирование. В случае не работающего светофора, движение регулируют установленные знаки приоритета. Московский проспект является главной дорогой, об этом говорят дорожные знаки 2.1 «главная дорога», также на Московском про-

спекте по направлениям с 1 по 5 установлены знаки 3.4 «движение грузовых автомобилей запрещено», который запрещает движение грузовых автомобилей и состав транспортных средств с разрешенной максимальной массой более 3,5 тон и знак 3.32 «движение транспортных средств с опасными грузами запрещено», на улице Наумова установлены дорожные знаки 2.4 «уступи дорогу».

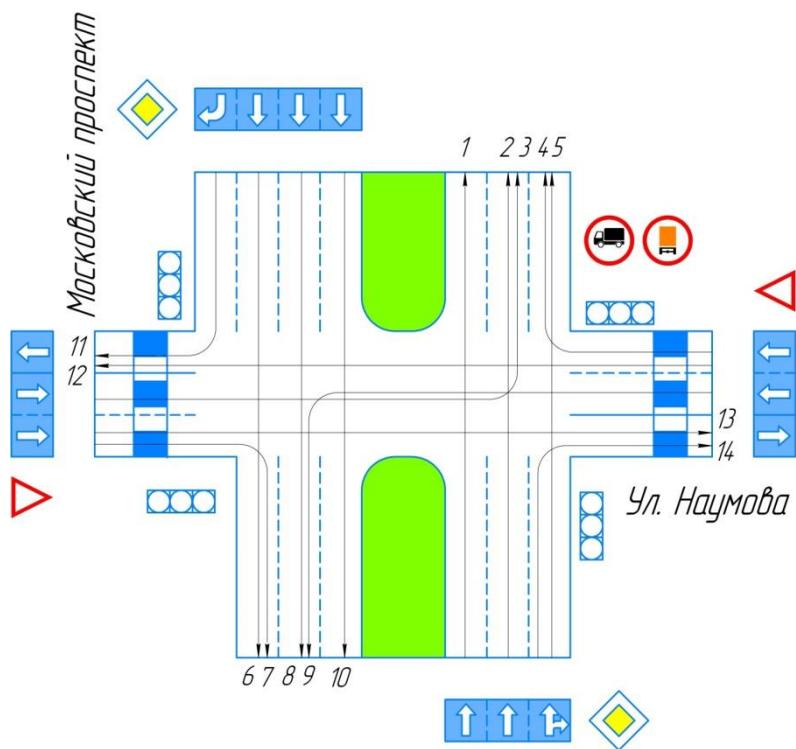


Рис. 1. Схема перекрестка Московский пр-т - ул. Наумова г. Ярославля

Наблюдения за перекрестком длились в течение одного часа с 15.00 до 16.00. Ввиду большого количества направлений движения, а также высокой загруженности перекрестка, наблюдение велось одновременно четырьмя людьми с четырех точек. Учет транспортных средств велся по трем группам: легковые автомобили, грузовые автомобили, маршрутный транспорт.

Данные наблюдения сведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты наблюдения по направлениям движения

Номер направления	Легковые, шт.	Грузовые, шт.	Тролейбусы, автобусы; маршрутные такси, шт.	Σ а/м, шт.
1	173	22	23	218
2	208	18	22	248
3	89	19	13	121
4	98	12	0	110
5	163	31	29	223
6	221	22	26	269
7	103	13	14	130
8	202	17	22	241
9	134	1	0	135
10	165	11	18	194
11	67	15	23	105
12	101	6	18	125
13	91	7	0	98
14	83	4	0	87
Σ автомобилей, шт.	2304			

Анализируя полученные данные, можно сделать следующие выводы:

- Большую часть автомобилепотока составляют легковые автомобили. Количество грузовых автомобилей и маршрутных транспортных средств относительно невелико и примерно равно. Малое количество грузовых автомобилей объясняется тем, что большегрузным автомобилям запрещено движение в сторону центра. Таким образом, полная масса всех учтённых грузовых автомобилей не превышает 3,5 тонн, а количество таких автомобилей не велико.

- Наиболее нагруженными являются 1, 2, 5, 6, 8 направления (рис. 1) Поскольку наблюдение проводилось в вечернее время, основной поток автомобилей идет из центра (люди едут с работы домой в сторону Фрунзенского и Красноперекопского района), что и подтверждается результатами наблюдений. В утреннее время основной автомобилепоток противоположен по направлению, это будет проверено дополнительными исследованиями.

- Направления 4, 9, 13 и 14 практически не обслуживаются общественным транспортом.

- Минимальный поток грузового транспорта наблюдается по направлениям 9, 12, 13 и 14.

- Суммарное количество транспортных средств, проехавших через исследуемый перекресток за час – 2304, что говорит о очень высокой интенсивности движения на данном перекрестке.

- Значительная неравномерность распределения транспортных средств по направлениям дает повод рассмотреть варианты оптимизации движения на данном перекрестке как за счет его геометрии, так и за счет изменения режимов работы светофоров. Эта работа будет проведена в дальнейшем.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБЛЕМ ЭКСПЛУАТАЦИИ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ПРОХОДИМОСТИ

Е.С. Марасаев, Д.В. Лебедев

Научный руководитель – Д.В. Лебедев, ассистент

Ярославский государственный технический университет

В статье рассматривается проблема эксплуатации автомобильного транспорта в условиях ограниченной проходимости. Проведён анализ текущего состояния проблемы. В качестве возможного способа решения проблемы предложен опытный образец автомобиля повышенной проходимости.

Ключевые слова: эксплуатация, вездеход, проектирование автомобиля.

THE RESEARCH OF PROBLEMS OF VEHICLE IN THE CONDITIONS OF LIMITED PASSABILITY

E.S. Marasaev, D.V. Lebedev

Scientific Supervisor – D.V. Lebedev, Assistant

Yaroslavl State Technical University

The article discusses the issue of exploitation of vehicle in the conditions of limited possibility. The analysis of the current state of the problem is carried out. As a possible way to solve the problem, an experimental model of a cross-country vehicle is proposed.

Keywords: operation, all-terrain vehicle, vehicle design.

В некоторых областях Российской Федерации, в связи с особенностями природно-климатических зон, наблюдаются сложности в развитии инфраструктуры, что затрудняет грузоперевозки (например, доставку продовольственных товаров в удалённые поселения), а также освоение новых территорий. В таких условиях не представляется возможным установить сообщение между населёнными пунктами и проводить определённый вид работ, при которых необходимо задействовать автомобильный транспорт. Транспорт без предварительной подготовки не имеет достаточного уровня проходимости (в случаях рыхлого грунта и брода).

Поэтому техника, подходящая для таких сложных условий, существенно отличается от серийных автомобилей, предназначенных для дорог общего пользования.

Автомобили, созданные для условий пониженной проходимости, получили название – вездеходы. Также их разделяют на несколько типов, исходя из условий эксплуатации. Гусеничные модификации вездеходов отличаются своей неприхотливостью и высоким КПД, их используют при полном бездорожье; наибольший спрос приходится на тундру и зоны арктического климата. Вездеходы на колесной базе отличаются выносливостью и надежностью. Универсальными принято считать колесные вездеходы на шинах низкого давления.

Пример успешного образца – вездеход на основе разработок Алексея Гарагашьяна – «Шерп» [1]. Шерп является вездеходом на шинах сверхнизкого давления. К сожалению, трудность реализации подобного проекта сказывается на стоимости для конечного потребителя. Нижняя ценовая планка для одной машины – 6 миллионов рублей.

Существуют также вездеходы, выпускающиеся серийно. Фирма Трэкол выпускает автомобили на своих одноименных шинах низкого давления [2]. Настоящая ценовая политика в данном сегменте автомобильного транспорта привела к появлению самодельных реконструкций или полноценных проектов вездеходов.

Для реконструкции автомобиля под вездеход необходимо внести ряд конструктивных изменений, а именно: увеличить дорожный просвет, произвести конструктивные и компоновочные изменения в двигателе и трансмиссии. Уменьшенный вес и увеличенная мощность – главный показатель двигателя. Одним из преимуществ является ремонтпригодность и простота эксплуатации. Особое внимание нужно обратить на площадь опоры на грунт, так как в условиях эксплуатации вездехода в большинстве случаев грунт рыхлый.

Авторы статьи провели исследования по эксплуатации автомобильного транспорта в подобных условиях и предлагают свой метод решения проблемы (рис. 1).

Прототип вездехода имеет кузов типа "пикап". Кабина и моторный отсек взяты от автомобиля "Ока".

Покрышки взяты марки кф-105а, такие покрышки стоят на прицепах, грузоподъемностью 6 тонн, трактора Т-150. Вес одной покрышки составляет 61 килограмм, что сильно сказывается на общем весе вездехода. Для подготовки покрышки применяется метод обдирки двухпучковых шин, при котором снимается верхний слой резины до корда, тем самым уменьшая вес покрышки в разы. Заключается этот метод в извлечении силового кольца из металлокорда, расслоении с помощью клещей слоев резины, нарезке протектора бензопилой и обдирании по сегментам по-

крышки при помощи лебедки. Диски взяты с автомобиля УАЗ (15 дюймов), при этом радиус покрышки 18 дюймов. На трубогибе изгибается кольцо из профиля 20×20 мм, и приваривается к борту диска. Ширина между посадочными бортами покрышки равна 400 мм. Диск обваривается по кругу лентой 400 мм. С диска 330-462 снимается бортовое кольцо, и делаем из них бедлоки.



Рис. 1. Проект вездехода

Мосты взяты от автомобиля УАЗ 469 с 41 зубом. Задняя подвеска осталась рессорной, но без двух нижних листов. Рама из профиля 40×80×4 мм – 5 метров, расстояние между профилем – 700 миллиметров. Передняя подвеска – пружинная. Пружины взяты с автомобиля Toyota Land Cruiser. Амортизаторы – с автомобиля УАЗ. Реактивные тяги и раздаточная коробка – от автомобиля Ваз 2121. Карданные валы от раздаточной коробки до мостов – от автомобиля УАЗ. Чтобы соединить валы с раздаточной коробкой, были выточены и приварены переходники к фланцам коробки. Для передачи крутящего момента от двигателя до раздаточной коробки был взят задний карданный вал от автомобиля «Нива».

На старых посадочных местах двигатель располагался параллельно моторному отсеку, и крутящий момент раздавался на передние колеса через шарниры равных угловых скоростей. На новых посадочных местах двигатель развернут на 90°, и крутящий момент идет на раздаточную коробку. Дифференциал в коробке заварен – теперь крутящий момент раздается на оба выхода постоянно. Концевик ШРУСа отторцован на токар-

ном станке и приварен к карданному валу, идущему к раздаточной коробке.

После разворота двигателя механизм переключения передач от автомобиля ОКА был заменен на тросовую кулису. Рулевой редуктор взят от автомобиля УАЗ.

Кабина закреплена жестко, на распорки. Кузов сварен из профиля 20x20 мм и приварен отдельно от кабины, чтобы при деформации рамы исключить вероятность её сдвига.

Объема, используемого вакуумным усилителем тормозов, недостаточно для прокачки всей системы, поэтому было принято конструктивное решение устанавливать тормоза только на задний мост.

Создание подобных прототипов позволит глубже изучить устройство проблемы эксплуатации автомобилей в условиях бездорожья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Официальный сайт компании ШЕРП [Электронный ресурс]. URL: <http://sherp.ru/>. Дата обращения 04.03.2018.
2. Официальный сайт компании ТЭКОЛ [Электронный ресурс]. URL: <https://www.trecol.ru/>. Дата обращения 04.03.2018.
3. *Анурьев В.И.* Справочник конструктора-машиностроителя. В 3 т. Т. 3 / В.И. Анурьев; под ред. И.Н. Жестковой. 9-е изд., перераб. и доп. М: Машиностроение, 2006. 927 с.
4. *Вершигора В.А.* Автомобили «Ока» ВА3-1111; 11113: Устройство и ремонт / В.А. Вершигора, А.П. Игкатов, К.В. Новокшенов, К.Б. Пятков. М.: Транспорт, 1992. 222 с.

РАЗРАБОТКА АДАПТИВНОЙ СИСТЕМЫ ОСВЕЩЕНИЯ И ИНФОРМИРОВАНИЯ ПРИ ДВИЖЕНИИ АВТОМОБИЛЯ ЗАДНИМ ХОДОМ

М.Ф. Воронин, И.С. Басалов

Научный руководитель – И.С. Басалов, старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

В статье рассматриваются система освещения и информирования при движении автомобиля задним ходом и сравнение её с аналогичными устройствами.

***Ключевые слова:** светодиодные прожектора, датчик ускорения, фото-датчик, сервопривод, парктроник, камера заднего хода.*

DEVELOPMENT OF AN ADAPTIVE LIGHTING AND INFORMATION SYSTEM WHEN THE VEHICLE IS REVERSING

M.F. Voronin, I.S. Basalov

Scientific Supervisor – I.S. Basalov, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

The article deals with the lighting and information system when the car is reversing and comparing it with similar devices.

***Keywords:** LED floodlights, acceleration sensor, photo sensor, servo, parktronic, reverse camera.*

Актуальность данной разработки обусловлено тем, что движение и особенно маневрирование задним ходом является одним из самых сложных действий при управлении автомобилем.

Большое количество ДТП связано со столкновением с каким-либо препятствием или наездом на пешехода (например, при выезде или заезде на парковку). Зачастую эти маневры проводились задним ходом. Это связано с тем, что водители неправильно оценивают габариты или траекторию движения автомобиля, а также в связи с недостаточной видимостью (плохое освещение, погодные условия). При движении задним ходом очень ограничена видимость, поскольку водитель должен ориентировать-

ся только на ту информацию, которую он получает из зеркал заднего вида. Кроме того, из-за расположения управляемых колес спереди, поведение автомобиля при маневрировании передним и задним ходом различается существенно. Отдельной сложностью является маневрирование задним ходом в условиях недостаточной видимости. Фонарь белого цвета, который имеется на всех автомобилях и штатно загорается при включении задней передачи, предназначен только для информирования о намерении движения других водителей, но абсолютно не освещает дорогу. Дополнительные фонари, которые иногда устанавливают автовладельцы, могут ослеплять других водителей, кроме того подобные доработки связаны с непредусмотренным изменением конструкции транспортного средства.

На рис. 1 представлена модель предлагаемого устройства. Конструктивно оно выполнено в виде рамки номерного знака и устанавливается в штатное место. Разрабатываемое устройство предназначено для направленного освещения и визуальной разметки траектории движения автомобиля при движении задним ходом, что позволит более точно управлять автомобилем при криволинейном движении задним ходом, а также предупредить других водителей и пешеходов о пути движения автомобиля. Это значительно повысит безопасность на автотранспорте.

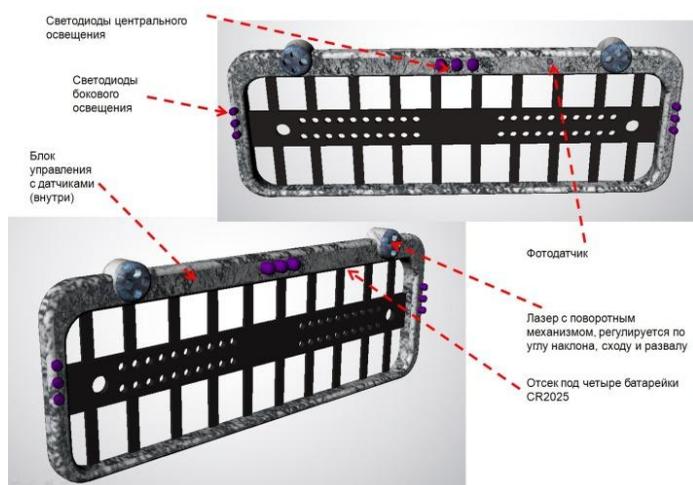


Рис. 1. Предлагаемая конструкция

Порядок работы системы следующий. В начале движения задним ходом (что фиксируется датчиком ускорения), загораются светодиодные прожектора, расположенные в центральной части устройства. При этом

если фотодатчик регистрирует высокий уровень освещенности (дневное время, либо место освещено фонарем, либо фары другого автомобиля) то сила света уменьшается, вплоть до полного отключения фонарей. Это сделано для того, чтобы исключить возможность ослепления других водителей, а также повысить срок службы светодиодов. Если автомобиль движется не прямолинейно, датчик вращения вокруг вертикальной оси регистрирует направление маневрирования и система включает дополнительные светодиоды, направленные в сторону поворота, а также включается лазерная прорисовка траектории движения на дороге. Сервопривод перемещает и поворачивает лазерную линию по касательной к траектории перемещения соответствующего угла заднего бампера автомобиля. Водитель может наблюдать проекцию траектория движения на дороге в зеркала заднего вида. Также это направление движения могут видеть другие водители и пешеходы.

Поиск аналогов позволил выделить две системы. Это парктроники и камеры заднего вида. Обе системы имеют существенные недостатки перед предлагаемой конструкцией.

Сравнительная характеристика аналогичных устройств с предлагаемой конструкцией представлена в табл. 1.

Таблица 1. Сравнительная характеристика аналогичных устройств с предлагаемой конструкцией

	Стоимость	Установка	Изменение конструкции
Парктроники	Высокая (с установкой около 8000 рублей)	Специализированная организация	Присутствует
Камера заднего вида	Высокая (с установкой около 5000 рублей)	Специализированная организация	Присутствует
Предлагаемое устройство	Низкая (около 3000 рублей)	Установить сможет любой автолюбитель	Отсутствует

Были проведены тесты видимости таких проекций на дороге. Для этого были куплены линейные лазеры мощностью 5 и 200 мВт. Как показали испытания, оба лазера можно использовать, данная линия хорошо заметна на дороге, но в тоже время отсутствует возможность ослепления водителей и пешеходов. Гораздо лучше читалась линия от лазера 200 мВт, в устройстве предполагается использовать лазер на 500 мВт, отрегулировав на более широкую линию. Тесты видимости представлены на рис. 2.



Рис. 2. Тесты видимости

После ввода данного устройства в эксплуатацию, должны снизиться дорожно-транспортные происшествия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инфотех [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.iteh.com/article/?ELEMENT_ID=1254 Дата обращения: 01.03.2018
2. АвтоПрофи.ru [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://avtoprofi.ru/Kamery-zadnego-vida> Дата обращения: 01.03.2018

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ В ШИНАХ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АВТОМОБИЛЯ

П.А. Горячев, И.С. Басалов

Научный руководитель – И.С. Басалов, старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается влияние повышенного, пониженного, нормального давления в шинах автомобиля на величину самопроизвольного бокового увода.

Ключевые слова: давление, шина, повышенное, пониженное, нормальное, эксплуатационные свойства, автомобиль, колёса.

INFLUENCE OF TIRE PRESSURE ON THE OPERATING PROPERTIES OF THE VEHICLE

P.A. Goryachev, I.S. Basalov

Scientific Supervisor – I.S. Basalov, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

The influence of increased, lowered, normal pressure in the tires of the car on the amount of spontaneous lateral drift.

Keywords: pressure, tire, high, low, normal, performance, car, wheels.

В рамках выполнения выпускной квалификационной работы по исследованию влияния величины давления в шинах автомобиля на его управляемость, была проведена серия экспериментов. Определялось влияние давления в шинах на самопроизвольное отклонение траектории движения автомобиля от прямолинейного.

Для испытания был выбран автомобиль ВАЗ-21043, 1997 года выпуска и шипованные зимние шины NokianNordman 4 175/70 R13. Автомобиль в технически исправном состоянии. Износ шин равномерный и не превышает установленные пределы.

Методика эксперимента следующая. В шинах автомобиля устанавливалось определенное давление. Автомобиль прямолинейно разогнался на ровном участке дороги (схема представлена на рис. 1) до скорости 60 км/ч.

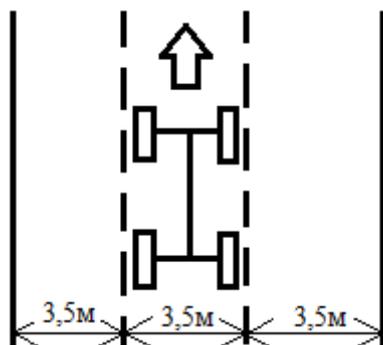


Рис. 1. Схема участка дороги

При проезде метки начала эксперимента на дороге, коробка перемены передач переводилась в нейтральное положение, руль не удерживался. Как только автомобиль приближался к краю проезжей части, производилась остановка и измерение смещение автомобиля относительно центра, а также дистанция до метки начала эксперимента. Заезды проводились по три раза с каждым давлением в шинах, затем вычислялось среднее значение.

Для выявления не учтённых факторов, первые заезды проводились с одинаковым штатным давлением во всех шинах 2.2 атм. Боковой увод практически отсутствует.

На рис. 2 представлены схемы давления в шинах в атмосферах для каждого эксперимента.

Полученные результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты экспериментов

В метрах

№ эксперимента	Направление увода автомобиля	Величина увода автомобиля	Дистанция
1	Влево	3,5	~300
2	Влево	3,5	~125
3	Вправо	3,5	~312,5
4	Вправо	3,5	~130
5	Влево	3,5	~250
6	Влево	3,5	~175
7	Вправо	3,5	~260
8	Вправо	3,5	~190

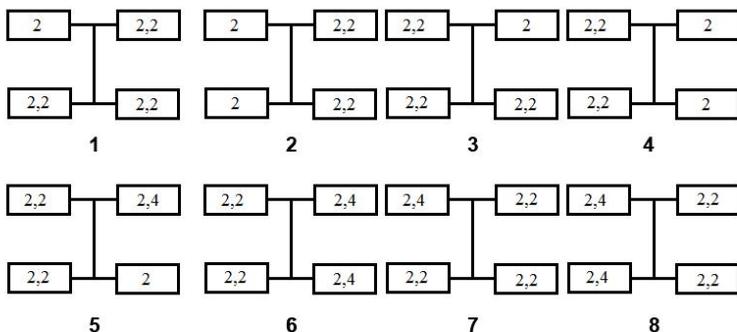


Рис. 2. Схемы давления в шинах для экспериментов №1-8

На результат испытаний, помимо давления в шинах автомобиля, могли повлиять такие факторы как: не идеально ровная поверхность дорожного полотна, боковой ветер в правый борт автомобиля.

Подробный анализ данных с построением математических моделей планируется сделать в выпускной квалификационной работе. На данный момент можно сделать следующие выводы:

- Разное давление в шинах сильно влияет на возникновение самопроизвольного бокового увода автомобиля;
- Увод автомобиля идет в сторону колеса с меньшим давлением;
- В случае если давление обоих колес одной стороны меньше, чем другой, увод будет максимальным и примерно в два раза больше, чем при приспущенном одном управляемом колесе.
- Давление выше номинального и ниже номинального дают аналогичный эффект, но с разным направлением увода.

ПРЕИМУЩЕСТВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА АВТОМОБИЛЯХ СИСТЕМ ЭКСТРЕННОГО ТОРМОЖЕНИЯ

В.И. Козлов, Д.В. Лебедев

Научный руководитель – Д.В. Лебедев, ассистент

Ярославский государственный технический университет

В статье рассматривается принцип действия систем экстренного торможения, виды систем, а также об их преимущества и недостатки. Проведен анализ текущего состояния проблемы. Представлены решения проблемы.

***Ключевые слова:** тормозной механизм, пневматическая система, гидравлическая система, автоматическая система.*

THE BENEFITS OF USING A VEHICLE EMERGENCY BRAKING SYSTEMS

V.I. Kozlov, D.V. Lebedev

Scientific Supervisor – D.V. Lebedev, Assistant.

Yaroslavl State Technical University

The article discusses the principle of operation of emergency braking systems, types of systems, as well as their advantages and disadvantages. The analysis of the current state of the problem is carried out. Solutions to the problem are presented.

***Keywords:** brake mechanism, pneumatic system, hydraulic system, automatic system.*

На заре автомобилестроения тормоза не играли столь существенной роли, как сейчас, поскольку потери на трение в приводе первых автомобилей были настолько велики, что автомобиль при необходимости достаточно быстро останавливался и без действия тормозов. Постоянный рост мощности и соответственно скорости автомобилей в условиях повышения интенсивности дорожного движения уже в 20-е годы прошлого столетия потребовал создания достаточно эффективных тормозных систем, соответствующих возросшим мощностным и скоростным параметрам автомобилей. Однако только с прогрессом в области электроники и микроэлектроники стало возможным создать такие тормозные системы, которые могли бы достаточно быстро срабатывать при возникновении кризисных ситуаций.

В настоящее время начинают внедряться системы помощи водителю при необходимости экстренного торможения. Такие системы в экстремальных ситуациях при резком нажатии на педаль тормозного механизма помогают обеспечить минимально возможный тормозной путь без потери управляемости.

Принцип работы такой системы экстренного торможения чрезвычайно прост. Электроника анализирует действия водителя, и в частности то, как он тормозит и с какой силой нажимает на педаль тормозного механизма. В том случае, если мы резко нажимаем на педаль, что обычно происходит при аварийных ситуациях, используемая автоматика увеличивает давление в тормозной магистрали до максимума и добавляет педаль до максимума.

Благодаря действию такой системы экстренного торможения обеспечивается эффективное замедление автомобилей, что, в свою очередь, сокращает тормозной путь. Такая функция экстренного торможения может различаться своим названием в зависимости от конкретного автопроизводителя, но все такие системы схожи своим принципом работы.

Система экстренного торможения тесно взаимосвязана с другими элементами пассивной и активной безопасности автомобиля. Так, например, модуль управления экстренным торможением может работать вместе с системой ABS, подтормаживая отдельные колеса, обеспечивая необходимую безопасность и бесперебойность эксплуатации автомобиля.

Наличие таких систем экстренного торможения позволяет существенным образом повысить безопасность эксплуатации транспортного средства.

На сегодняшний день наибольшее распространение получили две технологии исполнения таких систем экстренного торможения:

- гидравлические;
- пневматические.

Изначально наибольшее распространение получили пневматические системы, в которых автоматика отслеживает лишь интенсивность нажатия на педаль тормозного механизма, и в последующем активируется соответствующий электромагнит, который переводит шток тормозных цилиндров в крайнее положение и эффективно замедляет автомобиль. Подобные пневматические системы работают в паре с ABS и предупреждают блокировку колес и их проскальзывание.

Более продвинутыми считаются гидравлические системы, которые имеют расширенный функционал и отслеживают силу, с которой происходит нажатие на педаль газа. Электроника использует многочисленные датчики, что и позволяет ей глубоко анализировать ситуацию и принимать правильные решения об активации экстренного торможения.

В последние годы популярностью стали пользоваться системы автоматического экстренного торможения, которые отличаются расширен-

ным функционалом и действуют полностью автономно, даже без учета данных с датчиков по педали тормоза. Авторы статьи рекомендуют использовать такие системы с радарными (GPS), парктрониками или установленными на автомобиле видеокамерами, принимая самостоятельное решение об активации экстренного торможения. Причём водителю в данном случае не обязательно даже касаться педали тормоза.

Если классические гидравлические и пневмосистемы экстренного торможения лишь оказывают помощь водителю, то полностью автоматические технологии могут самостоятельно останавливать автомобили без вмешательства водителя. Следует сказать, что несмотря на разработку интеллектуальной логики подобные системы всё же сегодня работают еще недостаточно качественно, а, соответственно, появляются определенные сложности в эксплуатации автомобиля. Так, например, при реальной опасности такая полностью автоматическая система может сработать некорректно, что может в отдельных случаях привести к ДТП. Особенно это актуально при движении в плотном потоке транспорта.

Сегодня подобные системы экстренного торможения претерпели незначительные изменения, а используемые технологии улучшаются. Блок управления таких систем получает данные с большего числа датчиков, тем самым позволяет принимать верные решения по остановке автомобиля, а сама система может грамотно распознать опасность, предупреждая ДТП, и позволяет сделать эксплуатацию автомобиля еще более безопасной и удобной.

Гидравлические системы – более безопасны на данный момент. Авторы статьи считают развитие таких систем вкюпе с автоматическими системами экстренного торможения более перспективным, в связи с постоянным совершенствованием технологий в данном направлении. Также видится необходимым добавить ряд датчиков, которые взаимодействуют с видеокамерами, радарными (GPS). Таким образом предлагается сделать на основе гидравлической системы программно-аппаратный автоматизированный комплекс, который будет являться целостной и комплексной системой экстренного торможения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сервисная книжка volkswagen [Электронный ресурс]. URL: http://jetta-club.org/uploads/ssp/ssp_rus/264_assistent_ehkstrennogo_tormozheniya.pdf. Дата обращения 05.03.2018.
2. Сайт «techautoport.ru» [Электронный ресурс]. URL: <https://techautoport.ru/> Дата обращения 05.03.2018.
3. Сайт для автолюбителей [Электронный ресурс]. URL: <http://cartechnic.ru/> Дата обращения 05.03.2018.

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ АВТОМОБИЛЕСТРОЕНИЯ В РОССИИ

И.Р. Левин, Д.Б. Шмулевский

Научный руководитель - Д.Б. Шмулевский, канд. техн. наук

Ярославское высшее военное училище противовоздушной обороны

Рассматривается история развития автомобилестроения в России с начала XX века и по настоящее время. Дается анализ деятельности предприятий, занимающихся выпуском автомобильной техники для нужд ВС РФ, в частности для войск ПВО.

***Ключевые слова:** автомобиль, автозавод, специальные колесные шасси.*

HISTORY OF THE DEVELOPMENT OF MOTOR-CAR BUILDING IN RUSSIA

I.R. Levin, D.B. Shmulevsky

Scientific Supervisor - D.B. Shmulevsky, Candidate of Technical Sciences

Yaroslavl Higher Military Air Defense College

The given article discusses the history of the development of motor-car building in Russia from the beginning of the 20th century up to now days. It presents an analysis of the work of the plants, producing motor-car for the armed Forces of the Russian Federation and for the Air Defense Forces.

***Keywords:** car, automobile plant, special wheel chassis.*

История развития автомобильной промышленности в России как отрасли российского машиностроения достаточно разнообразна и многогранна. Она прошла сравнительно небольшой отрезок времени (примерно столетие), однако отчетливо выделяются три периода рассмотрения основных событий прогресса российского автопрома. В данной работе рассмотрим их подробнее, уделяя внимание актуальности темы, а также военному аспекту использования шасси российских производителей в области вооружения ПВО, разработке и постановке на производство наиболее известных образцов грузовых автомобилей в годы ВОВ.

До 1917 года

Одним из зачинателей отечественного автомобилестроения в России был Е. А. Яковлев, четырехколесный легковой автомобиль которого успешно демонстрировался в 1896 г. на Всероссийской промышленной выставке в Нижнем Новгороде.

Первый отечественный грузовой автомобиль, построенный русским изобретателем Борисом Луцким, экспонировался в 1900 г. на Всемирной выставке в Париже и получил большую серебряную медаль [1].

Промышленное производство отечественных автомобилей было организовано в Риге, на Русско-Балтийском заводе, где с 1908 по 1915 г. выпустили 450 автомобилей. Впоследствии в России появился ряд частных автофирм: Яковлев П.Д. и «Лесснер» в Петербурге, «Россия» Лейтнера и К^о в Риге, «Дукс» Ю. А. Меллера в Москве, «Аксай» в Нахичевани [2].

К 1912 году в России было всего 2 действующих автомобильных завода: Русско-Балтийский вагонный завод (РБВЗ) в Риге, выпускавший с 1909 года знаменитые Руссо-Балты, и завод Пузырёва (РАЗИПП) в Петербурге, приступивший к выпуску автомобилей собственной конструкции в 1911 году.

Первая мировая война выявила острую потребность русской армии в автомобилях. Поэтому в 1916 году царским правительством были выделены казённые средства в объёме 11 миллионов рублей, и Главное военно-техническое управление в феврале-мае 1916 года подписало контракты на постройку ряда автомобильных заводов [3], например, в Москве, Ярославле, Рыбинске, Нахичиване.

Из-за революций 1917 года, инфляции, высоких процентных ставок по кредитам, и наконец, из-за коллапса транспортной системы страны, строительство ни одного из перечисленных заводов завершено не было. Единственным заводом, который успел до революции приступить к выпуску автомобилей, стал построенный в Москве завод Автомобильного Московского общества (АМО) – (всего до 1919 года было собрано 1 319 машин) [2].

Тем не менее, затраченные усилия не пропали даром – после революции некоторые автомобильные заводы были достроены, хотя судьба их сложилась по-разному [1], например, завод Лебедева в Ярославле в советское время выпускал тяжёлые грузовики ЯАЗ и дал начало таким маркам, как МАЗ и КраЗ. С 1958 года завод специализируется на выпуске моторов – сегодня это ПАО «Автодизель».

Советский период (1924-1991)

Первый советский автомобиль АМО-Ф-15 был произведен заводом АМО в 1924 году. С этого момента начинается развитие советского автомобилестроения. В 1931–1933 предприятие АМО было реконструи-

ровано и, переименованное в ЗИС, выпускало грузовики по лицензии американской фирмы Autocar, а в Нижнем Новгороде (позже Горький) в 1930–1932 годах было построено предприятие НАЗ (ГАЗ), выпускавшее легковые и грузовые автомобили по лицензии фирмы FordMotor. Оба предприятия, построенные в ходе индустриализации, стали основой национального автомобилестроения и вместе с менее крупными предприятиями (Первый автосборочный, позже ГЗА (Нижний Новгород/Горький), ЯГАЗ – бывший «Лебедев» (Ярославль), КИМ (Москва) и т. д.) обеспечили к 1938 выход СССР на первое место в Европе и второе в мире по выпуску грузовиков [3].

С началом Великой Отечественной войны автомобильная промышленность была ориентирована на обеспечение обороны страны. Уже в первые дни производство ряда моделей пришлось свернуть, например, легковых ЗИС-101, КИМ-10, троллейбусов ЯТБ-4 и городских автобусов ЗИС-16. В цехах московского ЗИСа кроме грузовиков ЗИС-5 изготавливались автоматы ППШ, минометы, боеприпасы, а на "УралЗИСе" – двигатели для гусеничных тягачей. Ярославский автомобильный завод выпускал гусеничные тягачи Я-12 и Я-13Ф. На шасси ЗИС-6 довоенного производства монтировались реактивные установки БМ-13 (знаменитая "катюша").

За военный период с 22 июня 1941 г. по 9 мая 1945 г. в исключительно тяжелых условиях автомобильные заводы в Москве, Ульяновске, Миассе, Горьком, Ярославле изготовили 205000 машин, причем наибольшее количество (57400) приходится на 1944 г. Сборку грузовиков осуществляли эвакуированные вместе с оборудованием филиалы заводов, например, Ульяновский филиал ЗИСа ("УльЗИС", впоследствии УАЗ).

9 августа 1944 года вышло постановление Государственного комитета обороны СССР об организации автосборочного завода в Минске. С конца 1944 года параллельно строительству самого завода, начинается «отвёрточная» сборка грузовиков GMC и Studebaker, поставляемых из США по ленд-лизу. Первый минский Studebaker сошел с конвейера 7 ноября 1944 года. В октябре 1947 года на заводе были собраны по документации и при непосредственной технической поддержке с Ярославского автомобильного завода первые пять самосвалов МАЗ-205. Далее все производство двухосных ЯАЗ-200, самосвалов, бортовых грузовиков, седельных тягачей перешло из Ярославля в Минск. Чуть позже трехосная серия ЯАЗ-210 того же ряда была передана в Кременчуг, где начал работать КрАЗ.

Первый автомобиль КамАЗ сошёл с главного сборочного конвейера 16 февраля 1976 года – бортовой КамАЗ-5320. Конструкция первого поколения автомобилей и двигателей КамАЗ-5320 построена на основе перспективного семейства автомобилей ЗИЛ-170 (6x4) и ЗИЛ-175 (4x2)

разработки Московского автомобильного завода им. И. А. Лихачёва и Ярославского моторного завода 1967–1969 годов.

Уже в 1959 году из Москвы на Брянский автомобильный завод (БАЗ) было перенесено производство автомобильной техники для нужд армии, а в 1960 году на БАЗе было создано специальное закрытое конструкторское бюро (СКБ) и самостоятельное производство [4]. В середине 1960-х годов в КБ завода было начато проектирование трёхосных плавающих шасси с полным приводом. В работе использовались заделы и конструктивные принципы, взятые у автомобилей ЗИЛ, такие как бортовая трансмиссия и крайние управляемые пары колёс. Результатом проектирования стало семейство трёхосных шасси БАЗ-5937/5938/5939 с задним расположением двигателя, ставших основой машин ЗРК «Оса» и БАЗ-5921/5922 с центральным расположением двигателя, на которых базировался ракетный комплекс «Точка». С марта 1971 года по заказу Министерства обороны КБ завода начало проектирование новой серии унифицированных четырёхосных шасси, получившей наименование «Основа» [2].

К 1980-м гг. советское автомобилестроение добилось очевидных успехов в массовом производстве: по общему производству (по 2,2 млн в 1985 и 1986 годах) СССР занял пятое место в мире (уступая только Японии, США, ФРГ, Франции), по производству грузовиков – третье место, по производству автобусов – первое.

Современное состояние (1992 – н.в.)

С началом рыночных реформ в 1992 году, автомобилестроение России попало в полосу затяжного кризиса. К середине 90-х выпуск грузовых автомобилей сократился в 5,5 раз, автобусов большого класса в 10 раз, легковых автомобилей на треть. В результате остановились даже заводы АЗЛК и ИЖ, выпускавшие более чем 150 тысяч востребованных рынком недорогих легковых автомобилей [5].

Говоря о военном аспекте применительно к автомобильным заводам современной России, рассмотрим основные предприятия автомобильной промышленности, продукция которых находится на вооружении войск ПВО в настоящее время:

- Камский автомобильный завод (г. Нижнекамск)

Основной моделью, используемой в ВС производства Камского автомобильного завода, является «КамАЗ-6560». С 2005г. в Набережных Челнах стали выпускать универсальное шасси для широкого спектра использования для нужд армии и МЧС, нефтегазовой и горнодобывающей отрасли. В частности, только на его шасси устанавливаются ЗРК малого радиуса действия «Панцирь-С». Также на базе шасси «КамАЗ-6560» была построена бронированная боевая машина «КамАЗ-6560М «Торнадо».

- Минский завод колесных тягачей (г. Минск)

Основной моделью шасси используемого под вооружение ПВО является МАЗ-543. Он широко используется в отечественной военной промышленности. Так, белорусский завод поставляет для российской оборонной промышленности шасси для оперативно-тактических ракетных комплексов «Искандер», реактивных систем залпового огня «Ураган», «Смерч», «Град», «Торнадо» всех модификаций, колесные варианты экспортных зенитно-ракетных комплексов противовоздушной обороны «Тор» и «Бук», зенитных ракетных систем ПВО С-300.

- Брянский автомобильный завод (г. Брянск)

После того, как в 2015г. «Алмаз-Антей» стал собственником Брянского автомобильного завода – основного российского производителя большегрузной техники, тягач БАЗ-6909 с колесной формулой восемь на восемь выбран основным шасси для размещения элементов комплекса С-400, а в перспективе и С-500 «Прометей».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Возженников Н.П.* Справочник юного автомобилиста / Н.П. Возженников, А.С. Пышкин. М.: ДОСААФ, 1971. С. 8-200.
2. *Шугуров Л.М.* Автомобили России и СССР. М.: ИЛБИ, 1993. Т.1. С. 14-19.
3. *Реминский В.А.* Первый блин советского автопрома АМО Ф-15 (рус.) // Наука и техника. 2006. № 1.
4. ООО «Брянский автомобильный завод». <http://www.bzkt.ru/about.html/>
5. http://newsruss.ru/doc/index.php/Автопром_России.

ПРИСПОСОБЛЕНИЕ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ТУДОЗАТРАТ ПРИ ТЕХНИЧЕСКОМ ОБСЛУЖИВАНИИ И РЕМОНТЕ АВТОМОБИЛЕЙ

С.А. Мельников, Д.В. Лебедев

Научный руководитель – **Д.В. Лебедев**, ассистент

Ярославский государственный технический университет

В статье рассматривается устройство, которое позволяет значительно снизить трудозатраты при выполнении технического обслуживания или ремонта автомобилей. Представлено приспособление для снятия и установки силовых агрегатов, а также трансмиссии.

***Ключевые слова:** приспособление, агрегат, трансмиссия.*

EQUIPMENT FOR REDUCING LABOR COSTS FOR MAINTENANCE AND REPAIR OF VEHICLES

S.A. Melnikov, D.V. Lebedev

Scientific Supervisor – **D.V. Lebedev**, Assistant

Yaroslavl State Technical University

The article deals with a device that allows you to significantly reduce labor costs when performing maintenance or repair of cars. The device for removing and installing power units, as well as transmissions are presented.

***Keywords:** adaptation, assembly, transmission.*

Развитие транспортной промышленности вынуждает искать новые способы улучшения обслуживания и снижения трудоёмкости работ при техническом обслуживании и ремонте транспортных средств.

Это может касаться как совершенствования самой системы технического обслуживания и ремонта, так и оснащения профессиональным специализированным оборудованием производственных корпусов, зон и участков ремонта и обслуживания.

Так, при расчёте производственной программы автотранспортных предприятий, большую роль играет коэффициент механизации, показывающий степень оснащённости оборудованием. Чем больше данный по-

казатель, тем технологичнее организация обслуживания и ремонта, а, следовательно, на данные операции приходится меньше трудозатрат.

Одними из наиболее трудоёмких операций являются сборочно-разборочные операции. Для снижения трудоёмкости этого вида работ авторами статьи предлагается конструкция приспособления для снятия и установки агрегатов (рис. 1).



Рис. 1. Приспособление для снятия и установки агрегатов

Приспособление для снятия и установки агрегатов улучшает качество работы по снятию и установке силового агрегата или трансмиссии. Удобное и надёжное расположение агрегатов на столе позволяет быстро и легко выполнить снятие или установку силового агрегата или трансмиссии автомобиля (рис. 2). Установленные колеса на раме подъемного стола, позволяют снизить трудозатраты при перемещении силового агрегата или трансмиссии автомобиля в моторный цех.

Устройство сделано из профильной трубы или металлического уголка и собрано с помощью сварки, болтового и шпилечного соединений.

Представленное устройство работает по принципу винтового домкрата. Подъем и опускание осуществляется за счет поворачивания гайки вместе со шпилькой, которая тянет на себя среднюю часть столика.

Также существуют и различные другие аналоги данного приспособления, например, гидравлические стойки для снятия коробки переключения передач (КПП) или лебедки с червячной передачей, где монтируемый или демонтируемый агрегат закреплен с помощью цепи.



Рис. 2. Трансмиссия, установленная на приспособление для снятия и установки агрегатов

Преимуществом винтовой конструкции является простота изготовления и использования, что, соответственно, удешевляет конструкцию в сравнении с аналогами. Также данная конструкция лишена некоторых недостатков других конструкций, таких как невозможность подъема агрегатов с низкой высоты в случае применения гидравлической конструкции и неудобства при проведении манипуляций с агрегатом, как в случае с лебедкой с червячным механизмом, где демонтируемый агрегат закрепляется при помощи цепей.

Описанное авторами статьи приспособление позволяет значительно уменьшить трудоемкость при техническом обслуживании или ремонте транспортного средства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анурьев В.И.* Справочник конструктора-машиностроителя. В 3 т. Т. 3 / В.И. Анурьев; под ред. И.Н. Жестковой. 9-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 2006. 927 с.
2. *Техническая эксплуатация автомобилей: Учебник для вузов / под ред. Г.В. Краморенко.* 2-е изд., перераб и доп. М.: Транспорт, 1983. 488 с.
3. *Кузнецов А.С.* Авто КамАЗ 4310, 4308 и их модификации: Устройство, эксплуатация, ремонт / А.С. Кузнецов, С.И. Глазачев. М.: Транспорт, 2007. 288 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРИОДИЧНОСТИ ЗАМЕНЫ КАРТЕРНОГО МАСЛА НА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

А.Е. Соков, М.А. Шишкин, Б.С. Антропов

Научный руководитель – Б.С. Антропов, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены вопросы, связанные с периодичностью замены моторного масла на автотракторных двигателях, эксплуатируемых в условиях Российской Федерации. Известно, что работоспособность масла ограничивается предельным достижением вязкости, щелочного числа и нерастворимыми осадками. Это значение будет фиксировать электроника и выводить сигнал о замене масла.

***Ключевые слова:** расход топлива, расход масла, периодичность замены масла.*

INVESTIGATION OF PERIODICITY OF CARTER OIL REPLACEMENT ON AUTOMOBILE DIESEL ENGINES

A.E. Sokov, M.A. Shishkin, B.S. Antropov

Supervisor - B.S. Antropov, Doctor of Technical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

The questions connected with the periodicity of replacement of motor oil on the automotive tractor engines operated in the conditions of the Russian Federation are considered. It is known that the oil's performance is limited by the ultimate achievement of viscosity, alkali number and insoluble precipitation. This value will be fixed by the electronics and output a signal to change the oil.

***Keywords:** fuel consumption, oil consumption, periodicity of oil change.*

Замена масла на двигателях отечественного производства, как правило, проводится при выполнении операций ТО. Периодичность замены масла указывается в руководствах по эксплуатации заводами-производителями двигателей и выражается она в километрах пробега автомобиля (заводской норматив S_0). Указанный норматив приводится для следующих условий эксплуатации: дороги с твёрдым покрытием и умеренный климат. Если условия эксплуатации отличаются от указанных выше, то заводской норматив необходимо корректировать согласно Положению о техническом обслуживании и ремонте подвижного состава автомобильного транспорта в РФ.

Для самых неблагоприятных условий эксплуатации периодичность замены масла будет определена как

$$S_g = K_1 \cdot K_2 \cdot S_o = 0,6 \cdot 0,8 \cdot S_o = 0,48 \cdot S_o, \quad (1)$$

где $K_1 = 0,6$ – коэффициент корректировки для дорог без твёрдого покрытия;

$K_2 = 0,8$ – коэффициент корректировки для очень холодного климата.

Таким образом, согласно приведенному выше уравнению (1) заводской норматив может быть уменьшен максимально в два раза.

Ряд зарубежных производителей вводят для своей продукции систему периодического ТО. Суть этого метода сводится к тому, что техническое обслуживание приурочено к замене моторного масла и ТО имеет нумерацию: ТО-1, ТО-2, ТО-3, ..., ТО- n , где n – номер ТО перед списанием автотракторной техники или отправкой её в капитальный ремонт.

Периодичность такого обслуживания, например, для седельных тягачей грузоподъёмностью в 20 т составляет 25-60 тыс. км. Вполне очевидно, что это возможно только при высоком качестве изготовления автотранспортной техники и при использовании моторных масел, обеспечивающих изменение их основных физико-химических показателей в допустимых пределах за пробеги автомобилей, указанных выше.

Здесь в качестве примера следует привести рекомендации немецкой фирмы MAN по периодичности замены масла на двигателях седельных тягачей серии TGL-D0836, поставляемых в Российскую Федерацию [1]. Грузоподъёмность указанных автомобилей составляет 20 т. Данные модели оснащаются двигателями серии D0836 (стандарт «Евро-5»), полезная мощность (мощность нетто) которых составляет 250 кВт (340 л.с.). Рекомендуемое масло для двигателей – M3477. Периодичность замены масла на двигателях определяется в зависимости от «тяжести» условий эксплуатации автомобилей, которые оцениваются значениями среднего эксплуатационного расхода топлива, как это показано в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость периодичности замены масла на двигателях от эксплуатационных условий

Показатель	Условия эксплуатации		
	щадящие	средние	тяжёлые
Расход топлива, л/100 км	Менее 23	32-33	Более 33
Пробег до замены масла, км	60000	42000	24000

Кроме того, приводятся поправочные коэффициенты на указанную периодичность в табл. 1, учитывающие качество применяемого дизельно-

го топлива (по содержанию серы в нём) и климатические условия, в которых эксплуатируется автомобиль. Поправочные коэффициенты для применяемого топлива приведены в табл. 2.

Таблица 2. Поправочные коэффициенты на пробег до замены масла с учётом качества топлива

Содержание серы (S) в дизельном топливе, мг/кг	Поправочный коэффициент на пробег до замены масла
Менее 25	1,0
$50 < S < 1000$	0,5
Более 1000	0,3

Поправочный коэффициент, учитывающий климатические условия, рекомендуется вводить следующим образом (применительно к нашей стране): если температура атмосферного воздуха ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ более трех месяцев в году, то величины пробегов до замены масла, указанные в таблице 1, следует умножить на коэффициент 0,7.

Таким образом, если при эксплуатации автомобилей MAN в благоприятных условиях эксплуатации периодичность замены масла равна 60000 км, то для самых не благоприятных условий в низком качестве топлива она будет составлять: $24000\text{ км} * 0,7 * 0,3 = 5040\text{ км}$, т. е. уменьшается примерно в 12 раз.

Существенное увеличение периодичности замены масла имеет место на серийных двигателях семейства ЯМЗ-530 (4- и 6- цилиндровые с рабочим объемом 4,34 и 6,65 л ЯМЗ-534 и ЯМЗ-536), производство которых освоено в Ярославском ПАО «Автодизель». Двигатели имеют размерность: диаметр цилиндра $D = 105\text{ мм}$ и ход поршня $S = 128\text{ мм}$. Мощность (брутто) двигателей ЯМЗ-534 и ЯМЗ-536, а также их модификаций – от 90 кВт (120 л.с.) до 235 кВт (320 л.с.). Указанные двигатели являются рядными. Двигатели серии ЯМЗ-534 – четырёхцилиндровыми и ЯМЗ-536 – шестицилиндровыми.

Так, в руководстве по эксплуатации ЯМЗ-536 записано, что замену масла необходимо проводить каждые 30000 км пробега для автосамосвалов и автобусов, работающих на городских маршрутах, и через 50000 км – для автомобилей и автобусов, работающих на междугородних перевозках соответственно грузов и пассажиров [2].

В процессе эксплуатации автомобилей бесспорно необходимо выдерживать нормы по периодичности замены масла в двигателях, рекомендованные заводами-изготовителями автотранспортных средств. Однако, по мнению авторов, для замены масла на двигателях автомобилей, работающих в конкретных условиях эксплуатации, наибольшее значение наряду с пробегом в километрах или наработкой в часах имеет объем сжигаемого топлива, при котором мощность и топливно-экономические

показатели двигателей, а также изнашивание их деталей, будут находиться в допустимых пределах, обеспечивая ресурс, гарантируемый заводами-изготовителями. Для определения указанного объема необходимо проведение на заводах-изготовителях широкого комплекса эксплуатационных испытаний, направленных на контроль состояния моторного масла, которое характеризуется его физико-химическими показателями (вязкость, диспергирующие свойства, содержание воды в масле, щёлочность, содержание нерастворимых осадков и т.д.). Работоспособность масла, как правило, ограничено одним из указанных показателей. Так, эксплуатационными испытаниями, выполненными в своё время под наблюдениями инженеров-исследователей экспериментального цеха Ярославского моторного завода, входящего в состав ПАО «Автодизель», было установлено, что на двигателях ЯМЗ размерности 140 мм/130 мм, работающих в составе седельных тягачей МАЗ, грузоподъёмностью 20 т на междугородних перевозках грузов, работоспособность моторного масла ограничивается содержанием в нем нерастворимых осадков. Предельное значение их составляет 20% от общего веса масла. При достижении этого значения необходима замена масла. Дальнейшая эксплуатация двигателя с переработкой масла приведет к интенсивному износу его деталей и возможному провороту вкладышей в расточках шатунов и в блоке цилиндров. В данном случае речь идет о твердых частицах (металлических и абразивных) с величиной близкой или большей, чем зазоры между вкладышами и шейками коленчатого вала [3].

Определив объем сжигаемого топлива, не наносящего ущерб двигателю, его значение можно выводить на щиток приборов в кабине водителя как сигнал о необходимости замены масла, что возможно сделать при своевременном уровне развития электроники.

Анализируя данные табл. 1, можно отметить, что при классификации условий эксплуатации немецкая фирма MAN примерно руководствуется тем же принципом, что было рассмотрено выше. Так, щадящие условия эксплуатации характеризуются эксплуатационным расходом топлива 23 л/100 км (замену масла на двигателе рекомендуется проводить при пробеге 60000 км). Следовательно, замена масла производится при объеме сожженного топлива $23 \cdot 60000 \cdot 10^{-2} = 13800$ л. Аналогичная картина при средних условиях эксплуатации $33 \cdot 42000 \cdot 10^{-2} = 13860$ л, т.е. объем топлива тот же самый, что и для «щадящих» условий эксплуатации. Верхний эксплуатационного расхода топлива для тяжелых условий эксплуатации не указан, потому определить предельное значение объема сжигаемого топлива невозможно.

Если бы замена масла на автомобилях MAN проводилась для «щадящих» и средних условий эксплуатации по объему сжигаемого топлива, то при фактических эксплуатационных расходах топлива менее 23 и

33 л/100 км пробега автомобилей были бы больше указанных в табл. 1. Это позволило бы предприятиям, эксплуатирующим автомобили MAN, снизить расходы на моторное масло.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MAN Workshop Infosystem (MANWIS) Руководство по техническому обслуживанию и эксплуатационным материалам. 2015.
2. Руководство по эксплуатации двигателей ЯМЗ-536 и их модификаций (руководство по эксплуатации 536.3902150 РЭ). Ярославль: ОАО «Автодизель», 2013. 240 с.
3. *Антропов Б.С.* Диагностирование автомобилей / Б.С. Антропов, Ю.З. Звонкин, А.А. Крайнов. Ярославль: ЯГТУ, 2010. 228 с.

РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОБЛЕГЧЕНИЯ ЕЖЕДНЕВНОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ АВТОМОБИЛЯ

М.А. Шишкин, И.С. Басалов

Научный руководитель – И.С. Басалов, старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

В данной статье приведены основные операции ежедневного обслуживания автомобиля. Также предложена система, которая автоматизирует наиболее трудоемкие операции ежедневного обслуживания. Приведена ее схема и описан принцип работы.

***Ключевые слова:** автомобиль, ежедневное обслуживание, контроль параметров, система помощи.*

DEVELOPMENT OF THE AUTOMATED SYSTEM FOR FACILITATION OF THE DAILY MAINTENANCE OF THE VEHICLE

M.A. Shishkin, I.S. Basalov

Scientific Supervisor – I.S. Basalov, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

This article describes the basic operations of daily car maintenance. There is also a system that automates the most time-consuming daily maintenance operations. Its scheme is described and the working principle is described.

***Keywords:** car, daily maintenance, parameter monitoring, assistance system.*

Для предупреждения и устранения возможных проблем выполняют ежедневное обслуживание (ЕО) автомобиля. Согласно [1] задачами ЕО является контроль, направленный на обеспечение безопасности движения, а также помывочные операции и операции заправки (долива) технических жидкостей.

Если обобщить рекомендации нормативных документов и требования производителей автомобилей, ЕО включает следующие контрольные операции:

- проверка действия приборов освещения и световой сигнализации, звукового сигнала, стеклоочистителей, омывателей ветрового стекла и фар, системы отопления и обогрева стекол (в холодное время года), системы вентиляции;

- проверка внешним осмотром состояния гидроусилителя рулевого управления, проверка люфта рулевого колеса, состояния ограничителей максимальных углов поворота управляемых колес;

- проверка осмотром герметичность гидроусилителя рулевого управления, привода тормозов и механизма выключения сцепления, систем питания, смазки и охлаждения, гидросистемы механизма подъема платформы автомобиля-самосвала, проверка состояния и натяжения приводных ремней;

- проверка работы агрегатов, узлов, систем, спидометра, таксометра и других контрольно-измерительных приборов автомобиля на ходу.

Необходимость проведения ежедневного обслуживания устанавливают все производители автомобилей. Некоторые производители даже отдельно отмечают [2], что в случае, если причиной поломки является невыполнение ЕО, дилер имеет право отказать водителю в ремонте автомобиля по гарантии. Следовательно, владелец будет производить ремонт за свои средства.

Кроме того, возникшая неисправность может привести к ДТП. Например, вовремя незамеченная утечка тормозной жидкости приводит к отказу тормозной системы, а следовательно, остановить автомобиль будет нелегко. Поэтому проведение ЕО способствует снижению риска возникновения ДТП.

Мы задались вопросом: «Как же современные водители относятся к проведению ЕО?» Для получения ответа на этот вопрос, был проведен опрос, в котором приняли участие 122 человека. На рис. 1 показаны основные ответы на вопросы.



Рис. 1. Некоторые результаты опросника

Определено, что большинство водителей пренебрегают проведением ЕО по различным причинам. Это могут быть: забывчивость, нехватка времени, незнание устройства автомобиля и т.д. Большинство число водителей хотят видеть на автомобилях систему, которая автоматизирует операции ЕО, она и является предметом разработки.

На некоторых автомобилях присутствуют те или иные системы контроля ЕО, но их наличие и функционал даже на разных моделях одной марки сильно отличается. Поэтому представляется целесообразным сделать систему модульного типа, систему-трансформер. Устанавливаться будут только те элементы, которые необходимы на конкретном автомобиле.

Схема предлагаемой системы представлена на рис. 2.

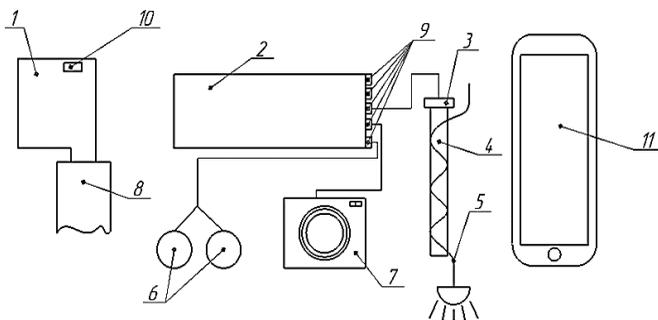


Рис. 2. Схема автоматизированной системы для облегчения ЕО

Система помощи в ежедневное обслуживание автомобиля содержит основной блок 1, обрабатывающий блок 2, соединенный с системой контроля целостности ламп, представляющей собой набор датчиков холла 3 с сердечниками 4, на который намотан питающий провод 5 ламп, датчиками уровня эксплуатационных жидкостей 6, видеокameraми 7 с белой и ультрафиолетовой подсветкой. Основной блок 1 выполнен с возможностью крепления к розетке или прикуривателю 8 для подключения к бортовой сети. Обрабатывающий блок 2 снабжен разъемами 9 подключения дополнительных датчиков. Датчики уровня эксплуатационных жидкостей 6 размещены с возможностью перемещения по высоте относительно емкостей, в которых осуществляется замер. Для настройки чувствительности датчиков уровня эксплуатационных жидкостей 6 основной блок 1 сообщается через радиопередатчик 10 с мобильным устройством 11. Связь между основным и обрабатывающими блоками осуществляется при помощи радиосигнала.

Применение предлагаемой системы позволит снизить нагрузку на водителя и уберечь от ДТП или повышенных затрат на содержание автомобиля по причине его отказа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Положение о техническом обслуживании и ремонте подвижного состава автомобильного транспорта. М.: Транспорт 1986.
2. Автомобили KIA. Сервисная книжка. ООО «КИА Моторс РУС», 2016. 36 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОЧЕГО ПРОЦЕССА РОТОРНЫХ МАШИН ДЛЯ РАСЧИСТКИ ТЕРРИТОРИЙ

Р.А. Виноградов, Е.А. Шохичев, Д.В. Фурманов

Научный руководитель – Д.В. Фурманов, канд. техн. наук

Ярославский государственный технический университет

Приведена классификация рабочего оборудования роторных кусторезов, выявлена проблемы проектирования и обоснования параметров роторных кусторезов и предложено решение по методике экспериментальной оценки основных характеристик роторных кусторезов.

Ключевые слова: мульчер, рабочее оборудование, процесс резания.

EXPERIMENTAL RESEARCH OF ROTARY MACHINE WORKING PROCESS FOR CLEANING TERRITORY

R.A. Vinogradov, E.A. Shohichev, D.V. Furmanov

Scientific Supervisor – D.V. Furmanov, Candidate of Technical Sciences

Yaroslavl State Technical University

Classification of working equipment of rotor brush cutters is given, problems of design and justification of parameters of rotor brush cutters are identified and a solution is proposed by the method of experimental evaluation of the main characteristics of rotor brush cutters.

Keywords: mulcher, working equipment, cutting process.

Роторные кусторезы для расчистки территорий от кустарниковой растительности и деревьев (мульчеры) находят широкое применение на строительных площадках, в сферах строительства автомобильных и железных дорог, трубопроводов, линий электропередач, сельском хозяйстве. Это связано с запретом на сжигание сорной древесины и требованиями надзорных органов, связанных с безопасностью.

Мульчеры представляют собой навесное или самоходное оборудование, применяемое с целью измельчения древесины, пней и кустарни-

ков. Номенклатура этого рабочего оборудования уже достаточно широка: выделяют следующие виды мульчеров:

1) от вала отбора мощности трактора (ВОМ);
2) от гидравлической системы носителя (трактора, экскаватора, погрузчика);

3) на собственном шасси.

Классификация мульчеров по типу рабочего оборудования может включать:

- дисковые (режущий элемент – дисковая фреза);
- роторные (режущий элемент – вращающийся ротор).

К основным рабочим характеристикам этого оборудования можно отнести ширину обработки – это ширина полосы, которую ротор может очищать за один проход, а также диаметр ротора – это характеристика, определяющая глубину и высоту обработки. Как уже было отмечено, мульчер – навесное оборудование и по способу крепления не отличается, например, от гидромолота или вибротрамбовки: в конструкции предусмотрены проушины, которые с помощью пальцев крепятся к стреле экскаватора или погрузчика.

Однако точной методики расчета мульчеров не существует и в настоящее время не представляется возможным обосновать его параметры, подкрепив их соответствующими расчетами. Говоря более конкретно, мощность двигателя, диаметр ротора и скорость его вращения, тип и конструкция зуба, а также прочностные характеристики зуба и элементов ротора в целом – это параметры, по выбору которых могут возникать спорные мнения и в настоящее время выбираются исходя из опыта проектирования и эксплуатации, а также методом «слепого» копирования с аналогичных машин данной группы.

Практика создания новых машин показывает, что наиболее эффективными являются методы исследования рабочих процессов, опирающиеся на результаты экспериментальных исследований [1-4]. При этом, оценка эффективности уже созданных машин и оборудования может быть построена на подходах, предложенных в работе [5].

Учитывая сказанное выше, исследование рабочего процесса, может быть построено на изучении работы единичного резца при совершении рабочего хода. С этой целью, в рамках выполнения научно-исследовательской работы, сконструирован маятниковый стенд (рис. 1). Установка представляет собой две параллельные металлические стойки неподвижно закрепленные, ось, закрепленная через подшипники и свободно вращающаяся, перекладину для придания конструкции дополнительной устойчивости и маятника, на который непосредственно устанавливается исследуемый режущий элемент, индикатор угла начального положения с возможностью фиксации последующих отклонений.



a



б



в



г



д

Рис. 1. Конструкция стенда:

a – общий вид; *б* – акселерометр, установленный на ударную часть стенда; *в* – лазерный датчик перемещений; *г* – зуб мульчера с двумя твердосплавными пластинами, установленный на ударную часть стенда; *д* – тарельчатый зуб мульчера, установленный на ударную часть стенда.

Принцип работы оборудования следующий: маятник с помощью кран-балки отклоняется до перпендикулярного положения относительно стоек и, при помощи специального грузозахватного устройства, осуществляется сброс маятника с требуемой массой ударной части и, установленным на ней, режущим элементом. В ходе движения режущий элемент режет материал с заданной толщиной срезаемой стружки. Индикатор отклонения угла отражает оставшуюся после разрушения энергию, и, по разнице начальной и конечной энергии определяется работа сил резания. Кроме того, в ходе эксперимента используются датчики перемещения и акселерометр, что позволяет посчитать силу удара, и уточнить скоростные характеристики режущего элемента. Показатели с датчиков считываются и обрабатываются с помощью персонального компьютера, блока

преобразователя аналоговых сигналов в цифровые и специализированного программного обеспечения ZETLAB.

Успешное использование такого стенда для решения задач проектирования оборудования, предназначенное для фрезерования торфа, позволяет применять его и для задач проектирования кусторезов.

Таким образом, учитывая перечень установленной аппаратуры и опыт использования стенда для решения других задач, возможно получить необходимую и достаточную информацию, после обработки которой могут быть составлены методические рекомендации к проектированию новых, более эффективных роторных кусторезов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машины для земляных работ: Учебное пособие для вузов / А.Н. Зеленин [и др.]. М.: Машиностроение, 1975.
2. Желукевич Р.Б. Экспериментальные исследования резания мерзлых грунтов дисковым инструментом / Р.Б. Желукевич, Ю.Н. Безбородов, Ю.Ф. Кайзер, В.А. Ганжа // Механики XXI века: материалы VIII Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием. Братск, 2009. С. 44–46.
3. Еремин В.Г. Результаты исследования деформационно-прочностных свойств асфальтобетона методом вдавливания сферического штампа / В.Г. Еремин, А.В. Еремин, В.П. Волокитин // Науч. вестн. Воронеж. гос. архит.-строит. ун-та. Сер. Дорожно-трансп. стр.-во. 2003. № 1.
4. Фурманов Д.В. Разработка асфальтобетона дисковым свободновращающимся инструментом / Д.В. Фурманов, Е.В. Курилов // Механизация строительства. 2014. №8. С. 4–7.
5. Кустарев Г.В. Оценка эффективности дорожных машин как инструмент технического аудита / Г.В. Кустарев, К.П. Мандровский, Я.И. Тюрин // Механизация строительства. 2016. Т.77, № 5. С. 18-23.

ПРОБЛЕМЫ ОБОСНОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВИБРАЦИОННЫХ КАТКОВ ПРИ УПЛОТНЕНИИ ГРУНТА

Т.А. Денисова, В.А. Зюзин, И.С. Тюремнов

Научный руководитель – И.С. Тюремнов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В статье приведен обзор и анализ рекомендаций производителей вибрационных катков по назначению толщины уплотняемого слоя и требуемого числа проходов при уплотнении грунта.

Ключевые слова: каток вибрационный, режим работы, грунт, уплотнение, рекомендации производителей, коэффициент уплотнения, число проходов.

PROBLEMS OF SUBSTANTIATION OF THE TECHNOLOGICAL POSSIBILITIES OF VIBRATION UNITS IN THE GROUND SEALING

T.A. Denisova, V.A. Zyuzin, I.S. Tyuremnov

Scientific Supervisor – I.S. Tyuremnov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The article gives an overview and analysis of the recommendations of manufacturers of vibrating rollers for the purpose of thickness of the compacted layer and required number of passes for compaction of soil.

Keywords: vibrating roller, operation mode, soil, compaction, manufacturers' recommendations, compaction factor, number of passes.

В настоящее время в связи с ростом интенсивности движения и нагрузок на ось транспортных средств повышаются требования к качеству уплотнения грунтовых оснований и слоев дорожных одежд. Вибрационные катки получили широкое распространение при выполнении данных видов работ.

К сожалению, широкая номенклатура катков отечественных и зарубежных производителей, многообразие технологических условий производства работ, недостаточная изученность свойства уплотняемых материалов и отсутствие у производителей единого мнения о требуемых ха-

ра характеристиках катков приводят к возникновению проблем выбора эффективного средства механизации уплотнения в конкретных условия и назначения режимов его работы. Это может быть проиллюстрировано на примере рекомендаций производителей вибрационных катков [1].

Так российский производитель вибрационных катков - Рыбинское ОАО «Раскат» приводит таблицу по применению катков серии RV, в которой показаны возможности вибрационных катков при уплотнении различных видов грунтов (рис. 1) [2].

Толщина слоя, м	Скальный грунт	Гравий, песок	Супесь	Суглинок высокой связности	Основа на связующем
0,1	–	–	–	RV-13DT	–
0,2	–	–	–	RV-15DT	RV-13DT
0,3	–	RV-11DT	RV-11DT	RV-17DT	RV-15DT
0,4	–	RV-13DT	RV-13DT	RV-19DT	RV-17DT
0,5	–	RV-15DT	RV-15DT	RV-21DT	RV-19DT
0,6	–	RV-17DT	RV-17DT	–	RV-21DT
0,7	–	RV-19DT	RV-19DT	–	–
0,8	–	RV-21DT	RV-21DT	–	–
0,9	RV-17DT	RV-21DT	RV-21DT	–	–
1,0	RV-19DT	–	–	–	–
1,1	RV-21DT	–	–	–	–
1,2	–	–	–	–	–
1,3	–	–	–	–	–
1,4	–	–	–	–	–
1,5	–	–	–	–	–
1,6	–	–	–	–	–

Рис. 1. Рекомендации ОАО «РАСКАТ» по толщине уплотняемого слоя различных грунтов для различных моделей грунтовых катков серии RV [2]

Как видно из представленной выше таблицы, производитель не приводит данные об исходном и достигаемом коэффициенте уплотнения, числе проходов, требуемом для достижения заданной плотности. Также производитель не приводит данные по скоростному режиму работы при уплотнении различных видов грунтов.

Компания DYNAPAC по-другому подошла к вопросу обоснования выбора модели катка, назначения режимов его работы и определения производительности. Данная компания вместе со своей продукцией предлагает программу COMBASE, которая разработана на основании обработки результатов большого объема полевых испытаний катков

DYNAPAC. Например, для катка DYNAPAC CA4000D, уплотняющего песчаный грунт, программа COMBASE предлагает данные по количеству проходов катка, необходимых для достижения заданной плотности (по стандартному или модифицированному методу Проктора) на разных глубинах (рис. 2 и 3), а также производительности уплотнения при различной скорости движения. При этом в зависимости от глубины требуемого уплотнения рекомендуется и режим работы вибровозбудителя (см.рис. 2).

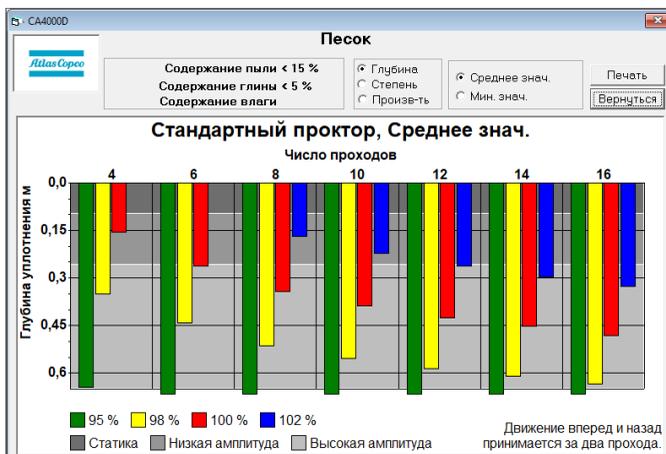


Рис. 2. Рекомендуемые режимы уплотнения песка катком DYNAPAC CA4000D (программа COMBASE, сводная диаграмма)

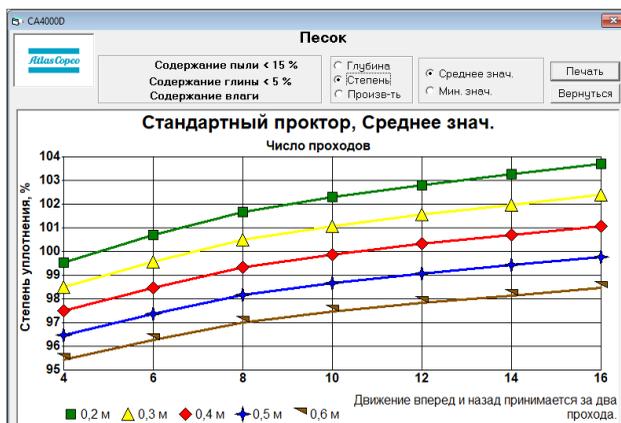


Рис. 3. Изменение плотности по проходам на различных глубинах при уплотнении песка катком DYNAPAC CA 302 D (программа COMBASE)

Достоинством данной программы являются достаточно широкий набор видов грунта. Однако данная программа предназначена только для катков фирмы DYNAPAC и не может быть применена к каткам других производителей.

Проведенный обзор показал, что не все производители катков могут дать подробные рекомендации по выбору уплотняющей техники и определению режимов ее работы и производительности в различных условиях производства работ. Таким образом, в настоящее время актуальна разработка методики расчета влияния характеристик вибрационных катков на эффективность уплотнения грунта в конкретных условиях. Данную методику целесообразно реализовать в виде программного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тюремнов И.С.* Обзор рекомендаций производителей по использованию вибрационных катков для уплотнения грунта / И.С. Тюремнов, А.А. Игнатъев, И.С. Филатов // Вестн. ТОГУ. 2014. №2(33). С. 28-32.
2. Грунтовые катки «РАСКАТ» [Электронный ресурс]: Каталог катков «РАСКАТ». Серия RV. Режим доступа: <http://oao-raskat.ru/wp-content/uploads/Gruntovue-RV.pdf> (Дата и время обращения: 25.12.2017 23:20).

УДК 625.084

МОДЕРНИЗАЦИЯ ВИБРАЦИОННОГО КАТКА

М.С. Иващенко, И.С. Тюремнов

Научный руководитель – И.С. Тюремнов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается проектирование и расчёт элементов вибрационного катка.

Ключевые слова: каток вибрационный, валец, вибрация, проектирование, расчёт.

MODERNIZATION OF THE VIBRATING ROLLER

M.S. Ivashchenko, I.S. Tyuremnov

Scientific Supervisor – I.S. Tyuremnov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The design and calculation of elements of the vibrating roller discusses.

Keywords: vibrating roller, roll, design, calculation.

При выполнении дорожно-строительных работ важную роль играет уплотнение грунта. От этой операции зависит прочность и устойчивость всей будущей дорожной конструкции. Обследования многих дорог, выполненные в свое время Ленфилиалом СоюздорНИИ [1], показали прямую зависимость состояния дороги от качества уплотнения земляного полотна. На участках с плотностью ниже нормы через некоторое время наблюдались деформации и даже разрушение покрытия, а ровность последнего прогрессивно ухудшалась с понижением плотности.

Для уплотнения грунтов в дорожном строительстве используются дорожные катки различного типа. Наибольшей перспективой развития в дорожном строительстве обладают самоходные вибрационные катки, благодаря высокой производительности и широкому спектру возможностей [2-4].

В вибрационных катках применяются различные типы вибровозбудителей.

Вибровозбудитель круговых колебаний является сравнительно простой конструкцией и может выполняться как с одним дебалансом, имеющим внутри себя подвижную массу (груз, дробь или жидкость), так и с двумя. В вибровозбудителях с одним дебалансом при фиксированной частоте колебаний двухступенчатое регулирование вынуждающей силы осуществляется изменением направления вращения дебалансов. В этом случае подвижная часть дебаланса занимает положение, соответствующее второму значению вынуждающего усилия. В вибровозбудителях с двумя дебалансами при фиксированной частоте колебаний регулирование вынуждающей силы осуществляется изменением угла разведения дебалансов (рис. 1). Вибровозбудители круговых колебаний используются в вибрационных катках Caterpillar, Dynapac, Volvo и на всех вибрационных катках отечественного производства.

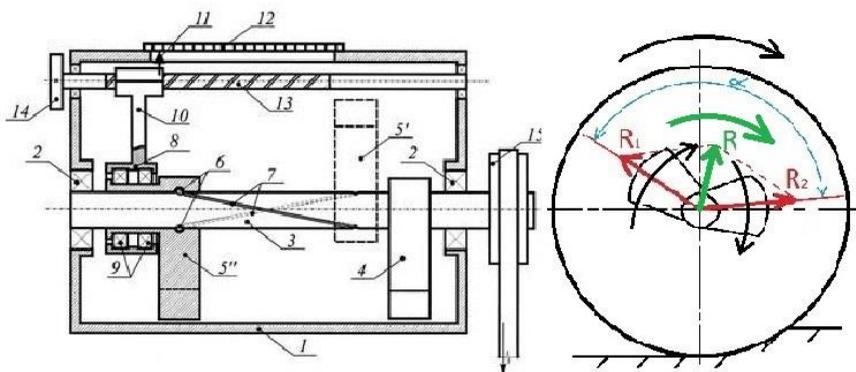


Рис. 1. Вибровозбудитель круговых колебаний [5]

Конструкция вибровозбудителя направленных колебаний представляет собой два дебаланса, установленных на одном или двух параллельно расположенных валах и вращающихся в противоположные стороны. За счет этого реализуются колебания, направленные вдоль оси. Изменение вертикальной составляющей колебаний осуществляется за счет разворота всего блока дебалансов на угол до 90 градусов (рис. 2).

Вибровозбудители направленных колебаний используются в вибрационных катках VOMAG.

Режим осцилляции применяют при уплотнении поверхности, где невозможно использовать уплотнение в ударном режиме, например на мостах или вблизи зданий. Из-за того что дебалансы вращаются в одинаковом направлении, возникают крутильные колебания вальца, улучшающие качество уплотнения. При осцилляции валец совершает крутильные колебания вокруг продольной оси за счет того, что дебалансы, установ-

ленные на двух параллельных валах, вращаются в одном направлении, но с разностью фаз 180 градусов (рис. 3). Вибровозбудители с осцилляцией используются в вибрационных катках BOMAG и HAMM.

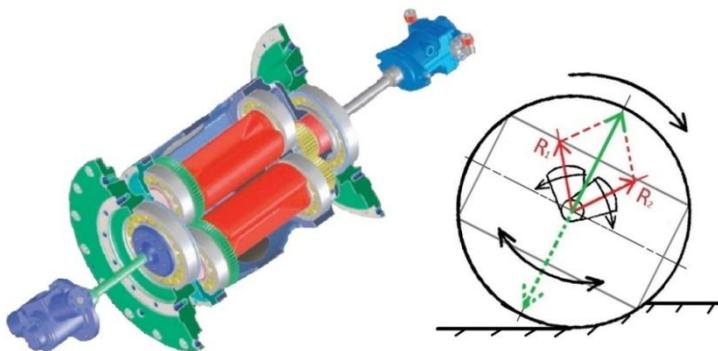


Рис. 2. Вибровозбудитель направленного действия компании BOMAG [6]

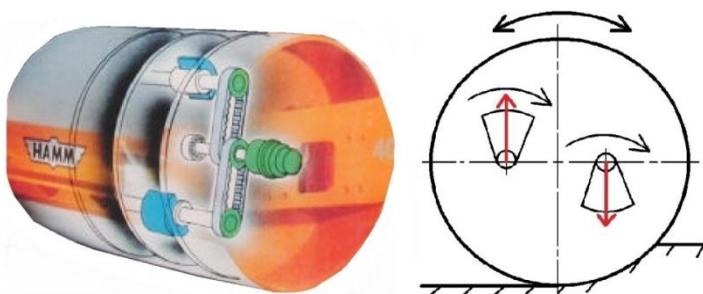


Рис. 3. Вибровозбудитель с осцилляцией компании HAMM [7]

Таким образом, самыми простыми и надёжными являются вибро-возбудители круговых колебаний. При этом для вибровозбудителей с одним дебалансом желательно согласовывать направление его движения с направлением движения вальца. Поэтому более перспективны конструкции вибровозбудителей круговых колебаний с двумя дебалансами, позволяющие за счет изменения угла разведения дебалансов бесступенчато регулировать вынуждающую силу при фиксированной частоте колебаний. При наличии на катке систем непрерывного контроля уплотнения, это позволяет реализовать так называемый «интеллектуальный» каток, позволяющий в реальном времени в автоматическом режиме управлять режимом уплотнения для обеспечения максимальной производительности и качества работ, защищать вибровозбудитель от работы в не-

желательных и опасных режимах колебаний [8-9]. Внедрение таких вибровозбудителей сдерживается сложностью в реализации механизма управления углом разведения дебалансов. Таким образом, задачей дальнейших исследований является разработка новых конструкций механизмов управления углом разведения дебалансов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Костельов М.П.* Опять о качестве и эффективности уплотнения различных грунтов современными виброкатками // Дорожная техника, 2008. С. 40-47.
2. *Тюремнов И.С.* «Интеллектуальные» катки – «интеллектуальное» уплотнение / И.С. Тюремнов, Е.К. Чабуткин, Р.Д. Окулов // Строительные и дорожные машины. 2008. № 8. С. 2-7.
3. *Тюремнов И.С.* Современное состояние и конструктивные особенности вибрационных катков // Мир дорог. 2009. №42 (сентябрь). С. 64-69.
4. *Савельев С.В.* Расширение возможностей эффективного уплотнения строительных материалов / С.В. Савельев, А.Г. Лашко // Вестн. Сибирской гос. автомобильно-дорожной акад. 2009. № 3 (13). С. 18-21.
5. *Черевко А.Н.* Об особенностях работы блока управляемых дебалансных вибровозбудителей // Техн. науки - от теории к практике: сб. ст. по материалам XXVII междунар. науч.-практ. конф. № 10(23). Ч. 1. Новосибирск: СибАК, 2013.
6. Официальный сайт компании BOMAG [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.bomag.com/ru/ru/new-machines.htm> (Дата обращения: 24.02.2018)
7. Thurner, H. F. and Å. Sandstrom, Continuous Compaction Control, CCC, European Workshop Compaction of Soils and Granular Materials, Presses Ponts et Chaussées, Paris, France, 2000. P. 237-246.
8. *Тюремнов И.С.* Реологическая модель взаимодействия вибровальца катка с уплотняемым грунтом / И.С. Тюремнов, И.С. Филатов, А.С. Морев // Мир дорог. 2012. № 59 (март). С. 86-88.
9. *Тюремнов И.С.* Обзор систем непрерывного контроля уплотнения грунта для вибрационных катков. Ч. 3. Особенности функционирования и «интеллектуальное уплотнение» // Вестн. ТОГУ. 2016. № 2(41). С. 115-122.

УДК 625.855.3

ПРОБЛЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОГОЛОВКОВ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ СВАЙ

Н.Н. Клочко, Д.В. Фурманов

Научный руководитель – Д.В. Фурманов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены основные способы удаления оголовков железобетонных свай. Приведен анализ достоинств и недостатков каждого из рассмотренных способов.

Ключевые слова: свайный фундамент, оголовок сваи, сваерезка.

THE PROBLEM OF IMPROVING THE EFFICIENCY OF THE EQUIPMENT TO REMOVE THE END WALLS OF THE REINFORCED CONCRETE PILES

N.N. Klochko, D.V. Furmanov

Scientific Supervisor – D.V. Furmanov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The main methods of removing the heads of reinforced concrete piles are considered. The analysis of advantages and disadvantages of each of the considered methods is given.

Keywords: pile Foundation, pile head, pile cutting.

Строительство свайных фундаментов для тяжелых зданий и сооружений – ответственный этап, высокая технологичность и срок, стоимость и качество выполнения которого – серьезная задача, которую приходится выполнять строителям в сложных, порой противоречивых условиях. И, если этапы монтажа забивных или буронабивных свай являются отработанными и выполняются стандартной группой машин, то операция удаления оставшихся оголовков, расположенных выше проектной отметки, не реализована единым методом и выполняется до сих пор по различным, порой очень трудозатратным технологиям. Это, в совокупности,

приводит к повышению издержек на производство строительных работ, срыву сроков, нарушению технологии и снижению показателей качества будущего фундамента. Не говоря уже о нарушениях в области техники безопасности при производстве работ.

Рассмотрим кратко основные способы удаления оголовков железобетонных свай. Первый по популярности способ – удаление отбойными молотками с использованием бригады строителей. Этот способ является достаточно простым и понятным, однако достоинства у него на этом заканчиваются. Недостатки связаны с технологией выполнения работ. Достаточно сложно и порой, невозможно отбойным молотком раздробить весь оголовок. Поэтому дробление производится только в нижней части с освобождением несущих арматурных стержней. После этого происходит спиливание абразивным инструментом этих стержней. Не говоря уже о том, что арматурные стержни сваи не должны удаляться, а связываются с арматурой ростверка, этот способ является, мягко говоря, небезопасным. Так как оголовок имеет определенную массу, он может вызвать заклинивание диска режущей машины с непредсказуемыми для строителя последствиями. Кроме того, если оголовок имеет достаточно большую высоту, при отпиливании, ввиду особенностей деформирования стержней арматуры, он падает, по винтовой траектории вокруг оси сваи, что совершенно небезопасно для персонала.

Иногда дроблению подвергаются только участки вокруг арматурных стержней с сопутствующим срезом последних. Дальнейший слом оголовка осуществляется, например, ковшом экскаватора. Этот способ более безопасный, однако, существует вероятность разрушения рабочей части сваи. Кроме того, арматурные стержни так же не удастся сохранить.

В разное время проблеме срубки оголовков железобетонных свай уделялось особое внимание. Патентный анализ выявил более трехсот патентов на изобретение и полезную модель во всем мире. Следует, однако, отметить, что новизна в этой области касалась, в основном, конструктивной реализации оборудования. Вопросами обоснования нагрузок на рабочие элементы оборудования и методики расчета параметров оборудования уделялось меньше внимания.

Таким образом, в устоявшейся практике успешно используются три типа оборудования, схемы которых изображены на рис. 1. Работа оборудования целесообразно при агрегатировании с одноковшовым гидравлическим экскаватором, массой более 7 тонн. Разрушение бетона осуществляется от мощных гидроцилиндров, работа которых обеспечена гидроприводом базовой машины. Остальные машины не нашли широкого применения, несмотря на то что многие из них были доведены до стадии опытных образцов.

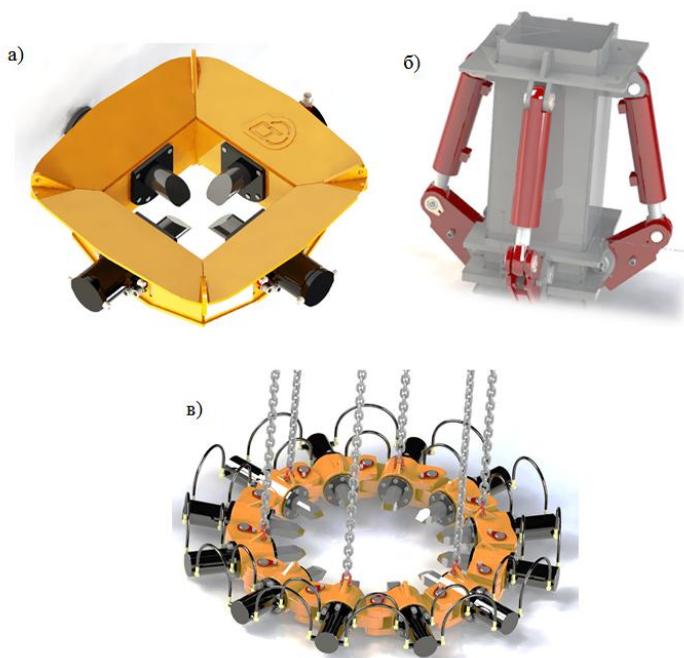


Рис. 1. Наиболее часто встречающиеся модели оборудования для срезки оголовков железобетонных свай:
a – оборудование для срезания квадратных свай квадратного сечения обычной конструкции; *б* – то же, усиленной конструкции с возможностью подрезания сваи по уровню грунта; *в* – оборудование для срезания оголовков свай круглого сечения

Первый тип – оборудование для срезки оголовков свай квадратного сечения (рис. 1, *a*). Состоит из замкнутой рамы с четырьмя гидроцилиндрами. Штоки гидроцилиндров жестко соединены с зубьями, которые разрушают бетон, размещенный между стержнями свай. Данный тип оборудования получил широкое распространение благодаря простоте и относительно невысокой стоимости. Среди недостатков наиболее серьезным является неполное срезание сваи ввиду размещения режущей кромки зуба на некоторой высоте, относительно основания рамы.

Преодоление этого недостатка стало возможным благодаря появлению оборудования, показанного на рис. 1, *б*. Оборудование состоит из замкнутой рамы с установленными шарнирно не ней четырьмя гидроцилиндрами. Режущий элемент установлен на специальных рычагах, которые подворачиваются за счет штоков указанных выше гидроцилиндров. Благодаря такой компоновке удалось добиться существенного снижения

уровня среза оголовка, что стало причиной популярности такого оборудования.

Главный недостаток такого оборудования – более сложная конструкция. Высокая металлоемкость и переменное усилие на штоках гидроцилиндров при повороте рычагов привели к тому, что требуются более высокие расходы рабочей жидкости и более высокая грузоподъемность экскаватора. А цена оборудования и эксплуатации комплекса в целом явились существенным аргументом при выборе оборудования строительной организации.

Для срезки свай круглого сечения используются секционные сваерезки, собирающиеся в цепь до необходимого диаметра сваи. Они агрегируются с мощными гидравлическими экскаваторами в связи с большой собственной массой и большой массой срезаемого оголовка.

Вместе с тем, практически у всех производителей не сложилось единого мнения на следующие вопросы: какое требуется усилие на зубе, какая форма и какие размеры зубьев наиболее целесообразно использовать, какой способ удаления оголовка приводит к наименьшим дефектам рабочей части сваи. Все указанные вопросы остаются открытыми на текущий момент и могут быть решены только путем выполнения предпроектных или даже научных исследований. Перед исследователем стоят задачи разработки математической модели, анализа результатов ее решения, составления методики расчета параметров оборудования для удаления оголовков свай и экспериментальной проверки полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машины для земляных работ: Учебное пособие для вузов / А.Н. Зеленин [и др.]. М.: Машиностроение, 1975.
2. Экспериментальные исследования резания мерзлых грунтов дисковым инструментом / Р.Б. Желукевич, Ю.Н. Безбородов, Ю.Ф. Кайзер, В.А. Ганжа // Механика XXI века: материалы VIII Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием. Братск, 2009. С. 44–46.
3. *Еремин В.Г.* Результаты исследования деформационно-прочностных свойств асфальтобетона методом вдавливания сферического штампа / В.Г. Еремин, А.В. Еремин, В.П. Волокитин // Науч. вестник Воронеж, гос. архит.-строит. ун-та. Сер. Дорожно-трансп. стр.-во. 2003. № 1.
4. *Фурманов Д.В.* Разработка асфальтобетона дисковым свободновращающимся инструментом / Д.В. Фурманов, Е.В. Курилов // Механизация строительства. 2014. №8. С. 4–7.
5. *Кустарев Г.В.* Оценка эффективности дорожных машин как инструмент технического аудита / Г.В. Кустарев, К.П. Мандровский, Я.И. Тюрин // Механизация строительства. 2016. Т.77, № 5. С. 18-23.

ТАРИРОВАНИЕ И РАБОТА С ДАТЧИКАМИ ДАВЛЕНИЯ

Г.В. Сидоренко, И.С. Тюремнов

Научный руководитель – И.С. Тюремнов, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются экспериментальные исследования для получения достоверных данных зависимости напряжения грунта от числа проходов вибрационного катка и оценки качества уплотнения при помощи датчиков давления.

Ключевые слова: калибровка, тарирование, месдоза, напряжения.

CALIBRATION AND OPERATION WITH PRESSURE SENSORS

G.V. Sidorenko, I.S. Tyuremnov

Scientific Supervisor – I.S. Tyuremnov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Experimental studies are considered to obtain reliable data on the dependence of the soil stress on the number of passes of a vibrating roller and to evaluate the quality of compaction using pressure transducers.

Keywords: calibration, taring, mesdose, tension.

Для уточнения расчёта и проектирования фундаментов зданий, имеющих небольшую жесткость, следует учитывать эпюры контактных давлений на основании существующей математической модели. Производители не дают исчерпывающую информацию о применении конкретных характеристик катка и соответствующих характеристик датчиков давления. Поэтому перед испытателями стоит задача определения выбора обоснованных характеристик катка, оптимального числа проходов и работы катка на различных глубинах грунта. Изменение плотности грунта будет изменять напряжения на всем протяжении участка движения катка. Отмечается что повышенная чувствительность мембранных месдоз в условиях всестороннего давления, оказывается следствием чувствительности этих месдоз к боковому давлению среды. Поскольку соотношение между напряжениями, действующими в среде в ортогональных плоскостях, может быть различным и изменяться в процессе нагружения, месдозы, чувствительные к боковому давлению будут давать искаженное пред-

ставление о действующих в среде процессах. Процесс тарировки датчиков это операция, основанная на корректировке данных.

Тарировка месдоз происходит в два этапа:

- тарирование в жидкостной среде
- тарирование в грунте

Существенное различие работы датчика давления в среде, обладающей трением и сцеплением, по сравнению с жидкостью или газом требует двойного тарирования для определения и нормирования погрешностей измерения давлений – гидростатического (или пневмостатического) и тарирования в среде. При гидростатическом тарировании осуществляют привязку месдозы к общепринятой мере давления, определяют работоспособность всей измерительной системы от месдозы до регистратора и находят зависимость между показаниями тарируемого прибора и величиной приложенного давления во всем диапазоне измеряемых давлений. Тарирование месдоз в среде выявляет особенности их поведения в условиях, близких к условиям их действительной работы. По результатам тарирования в среде можно определить, насколько полно месдозы соответствуют предъявленным к ним специальным требованиям.

Однако различие механических свойств, среды и прибора, а также конструктивные несовершенства прибора вносят существенное отличие в результаты тарирования в среде по сравнению с гидростатическим тарированием. Результаты гидростатического тарирования и тарирования в среде однозначно связаны между собой, и с помощью поправочного коэффициента может быть осуществлен переход от характеристик месдозы.

Тарирование месдозы в жидкости выполняется для проверки: работоспособности прибора, отклика на приложенное давление и возврата в исходное состояние после приложенного давления. Тарирование месдозы в грунте выполняется для проверки: гистерезисного поведения датчика при нагружении и разгрузке, изменение тарировочного коэффициента, состоянием грунта и хронологии напряжений.

Напряжения в грунте измерялись месдозами с гидропреобразователями Geokon 3500-2X-1MPa (датчиками тира EPC Earth Pressure Cell, в зарубежной терминологии), производства компании Geokon (США). Диаметр месдоз (100 мм) и толщина (10 мм) обеспечивают минимальные искажения напряженно-деформированного состояния грунта в процессе измерения напряжений. Технические характеристики месдоз Geokon 3500-2X-1MPa приведены в табл. 1.

Настройка датчиков давления:

5 В – 1 МПа;

1 В – 0, 2 МПа;

1 мВ – 0,0002 МПа.

Настройка датчика динамометра:

10 T = 100 кН – 10 В;

1В = 1Т – 10 кН;

1 кН – 0, 1В.

Таблица 1. Технические характеристики датчиков напряжений в грунте (грунтовых месдоз) Geokon 3500-2X-1MPa

Параметр	Значение
Диапазон измерения, МПа	1
Выходной сигнал, В	0...5
Линейность, %	0,06
Напряжение питания, В	От 1,5 до 35
Точность, %	0,25
Чувствительность питающего напряжения, %	0,2

Перед испытаниями месдозы градуируют в ёмкости (обычно – в баке, котором создается контролируемое распределенное давление воды или воздуха в грунте). Для каждой месдозы строят градуировочный график, который должен быть прямолинеен при создании и снятии нагрузки и не иметь петель (рис. 1) [2]. Погрешность измерений не должна превышать 5-10%. При градуировке месдоз на грунте он должен быть того же состава и той же начальной плотности, что и принятый в опытах.

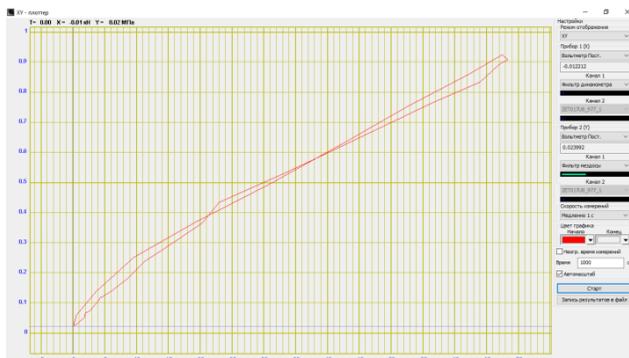


Рис. 1. График зависимости напряжения от нагрузки датчика давления (месдозы) [2]

Датчик давления (месдоза) состоит из упругого элемента, помещенного между двумя массивными деталями, а именно из подушки давления и измерительного элемента, соединенных между собой стальной трубкой. Подушка давления представляет собой две стальные пластины, сваренные друг с другом по периметру. Свободное пространство между

ними вакуумно заполняется маслом. Давление масла через соединительную трубку передается на измерительный элемент и таким образом датчик образует закрытую гидравлическую систему. Месдозы являются резистором, в зависимости от приложенного давления ток через датчик меняется. Тензометрические датчики на упругом элементе соединяются в мостовую схему. При измерении сопротивления датчиков возникает ток разбаланса, пропорциональный упругой деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Тарирование и работа с датчиками давления: Отчет по учебной практике / Ярославский государственный технический университет (ЯГТУ). Ярославль, 2017. 27 с.
2. Исследование технологических возможностей вибрационного катка дм-614 и характеристик колебаний его элементов в процессе уплотнения дорожно-строительных материалов: отчет о НИР / Ярослав. гос. техн. ун-т (ЯГТУ). Ярославль, 2017. 130 с. ЯГТУ 23.04.02.
3. Тензометрические приборы для исследования строительных конструкций: сб. ст. / Центральный науч.-исслед. ин-т строительных конструкций им. В.А. Кучеренко (ЦНИИСК им. В.А. Кучеренко). М.: Стройиздат, 1971. 165 с.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ ШАХТНОГО ПОДЪЁМНИКА

Д.С. Сучков, А.Ю. Прусов

Научный руководитель – А.Ю. Прусов, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается конструкция и принцип работы шахтного подъемника. Приведена методика проведения испытания подъемника.

Ключевые слова: шахтный подъемник, эксплуатация, технический контроль, подъемник, статические испытания, динамические испытания.

METHOD OF TESTING LIFTING

D.S. Suchkov, A.Y. Prusov

Scientific Supervisor – A.Y. Prusov, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The design and operation principle of the mine hoist is considered. The technique of testing the hoist is given.

Keywords: mine hoist, operation, technical control, hoist, static tests, dynamic tests.

В настоящее время все большую популярность находят подъемники шахтного типа, устанавливаемые в торговых центрах, складских и произведенных помещениях для подъема и перемещения разных грузов.

Конструкция и принцип действия подъемника: Грузовой подъемник (рис. 1) представляет собой металлическую самонесущую конструкцию прямоугольного сечения называемой шахтой. Внутри шахты по направляющим с помощью башмаков перемещается грузовая клеть. В движение клеть приводится электрическим приводом. Для предотвращения падения клетки при случайном обрыве троса, клеть подъемника оснащается специальным ловителем. Расположение привода может быть верхним, нижним или боковым, в некоторых случаях электропривод может размещаться вне шахты. Каркас шахты подъемника может быть обшит различ-

ными материалами. Подъёмник управляется специальными пультами управления, которые находятся снаружи шахты на каждом уровне, с соблюдением всех необходимых требований по безопасности.

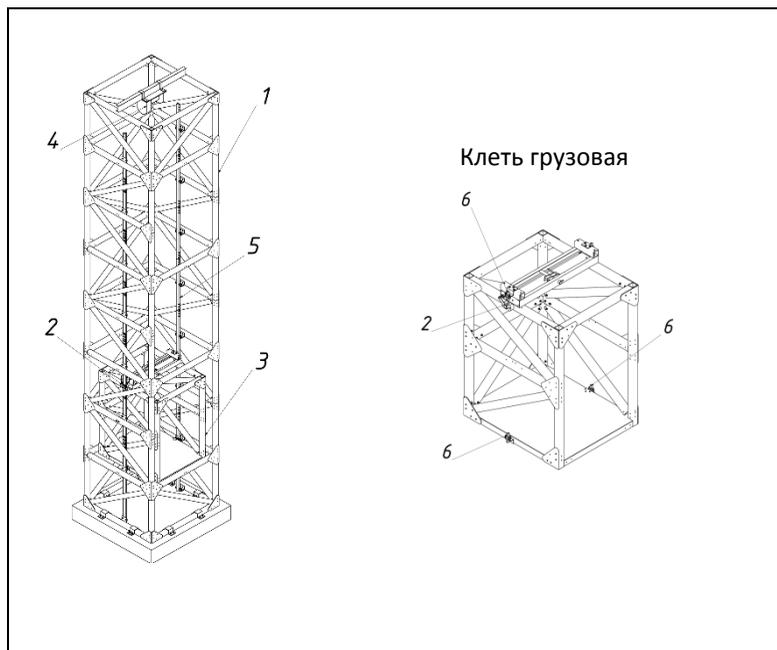


Рис. 1. Подъёмник шахтный:

1 - металлический каркас шахты; 2 – ловитель клетки; 3 – клеть грузовая;
4 – электрический привод; 5 – тавровые направляющие; 6 – башмак

Во время эксплуатации необходимо обеспечить безопасную работу подъёмных механизмов. Одним из способов проверки работоспособного состояния являются испытания. При проведении испытаний подъёмника осуществляется следующие процедуры:

- испытания без нагрузки;
- статические испытания;
- динамические испытания.

Во время испытаний необходимо руководствоваться указаниями изготовителя, изложенными в руководстве по эксплуатации подъёмника.

Испытания подъёмника без нагрузки или с неполным грузом (от 25 до 30% номинальной грузоподъёмности) проводятся для проверки всех механизмов, а также устройств и приборов безопасности.

Качество работы механизмов проверяется поочередным их включением. При этом обращают внимание на плавность включения, отсутст-

вие зазоров в соединительных муфтах, правильность регулировки тормозов и их надежная работа, жесткость креплений механизмов на основаниях (рамах, платформах и т.д.), отсутствие искрений в электродвигателях и генераторах.

При проверке механизма подъема осуществляется трехразовый подъем и опускание клетки на полную высоту подъема до срабатывания ограничителей высоты подъема.

При проверке устройств и приборов безопасности контролируется соответствие установленных на подъемнике устройств требованиям руководства по эксплуатации и паспорта подъемника, состояние составных частей, состояние проводов, соединяющих эти составные части с системой электрооборудования подъемника.

Проверка ограничителя высоты подъема клетки осуществляется ее подъемом без груза в крайнее верхнее положение. Остановка в конечной точке должно осуществляться выключателем. В этой точке измеряется расстояние между клетью и упором подъемника. Зазор должен быть не менее 200 мм, а для талей - 50 мм. Измерения проводятся линейкой (рулеткой).

Проверка ограничителя глубины опускания клетки ниже уровня рабочей площадки осуществляется опусканием клетки в крайнее нижнее положение. Остановка в конечной точке должно осуществляться выключателем. В этой точке измеряется расстояние между клетью и поверхностью рабочей площадки. Это расстояние должно соответствовать данным паспорта подъемника. Измерения проводятся рулеткой.

Статические испытания подъемника проводят с целью проверки прочности подъемника и его составных частей, в том числе тормозов. При проведении статического испытания ограничитель грузоподъемности должен быть отключен. Статические испытания подъемника проводят нагрузкой, равной $1,25 P$. Для талей P - грузоподъемность нетто m_{NL} , составляющими которой есть масса полезного груза m_{PL} , а также масса клетки m_{NA} .

Скорость подъема испытательного груза должна быть минимальной, которую позволяет механизм подъема подъемника. Испытание проводится в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации. При отсутствии в руководстве по эксплуатации таких сведений, порядок проведения испытания подъемника такой:

– испытательный груз поднимается на высоту 200-300 мм с выдержкой в таком положении в течение 10 мин. Разрешается захватывать часть испытательного груза, масса которого должна быть не менее грузоподъемности подъемника, поднимать его на высоту 200-300 мм, а затем доводить нагрузку до необходимой путем добавления остальных испытательного груза с выдержкой в таком положении в течение 10 мин;

– после опускания груза проверяется отсутствие остаточной деформации металлоконструкции.

Динамические испытания подъемника проводят с целью проверки действия подъемника и их тормозов.

Эти испытания проводят нагрузкой, равной $1,1 P$. Значение P .

При динамическом испытании проводятся многократные (не менее трех раз) пуска механизма (подъем и опускание груза, в полном диапазоне движения (в обоих направлениях), пуски из промежуточных положений, а также осуществляется проверка работы механизмов подъемника в случае совмещения операций. Порядок проведения динамического испытания должен соответствовать требованиям руководства по эксплуатации подъемника. Движения механизмов должны осуществляться на номинальных скоростях, если иное не указано в руководстве по эксплуатации подъемника.

При динамических испытаниях наблюдают за состоянием узлов и механизмов подъемника.

Считается, что подъемник выдержал испытания, если будет установлено, что все механизмы подъемника выполняют свои функции, и если не было обнаружено повреждений механизмов или элементов конструкций, а также не произошло ослабления или повреждения соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технический регламент Таможенного союза ТР. ТС 010/2011 “О безопасности машин и оборудования”. Введ. 18.10.11 №823. 48 с.
2. Безопасность лифтов: учебное пособие / Ю.А. Богатов, А.В. Коромыслов, М.В. Рыков, О.Н. Куликова, А.Ю. Прусов; М-Берлин: Директ-Медия, 2018. 313 с.
3. DIN EN 292-1-1991. Безопасность машин и механизмов. Основные положения и общие принципы конструирования. Часть 1. Основная терминология, методология. Введ 01.11.1991. – 25 с

УДК 69.002.5

**ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК
ВИБРАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ГОСТ 31191.1 И ГОСТ ИСО 8041-2006**

Д.В. Федорова, И.С. Тюремнов

Научный руководитель – И.С. Тюремнов, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается определение характеристик вибрации в соответствии с международной системой стандартов вибробезопасности.

***Ключевые слова:** вибрация, вибробезопасность, доза вибрации, стандарт, частотная коррекция.*

**FEATURES OF DETERMINATION OF VIBRATION
EXPOSURE CHARACTERISTICS IN ACCORDANCE
WITH GOST 31191.1 AND GOST ISO 8041-2006**

D.V. Fedorova, I.S. Tyuremnov

Scientific Supervisor – I.S. Tyuremnov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The definition of vibration characteristics is considered in accordance with the international system of vibration safety standards.

***Keywords:** vibration, vibration safety, vibration dose, standard, frequency correction.*

Защита оператора вибрационного катка от вредного действия вибрации является актуальной задачей. Характеристики колебаний пола кабины зависят от частоты колебаний и вынуждающего усилия вибровальца катка, характеристик и количества амортизаторов вибровальца и кабины, характеристик уплотняемого материала [1-3] и других факторов. Для проектирования виброзащиты оператора катка, эффективной при широком диапазоне изменения характеристик уплотняемых материалов, необ-

ходима разработка математической модели взаимодействия вибрационного катка с уплотняемым материалом и взаимодействия элементов катка между собой. При этом требуется определение численных значений характеристик амортизаторов [4-5]. Для оценки адекватности воспроизведения математической моделью колебаний различных элементов вибрационного катка требуется проведение экспериментальных исследований.

Летом 2017 года по заданию ООО «Завод «Дорожных машин» (г. Рыбинск, Ярославская область) кафедрой «Строительные и дорожные машины» ЯГТУ выполнялись полевые экспериментальные исследования технологических возможностей и характеристик колебаний элементов вибрационного катка ДМ-614 при уплотнении грунтов и каменных материалов. Одной из задач исследований являлось определение характеристик колебаний пола кабины катка для оценки безопасности воздействия вибрации на оператора.

Ранее действовавшие ГОСТы не определяли четких показателей оценки результатов. Действующий СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах» нормирует предельно допустимые значения вибрации в зависимости от её вида, способа и направления передачи вибрации на человека.

Более детально определение характеристик вибрации представлено в ГОСТ 31191.1-2004 (ИСО 2631-1:1997) и ГОСТ ИСО 8041-2006. В соответствии с этими документами рассчитывается скорректированное значение среднеквадратичного виброускорения (СКЗК):

$$a_w = \left[\frac{1}{T} \int_0^T a_w^2(t) dt \right]^{1/2},$$

где a_w - текущее значение скорректированного виброускорения; T - период измерений.

В качестве функции частотной коррекции, в соответствии с рекомендациями ГОСТ 31191.1-2004, используются различные функции, в зависимости от вида, способа и направления передачи вибрации.

Альтернативным методом оценки в соответствии с ГОСТ 31191.1-2004 «Измерение общей вибрации и оценка ее воздействия» является расчет «дозы укачивания» (MSDV) и «дозы вибрации» (VDV).

Под дозой укачивания MSDV понимается величина, представляющая собой интеграл квадрата скорректированного ускорения и определяемая формулой (ГОСТ ИСО 8041-2006, п. 3.1.5.5):

$$MSDV = \left(\int_0^{\Phi} a_w^2(\xi) d\xi \right)^{1/2},$$

где Φ - период времени, в течение которого наблюдаются низкочастотные колебания, вызывающие укачивание; $a_w(\xi)$ - текущее значение скорректированного ускорения в момент времени ξ .

Под дозой вибрации VDV понимается величина, рассчитываемая по формуле (ГОСТ 31191.1-2004):

$$VDV = \left(\int_0^{\phi} a_w^4(t) dt \right)^{1/4}.$$

Для оценки уровня вибрации в соответствии с ГОСТ 31191.1-2004 (ИСО 2631-1:1997) можно использовать параметр $a_w T_1^{1/4}$ (формула В.1 на рис. 1) или параметр $a_w T^{1/4}$ (формула В.2 на рис. 1).

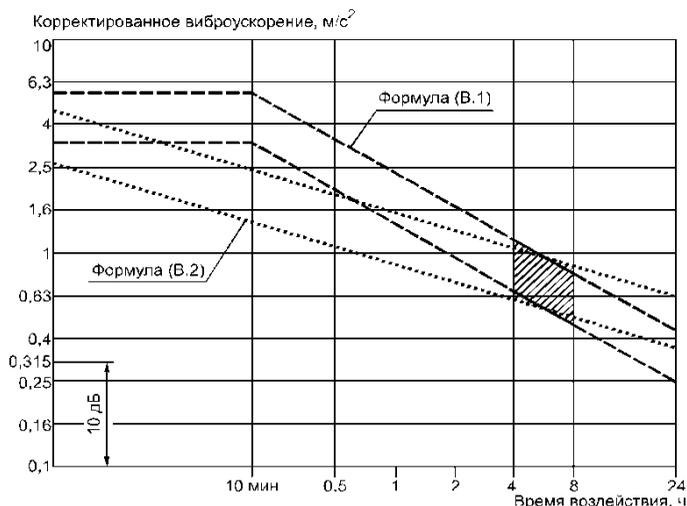


Рис. 1. Зоны предупреждения при оценке влияния вибрации на здоровье человека по ГОСТ 31191.1-2004

С учетом сложности расчетов по вышеприведенным зависимостям, для обработки результатов измерений необходимо применение автоматизированных систем, позволяющих в реальном времени обрабатывать показания датчиков ускорений, установленных на вибрационном катке и рассчитывать необходимые параметры, оценивающие безопасность вибрации. При использовании анализатора спектра ZET 017-U8 производства компании ZETLAB, возможности прилагаемого программного обеспечения не позволяют напрямую определять параметры $a_w T_1^{1/4}$ и $a_w T^{1/4}$, оценивающие безопасность вибрации. Поэтому было принято решение о расчете значения по формуле В.2, используя зависимость, регламентированную п. 6.3.3 ГОСТ 31191.1-2004: $a_w T^{1/4} = 1,75 \cdot VDV$.

Если расчетный параметр находится ниже границы зоны предупреждения (см. рис. 1), то сильного влияния вибрации на здоровье не отмечено; для значения параметра в пределах зоны предупреждения выявлено наличие вероятного риска, обусловленного воздействием вибра-

ции на здоровье человека; если же значение находится выше границ зоны, риск здоровью человека весьма существенный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Михеев В.В.* Математическая модель уплотнения упруговязкопластичной грунтовой среды при взаимодействии с рабочим органом дорожной машины в рамках модифицированного подхода сосредоточенных параметров / В.В. Михеев, С.В. Савельев // Вестн. Сибирской гос. автомобильно-дорож. акад. 2017. № 2 (54). С. 28-36.
2. *Савельев С.В.* Алгоритм определения параметров вибрационных катков, учитывая массу уплотняемого грунта в зоне активного действия вибрации / С.В. Савельев, Г.Г. Бурый // Избранные докл. II междунар. науч. конф. студентов и молодых ученых «Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы (МНТ-2015)» 16-20 ноября 2015 г., Томск, 2016. С. 327-332.
3. *Тюремнов И.С.* Определение коэффициентов упругого и вязкого сопротивления грунта при его вибрационном уплотнении // Математ. методы в технике и технологиях – ММТТ-29: сб. тр. XXIX Междунар. науч. конф.: в 12 т. Т.8 / под общ. ред. А.А. Большакова. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т; Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), СПбПУ, СПИИРАН; Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2016. С. 46-49.
4. Экспериментальное определение численных значений коэффициента упругого сопротивления сдвигу амортизаторов У150.030 для вибрационных катков / И.С. Тюремнов, Д.В. Федорова, А.С. Морев, Н.Е. Тарасова // Механизация строительства. 2017
5. *Федорова Д.В.* К обоснованию характеристик амортизаторов грунтовых вибрационных катков / Д.В. Федорова, А.С. Клементьев, И.С. Тюремнов // Шестьдесят девятая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием. 20 апреля 2016 г., Ярославль: сб. материалов конф. [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2016. С. 1293-1296. 1 электрон.опт. диск (CD-ROM).