

лами N-МП и гликолей. При этом с повышением температуры отмечается возрастание интенсивности взаимодействия между разнородными молекулами. Последнее, по-видимому, обусловлено увеличением подвижности объемных молекул гликолей с ростом температуры.

Таким образом, результаты приведенных экспериментальных исследований показывают, что при малых добавках N-МП к гликолям, с одной стороны, усиливается молекулярное силовое поле раствора, а с другой стороны, за счет связывания гидроксильных групп гликолей с молекулами N-МП нарушается сетчатая структура экстрагента, что должно положительно повлиять на его экстракционные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириллова М.В., Грушова Е.И., Кучук А.В. Влияние малых добавок N-метилпирролидона на свойства гликолей // Труды БГТУ. Серия IV. Химия и технология органических веществ. – 2002. – Вып. X. – С. 50–54.
2. Тагер А.А., Адамова Л.В. Объемы смешения жидкостей и их значения для современной теории растворов // Успехи химии. – 1980. – Т. XLX. – Вып. 4. – С. 618–636.
3. Кучук А.В., Грушова Е.И. Физико-химическое исследование бинарных жидких систем гликоль – этанол // Весці НАНБ, 1999. – №3. – С. 42–45.

УДК 541.122.3

М.В. Кириллова, аспирант; А.С. Чуманевич, студент; Е.И. Грушова, доцент

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – ТЕТРАМЕТИЛЕНСУЛЬФОН

Bulk and viscous properties of triethyleneglycol+tetramethylsulfone solutions have been investigated and character of intermolecular interactions in these systems has been evaluated.

Чем выше уровень жизни, тем выше потребление нефтехимических продуктов. Однако в связи с этим растет потребность предприятий основного органического и нефтехимического синтеза в сырье, и в частности в ароматических углеводородах – бензоле, о-ксилоле, п-ксилоле, и весьма актуальными являются исследования, направленные на повышение производительности основных процессов получения ароматических углеводородов – каталитического риформинга и жидкостной экстракции при малых капитальных затратах.

В настоящее время технико-экономические показатели промышленной технологии извлечения аренов из их смесей с неароматическими углеводородами с помощью селективных растворителей не отвечают современным требованиям по ряду показателей. Это, например, высокие затраты на перекачку растворителя, низкие селективность процесса и выход целевого продукта. Поскольку основной "движущей силой" экстракции является селективный растворитель, то улучшение его избирательных и растворяющих свойств – это реальное направление решения вышеперечисленных проблем.

Анализ работ [1–5], выполненных как сотрудниками Белорусского государственного технологического университета, так и другими исследователями, показал следующее. При выделении ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими углеводородами хорошими избирательными свойствами обладают высокоассоциированные растворители (сульфолан, гликоли, диметилсульфоксид), относительная

хроматографическая полярность которых по Роршнайдеру составляет 85–100%. Однако максимальную емкость по отношению к ароматическим углеводородам проявляют разделяющие агенты, относительная хроматографическая полярность которых лежит в интервале 45–85% (N-метилкапролактан, диметилформамид, тетрагидрофурфуриловый спирт), что объясняется близостью интенсивности взаимодействий в системах растворитель – растворитель и растворитель – ароматический углеводород [1]. Исходя из этого, предлагаем при выборе разделяющего агента использовать смеси растворителей, где один компонент проявляет высокую емкость, а другой – высокую избирательность в процессе экстракции.

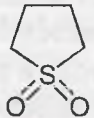
Такой подход при изыскании эффективных экстрагентов в течение длительного времени считался вполне перспективным, но до сих пор он не нашел реализации в промышленности по ряду причин, например из-за того, что изменение экстракционных свойств при смешении двух растворителей практически осуществлялось по правилу аддитивности. Это приводило к тому, что какое-нибудь свойство экстрагента ухудшалось.

Анализ данных по термодинамике растворения углеводородов в бинарных растворителях, физико-химическим и экстракционным свойствам растворителей [1, 6] позволил впервые по-иному взглянуть на процесс интенсификации экстракции. Согласно [6], избирательные свойства экстрагента зависят от его молекулярного силового поля. Чем полярнее растворитель, тем больше под влиянием поля, создаваемого его дипольным моментом, будет поляризоваться молекула экстрагируемого вещества. Повидимому, наиболее эффективно этот процесс осуществляется в том случае, когда бинарный экстрагент – это смесь двух высокополярных растворителей. Однако, как известно [7–9], ни один из высокополярных растворителей не проявляет высокую емкость по отношению к ароматическим углеводородам. Обусловлено это, в первую очередь, стерическим фактором, так как в результате взаимодействия функциональных групп соседних молекул высокополярного растворителя образуется "псевдокристаллическая" структура жидкой фазы. Нарушить структуру можно повышением температуры, введением в систему менее полярного и, соответственно, менее ассоциированного компонента, интенсивным перемешиванием, что широко используется на практике. Но есть еще один метод, который можно позаимствовать из технологии получения высокомолекулярных соединений. В соответствии с закономерностями образования макромолекул методом поликонденсации [10] для регулирования процесса строения синтезируемых полимеров в реакционную массу вводят монофункциональные добавки.

В связи с вышеизложенным представляло интерес исследовать, как влияет на основные физико-химические свойства промышленного экстрагента триэтиленгликоля добавка тетраметилсульфона.

Триэтиленгликоль (ТЭГ) и тетраметилсульфон (ТМС), свойства которых приведены в таблице, широко используются в промышленности для выделения ароматических углеводородов из катализаторов риформинга. Как показано в таблице, ТМС относят к высокополярным соединениям ($\mu = 4,7$). С учетом приведенной в [11] зависимости представляло интерес выявить влияние данного вещества на свойства менее полярного компонента ТЭГ ($\mu = 3,0$). Для этого по известным методикам [12] были исследованы волюмометрические и вязкостные свойства ТЭГ, содержащего добавки ТМС.

Основные физико-химические свойства растворителей

Показатель	Растворитель	
	ТЭГ	ТМС
Структурная формула	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_3\text{H}$	
Молекулярная масса	150,17	120,17
Плотность при 20°C, кг/м ³	1120,0	1261,4
Дипольный момент, ДБ	3,0	4,7
Температура кипения, °С	278,31	285
Показатель преломления при 20°C	1,4558	1,4820
Теплота испарения, кДж/моль	62,6	62,77
Молярный объем, л/моль	134	95

На основе экспериментальных данных по известным методикам [12] были рассчитаны избыточные значения мольного объема (V^E) и энергии активации вязкого течения E_A^E , (рис. 1 и 2).

V^E , м³/моль

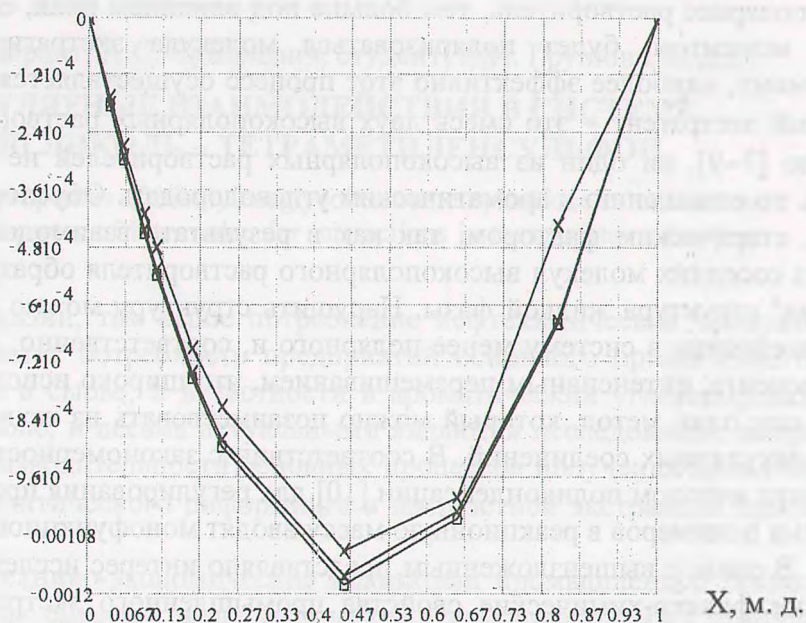


Рис. 1. Зависимость избыточного мольного объема (V^E) от содержания ТМС (X) в системе ТЭГ-ТМС

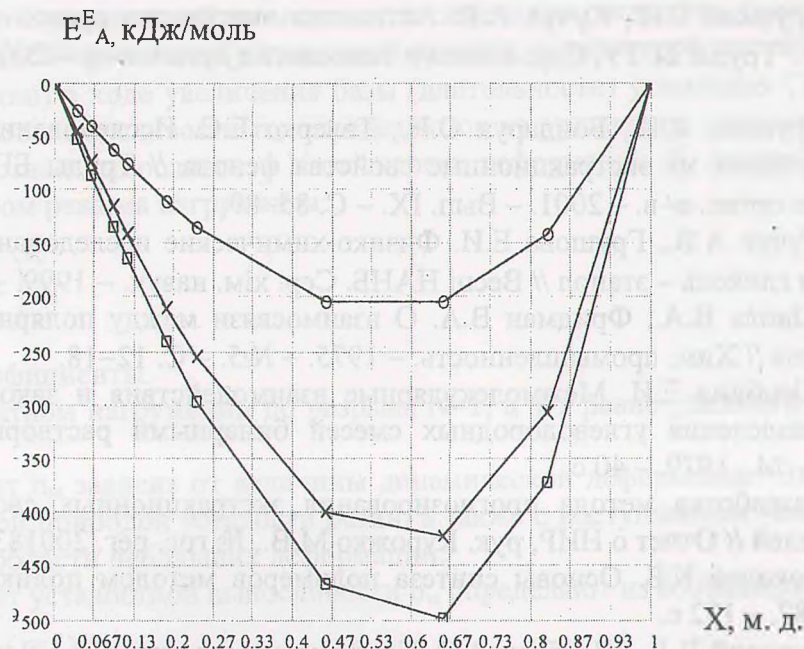


Рис. 2. Зависимость избыточной энергии активации вязкого течения (E_A^E) от содержания ТМС (X) в системе ТЭГ – ТМС

Согласно графическим данным, при смешении объемных молекул ТЭГ с менее объемными молекулами ТМС плотность упаковки молекул в системе ТЭГ–ТМС возрастает ($V^E < 0$), и особенно интенсивно этот процесс протекает при соотношении компонентов 1:1. Однако для исследуемых систем величины E_A^E отрицательны, что говорит об уменьшении энергии вязкого течения, т. е. образовании более слабых межмолекулярных связей в исследуемых системах по сравнению с исходными компонентами.

С ростом температуры величины V^E и E_A^E уменьшаются, но в наибольшей степени это наблюдается для величины E_A^E , что связано с ослаблением межмолекулярных и, в частности, водородных связей.

Наблюдаемое смещение минимума в сторону увеличения доли ТМС на зависимостях $E_A^E = f(X)$ обусловлено, по-видимому, уменьшением вероятности образования Н-связи между ТМС и ТЭГ и уменьшением содержания ТЭГ в системе.

Таким образом, при добавлении ТМС к ТЭГ степень структурированности несколько уменьшается, а поляризующая способность системы возрастает (к ТЭГ добавляется более высокополярный компонент), что должно положительно повлиять на экстракционные свойства системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грушова Е.И. Газохроматографическое исследование растворимости углеводородов в бинарных полярных растворителях. Автореф. канд. дис. – Мн., 1980. – 22 с.
2. Щербина А.Э. Селективность разделения углеводородов бинарными растворителями. Автореф. докт. дис. – Л., 1987. – 40 с.
3. Гайле А.А. Физико-химические основы процессов разделения углеводородов с использованием селективных растворителей. – Л.: 1978. – 58 с.

4. Грушова Е.И., Кучук А.В. Активация экстракции аренов из катализаторов риформинга // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии орган. в-в. – 2000. – Вып. VIII. – С. 92–96.
5. Грушова Е.И., Бондарук О.Н., Талерко Е.С. Исследование влияния активирующих добавок на экстракционные свойства фенола // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии орган. в-в. – 2001. – Вып. IX. – С. 85–89.
6. Кучук А.В., Грушова Е.И. Физико-химические исследования бинарных жидких систем гликоль – этанол // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. – 1999. – №3. – С. 42–45.
7. Шноль В.А., Фридман В.А. О взаимосвязи между полярностью и емкостью экстрагентов // Хим. промышленность. – 1975. – №5. – С. 12–18.
8. Щербина Е.И. Межмолекулярные взаимодействия и закономерности селективного разделения углеводородных смесей бинарными растворителями. Автореф. докт. дис. – М., 1979. – 40 с.
9. Разработка метода прогнозирования экстракционных свойств селективных растворителей // Отчет о НИР, рук. Курожко М.В., № гос. рег. 2001835, 2001. – 46 с.
10. Соколов К.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – М.: Химия, 1987. – 192 с.
11. Гурарий Л.Л., Щербина А.Э. Проблемы сольватации и комплексообразования. – Иваново, 1980. – 167 с.
12. Грушова Е.И., Кучук А.В. Исследование межмолекулярных взаимодействий в бинарных жидких системах состава гликоль – бутиловый спирт // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии орган. в-в. – 1999. – Вып. VII. – С. 74–79.

УДК 678.4.046

Ж.С. Шашок, ст. преподаватель; Н.П. Побединская, лаборант;
А.В. Куницына, студентка

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ УСТАЛОСТНОЙ ВЫНОСЛИВОСТИ РЕЗИН

As a result, higher effectiveness of the developed combinations of space-hindered amines and Diafen FP was gained to protect tire rubbers from fatigue.

Проблемы надежности и работоспособности эластомеров непосредственно связаны с подавлением в них нежелательных, самопроизвольно развивающихся под действием внешних и эксплуатационных факторов процессов старения, для предупреждения которых используются эффективные защитные средства.

Выбор стабилизаторов при эксплуатации изделий должен обеспечить сохранение свойств материала, изготовленного на основе каучука, путем предотвращения практически всех возможных видов старения.

Эффективность действия стабилизаторов резиновых смесей оценивают по изменению показателей упруго-прочностных свойств резин. Применяют также испытания на усталостную выносливость различных резиновых образцов при заданных деформациях и температурах [1–2]. Однако для понимания механизма действия противостарителей в резинах, работающих в условиях циклических деформаций, необходимо иметь данные о влиянии противостарителей на показатели усталостных свойств, которые принято характеризовать коэффициентами усталостной выносливости.