

ние E'' в 1,8–2,0 раза. В результате, снижение комплексного модуля E^* , позволяющего характеризовать упруго-гистерезисные свойства двумя независимыми показателями (E' – характеризует только упругость и E'' – только внутреннее трение), составило ~20%.

Таблица – Результаты динамического механического анализа образцов резин подканавочного слоя

№ испытания	Наименование резиновой смеси	Температура, °С	Модуль накопления, E' , МПа	Модуль потерь, E'' , МПа	$\tan \delta$
1	образец 1	60	5,2455	0,5780	0,1102
		70	5,0320	0,5181	0,1030
2	образец 2	60	3,9200	0,3634	0,0634
		70	3,7905	0,3291	0,0868

Таким образом, внесение корректировок в рецептуру резин позволило снизить потери при деформации и тем, самым уменьшить теплообразование в объеме резин. При этом, применение метода динамического механического анализа позволило комплексно оценить упруго-гистерезисных свойства эластомерных композиций, применяемых для изготовления деталей шин без полноценных испытаний с производством опытных партий.

УДК 662.749.319+665.948.1:66.095.26-097

Е. М. Осипёнок, ассист.,
 Д. В. Прищепенко, ст. преп., канд. техн. наук;
 А. И. Юсевич, доц., канд. хим. наук;
 И. В. Войтов, ректор, д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ СКИПИДАРА И C_9 – C_{11} –ФРАКЦИИ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА

В настоящее время ведущим процессом нефтехимической промышленности для производства непредельных мономеров является пиролиз углеводородного сырья. Однако при пиролизе помимо основных продуктов – этилена и пропилена – в достаточно большом количестве, до 40 мас. %, образуются побочные жидкие продукты. Повышение экономической ценности отходов возможно за счет их использования для получения новых видов продукции [1].

Одним из основных применений тяжелой смолы пиролиза является синтез нефтеполимерной смолы, используемой в качестве мягчителя в шинной промышленности вместо инден-кумароновых каменноугольных смол. Нефтеполимерные смолы характеризуются высо-

ким значением температуры размягчения (80–90°C) и низким значением йодного числа (15–17 г I₂/100г) [2]. Известно применение углеродородных смол в лакокрасочной, полиграфической промышленности, а также в качестве компонента клеев-расплавов, но низкое значение йодного числа нефтеполимерных смол является препятствием для их широкого использования.

Большие значения йодного числа имеют терпеновые смолы, полученные полимеризацией скипидара, но эти смолы не отличаются высокой температурой размягчения [3]. Значительные различия в свойствах нефтеполимерных и терпеновых смол побуждают изучить сополимеризацию нефтехимических пиролизных фракций и природных терпенов для получения углеродородных смол с высокими значениями как температуры размягчения, так и йодного числа.

В качестве исходного сырья для синтеза углеродородных смол выбрали тяжелую смола пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» и скипидар живичный ООО «Лесохимик», характеристика которых была приведена в работе [4].

Тяжелая смола пиролиза представляет собой смесь алкил- и винилбензолов, индена, нафталина, их гомологов и бензолов. Для того, чтобы сконцентрировать наиболее реакционноспособные непредельные соединения состава C₉–C₁₁, из смолы пиролиза отгоняли фракцию, выкипающую до 245°C (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристика фракции ≤ 245°C тяжелой смолы пиролиза

Показатель	Значение
Плотность при 20°C, кг/м ³	962
Показатель преломления n_D^{20}	1,5643
Средняя молекулярная масса	117,0
Йодное число, г I ₂ /100 г	50,2

Сначала полимеризовали фракцию тяжелой смолы пиролиза и скипидар по-отдельности, а затем проводили их сополимеризацию в массовом соотношении 1 : 1. Синтезы осуществляли при температурах –20 и 20°C.

Полимеризацию проводили в присутствии катализаторного комплекса, включающего AlCl₃, SbCl₃ и толуол. Навески AlCl₃ (3,75 г) и SbCl₃ (1,875 г) растворяли в толуоле (75 г). При температуре синтеза вносили в раствор каталитического комплекса исходное сырье (75 г) и перемешивали 3 часа. Затем катализатор дезактивировали водой, и промывали реакционную смесь в делительной воронке раствором соляной кислоты. От реакционной смеси с помощью атмосферной перегонки отделяли толуол, после чего под вакуумом при 10 мм. рт. ст.

и температуре 220°C отгоняли непрореагировавшие углеводороды. В результате получали нефтеполимерную, терпеновую и терпено-нефтеполимерную смолы, для которых определили выход, температуру размягчения, йодное число и молекулярную массу. Зависимости выхода и свойств углеводородных смол от температуры синтеза представлены на рисунке.

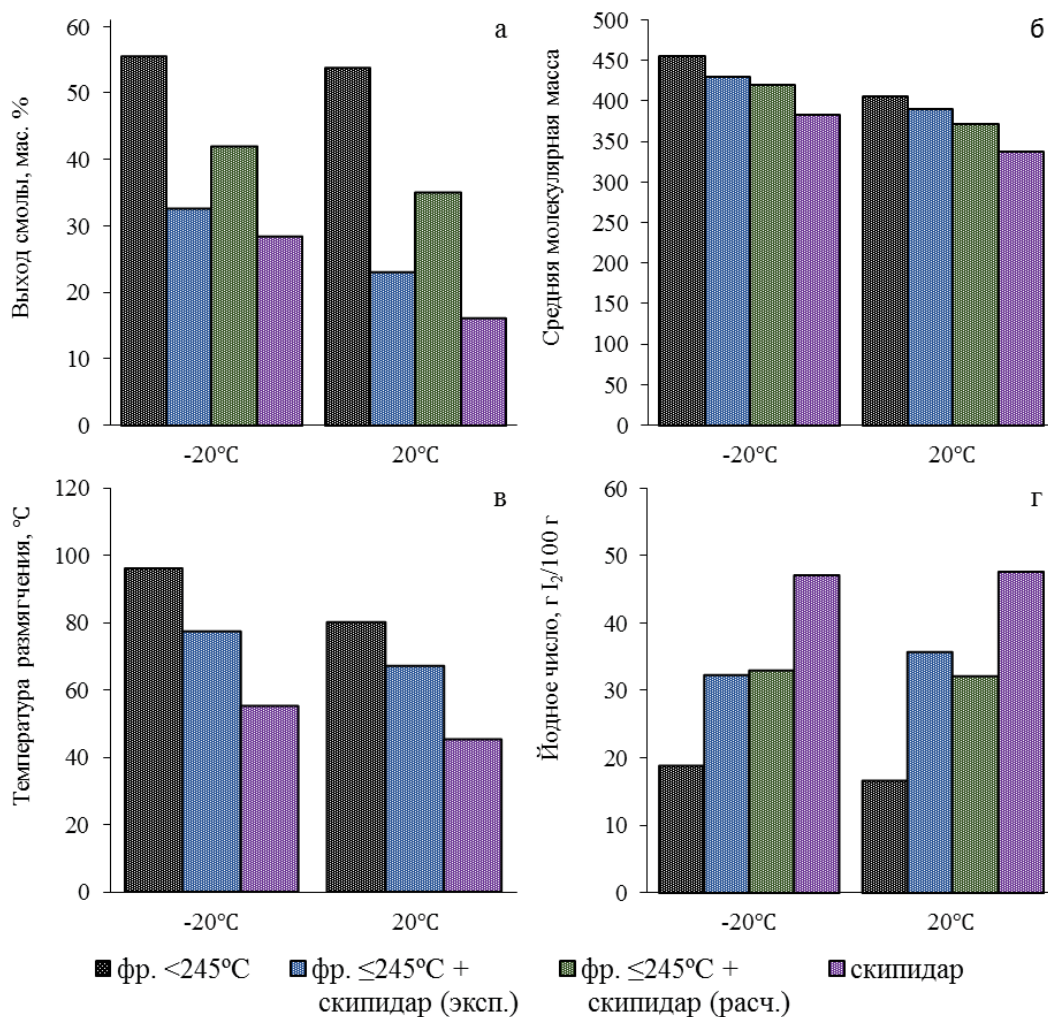


Рисунок 1 – Зависимости выхода и свойств углеводородных смол от вида сырья и температуры синтеза

При понижении температуры синтеза с 20°C до -20°C наблюдается уменьшение выхода, температуры размягчения и молекулярной массы смол, а значение йодного числа, напротив, увеличивается, что говорит о более глубокой полимеризации при низких температурах. Выход терпено-нефтеполимерных смол, оказался на 20–30% меньше ожидаемого по правилу аддитивности исходя из состава сырья. Значения средней молекулярной массы смол из смешанного сырья несколько выше рассчитанной аддитивной величины. Йодное число терпено-нефтеполимерной смолы, полученной при минус 20°C имеет

значение близкое к аддитивному, но с увеличением температуры синтеза его значение становится выше расчетного.

Максимальный выход смолы из смесового сырья, 32,7 мас. %, был получен при температуре синтеза минус 20°C. Смола имела следующую характеристику: температура размягчения 77,7 °С, молекулярная масса 430,8, йодное число 32,4 г I₂/100 г.

Степени конверсии мономеров при полимеризации разного сырья приведены в таблице 2. При совместной полимеризации пиролизной фракции и скипидара происходит значительное уменьшение степени конверсии алкенилбензолов, индена и алкилинденев, а глубина превращения α-пинена, напротив, немного увеличивается по сравнению с полимеризацией чистого скипидара. Уменьшение реакционной способности непредельных углеводородов пиролизной фракции и уменьшение выхода смолы может происходить вследствие дезактивации части катализатора за счет образования комплекса полиненасыщенного β-мирцена с AlCl₃.

В результате работы было установлено, что полимеризация скипидара совместно с жидкими продуктами пиролиза нефтяного сырья позволяет получить углеводородные смолы с температурой размягчения выше 70°C и достаточно высоким йодным числом (30–40 г I₂/100 г). Такие ненасыщенные смолы могут быть востребованы в производстве лакокрасочных материалов.

Таблица 2 – Степень конверсии исходных веществ

Компонент	Степень конверсии % при синтезе из:		
	фр. ≤245°C	скипидар	фр. ≤245°C и скипидара
Алкенилбензолы	62,9	–	52,5
Инден	96,7	–	45,2
Алкилиндены	96,7	–	68,7
α-пинен	–	55,2	68,5
β-мирцен	–	89,2	87,5
3-карен	–	48,8	41,5

Работа выполнялась в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Large-Scale Production of C9 Aromatic Hydrocarbon Resin from the Cracked-Petroleum-Derived C9 Fraction: Chemistry, Scalability, and Techno-economic Analysis. / Ali Rahmatpour, Mehdi Ghasemi Memandi // Organic Process Research and Development. – 2021. – Vol.25. – P. 120–135.

2. Юсевич А. И., Трусов К. И., Осипенок Е. М., Куземкин Д. В. Оптимизация условий получения нефтеполимерной смолы из тяжелой

смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» // НЕФТЕХИМИЯ – 2019: материалы II Международного научно-технического и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2019. – С. 32–36.

3. Радбиль А.Б., Журинова Т.А., Старостина Е.Б., Радбиль Б.А. Полимеризация альфа-пинена в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса // Химия растительного сырья. – 2004. – № 4. – С. 39–48.

4. Особенности получения углеводородных смол сополимеризацией тяжелой пиролизной смолы и живичного скипидара / Е. М. Осипёнок [и др.] // Нефтегазохимия – 2023: материалы VI Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке. – Минск: БГТУ, 2023. – С. 32–35.

УДК 004.942

Е. А. Пузырецкий, ассист.;
Л. П. Шабалин, доц., канд. техн. наук;
(КНИТУ-КАИ, г. Казань, Российская Федерация)

АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВАЛИДАЦИОННОГО БАЗИСА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Композиционные материалы применяются практически во всех отраслях. Они используются для изготовления изделий как декоративного назначения, так и конструкционного [1]. На сегодняшний день накоплен достаточный объём опытных данных для анализа основных технологических проблем производства изделий из композитов. Данные проблемы имеют место на каждом технологическом этапе производства и могут оказывать влияние на конечное качество изделия [2].

Из основных проблем можно выделить следующие:

- остаточные сухие зоны и высокая пористость при пропитке изделий трансферным методом формования;
- неконтролируемая экзотермическая реакция связующего;
- искривление геометрии изделия.

Для решения вышеприведённых проблем в настоящее время используются программные комплексы для моделирования технологических процессов производства композитных изделий. К ним относятся такие программные продукты как Ansys, ESI Visual Environment и т.д. Данные программные продукты позволяют проводить поэтапное КЭ моделирование технологических процессов производства, от выклад-