

ет при равенстве всех прочих параметров увеличить о.ч.и. на 1,7 и выход целевого продукта на 1,2 % (табл. 4), что является существенным шагом в повышении эффективности риформинга.

Выводы

1. Исследование кинетических закономерностей превращения углеводородного сырья на поверхности катализатора с использованием нестационарной математической модели позволило создать базу данных, которая содержит показатели эксплуатационных свойств как отечественных, так и зарубежных катализаторов. Критерием активности является скорость дегидроциклизации парафинов, а критерием стабильности — скорость гидрокрекин-

га. Использование данной базы позволяет прогнозировать технологические параметры процесса риформинга, свойства целевого продукта, а также длительность межрегенерационного цикла с учетом особенностей технологической схемы производства и состава перерабатываемого сырья.

2. Сравнительная оценка технологических параметров эксплуатации катализаторов ПР-51М, RG-582, RG-682 показала, что при идентичных условиях катализатор ПР-51М характеризуется повышенной степенью дегидроциклизации парафиновых углеводородов и обеспечивает наиболее высокий выход целевого продукта. Одновременно этот катализатор проявляет устойчивость к коксообразованию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. — М.: Наука, 2001. — 334 с.
2. Слинько М.Г. Катализ и математика // Каталитический бюллетень. — 2003. — № 4. — С. 37–60.
3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. — Томск: STT, 2000. — 192 с.
4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Интеллектуальные системы в химической технологии в инженерном образовании. — Новосибирск: Наука, 1996. — 200 с.
5. Ярмухаметов Р.Р., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Мельник Д.И. Использование нестационарной кинетической модели для оценки условий риформирования бензиновой фракции на полиметаллическом катализаторе КР-108У // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 2. — С. 113–117.
6. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С., Воропаева Е.Н., Мельник Д.И. Оценка эффективности реакторного блока установки риформинга с применением математической модели процесса // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 1. — С. 119–122.
7. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С. Компьютерный анализ и тестирование Pt-катализаторов риформинга применительно к условиям нефтеперерабатывающих заводов // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 1. — С. 104–108.
8. Бесков В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. — М.: Химия, 1999. — 472 с.
9. Lieske H., Lietz G., Spindler H., Volter J. Reactions of Platinum in Oxygen- and Hydrogen-Treated Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts // Journal of Catalysis. — 1983. — V. 81. — № 1. — P. 8–16.
10. Белый А.С. Каталитический риформинг. Современное состояние в отечественной и зарубежной нефтепереработке // Катализ в промышленности. — 2003. — № 2. — С. 11–20.

УДК 678.046.3:678.046.78:678.063.5

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ НА ОТВЕРЖДЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

И.А. Бородина, В.В. Козик, Л.П. Борило

Томский государственный университет
E-mail: sasha@elefot.tsu.ru

Изучено влияние природных минералов диопсида, волластонита и цеолита на скорость отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы: исследовано изменение вязкости и объемной усадки в зависимости от вида силиката и степени наполнения. Проведен сравнительный анализ свойств композитов с различными наполнителями.

Особенностью процесса отверждения полиэфирных смол, в отличие от феноло-формальдегидных и других поликонденсационных смол, является образование пространственного полимера вследствие сополимеризации ненасыщенного полиэфира и мономера, протекающей по радикальному механизму, без выделения побочных продуктов. Образование сетчатого полимера сопровождается значительной усадкой и возникновением структурной

неоднородности. Усадки и структурная неоднородность жестких полимеров обуславливают появление напряжений, влияющих на их прочность. Введение наполнителей снижает уровень остаточных напряжений в матрице композитов с сетчатой структурой полимера [1]. Зная закономерности отверждения полиэфирных смол и их композиций с наполнителями, становится возможным получать материалы с требуемыми эксплуатационными свойствами.

С этой целью проводилось изучение влияния силикатных наполнителей на отверждение ненасыщенных полиэфирных смол.

Композиции готовили смешением ортофталевой полиэфирной смолы марки S280E с навеской наполнителя при температуре 20 °С в течение 15 мин с последующим введением перекиси метилэтилкетона (2 мас. %). Основные характеристики смолы: содержание стирола – 30 %, вязкость – 0,7 Па·с, температура термической деформации – 60 °С. Были изучены полимерные композиции, содержащие в качестве наполнителей природные силикаты: диопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, Слюдянского месторождения, волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ Синюхинского месторождения и цеолит Сахатинского месторождения. Количество диопсида составляло – 30, 50, 60 %, волластонита – 30, 50, 55 %, цеолита – 30, 50 %.

Размер частиц наполнителей определяли седиментационным методом, площадь удельной поверхности определяли по методу Клячко-Гурвича [2], кислотно-основные свойства измеряли на универсальном иономере «ЭВ-74», по методике описанной в работе [3].

Скорость отверждения композиционных материалов на начальных стадиях и время гелеобразования определяли при 20 °С по изменению вязкости при помощи вибрационного вискозиметра «Реокинетика». Суть вибрационного способа измерения вязкости заключается в определении затухания колебаний пробного тела (зонда), погруженного в объем жидкости. Изменение объемной усадки материалов в процессе отверждения и на конечной стадии регистрировали на приборе НИИЖБ [4], представляющим собой цилиндрическую камеру с герметичной крышкой, в которую посредством резиновой пробки присоединена микробюретка. Для определения усадки в цилиндрическую камеру заливали определенное количество отверждаемой композиции, при этом камеру заполняли примерно на 3/4 объема и закрывали герметичной крышкой. Через отверстие в крышке свободный объем заполняли жидкостью, не смешивающейся со смолой и имеющей меньшую плотность (в нашем случае – машинным маслом, вязкость которого составляла 0,985 Па·с). Затем вставляли пробку с бюреткой, которую заполняли жидкостью до нулевой отметки. По изменению объема жидкости в бюретке определяли усадку на различных стадиях отверждения композиции. Используя прозрачную камеру, прослеживали процесс фазового разделения отверждаемой композиции. По результатам измерений рассчитывали степень завершенности реакции p как отношение текущей усадки A_t к ее максимальной величине A_{max} .

Основные физико-химические показатели минеральных наполнителей представлены в табл. 1.

Природные силикаты диопсид и волластонит существенно отличаются своими кристаллографическими параметрами. Диопсид имеет короткопризматическую, а волластонит – игольчатую форму кристаллов. Площадь удельной поверхности

диопсида в два раза больше, чем волластонита. Особенностью строения цеолитов является их «пористая» структура, пронизанная системой каналов и полостей. Этим обусловлено высокое значение их площади удельной поверхности.

Таблица 1. Основные физико-химические показатели минеральных наполнителей

Наполнитель	Плотность, г/см ³	Размер частиц, мкм	Площадь удельной поверхности*, м ² /г	pH водной суспензии	Твердость по Моосу
Волластонит	2,85	14,9±4,1	1,6	9,81±0,02	5
Диопсид	3,35	8,9±2,2	3,3	9,22±0,02	6
Цеолит	2,60	15,5±3,3	11,3	9,14±0,02	–

*Ошибка измерения составляет 10%

На рис. 1 представлена кривая изменения вязкости ненасыщенной полиэфирной смолы на основе ортофталевой кислоты (кривая 1). Из графика видно, что на начальной стадии процесса отверждения наблюдается индукционный период, соответствующий 7 мин. В этот период вязкость отверждающегося материала существенно не изменяется. После точки гелеобразования (14,8 мин) процесс разбивается с самоускорением, обусловленным геле-эффектом, а затем прекращается в результате обрыва растущих цепей или резкого уменьшения их подвижности.

Минеральные наполнители волластонит (рис. 1, а, кривые 2–4) и диопсид (рис. 1, б, кривые 2–4) ускоряют процесс отверждения смолы. Например, время гелеобразования композиционного материала, содержащего 30 % волластонита, составляет 14,0 мин, а содержащего 30 % диопсида – 11,6 мин. С увеличением количества наполнителя эти эффекты усиливаются.

Отверждение, протекающее в матрице на поверхности частиц наполнителя, существенно отличается от того же процесса в объеме полимера. Это различие обусловлено тем, что на поверхности наполнителя изменяются соотношения скоростей элементарных реакций, происходит избирательная адсорбция компонентов полимерной фазы, участвующих в отверждении [5]. Специфичность действия наполнителей на процесс отверждения обусловлена кислотно-основными свойствами и характером поверхности частиц. В щелочной среде отверждение ускоряется, так как повышение pH способствует распаду перекисного инициатора [4].

Существенное изменение свойств наполненных полимеров, особенно реологических и физико-механических, определяется влиянием наполнителя на структуру и свойства граничного слоя полимера, а также взаимодействием частиц наполнителя между собой. Повышение степени наполнения и степени асимметрии частиц наполнителя приводит к их агрегированию вплоть до образования непрерывной сетки, созданной в результате непосредственного контакта частиц наполнителя

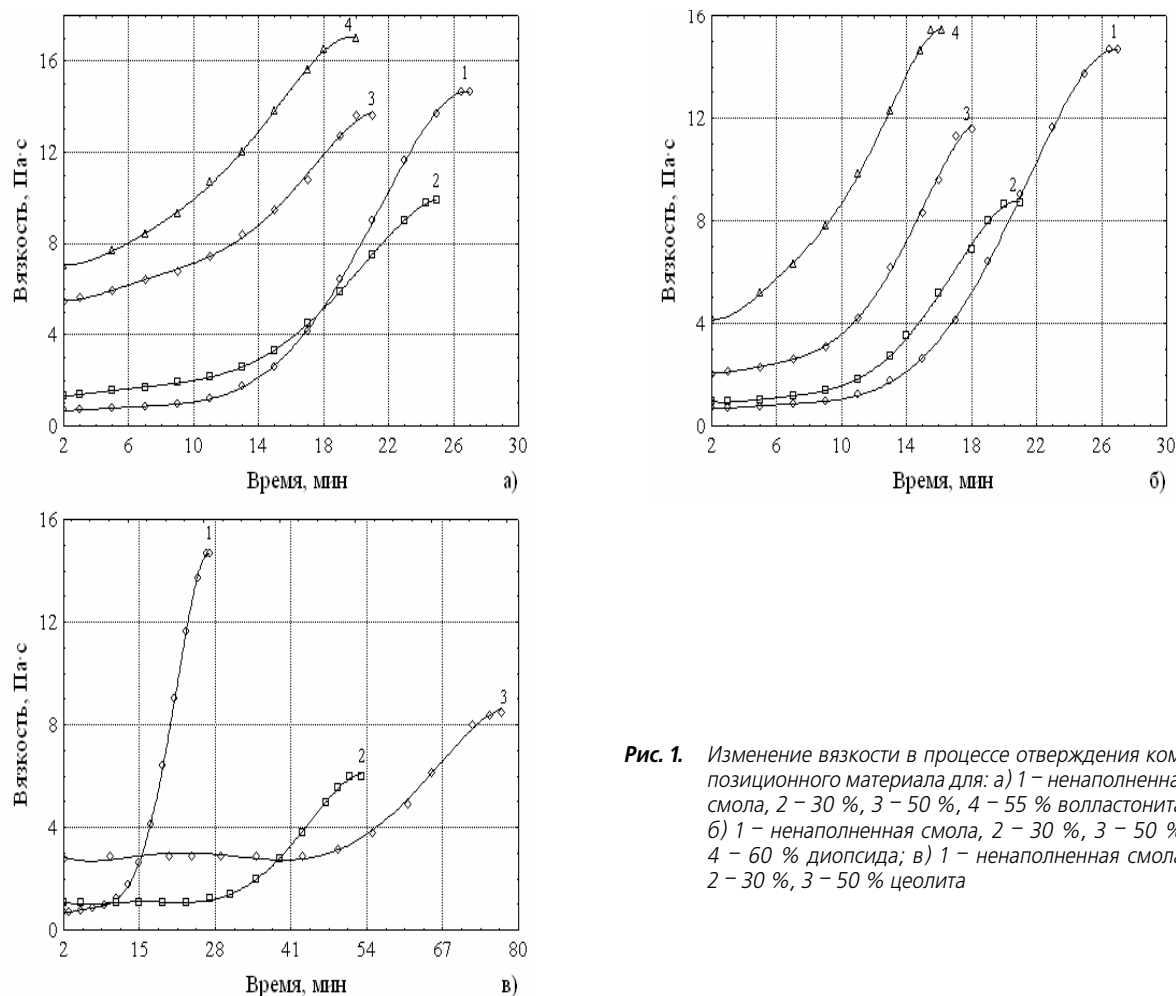


Рис. 1. Изменение вязкости в процессе отверждения композиционного материала для: а) 1 – не наполненная смола, 2 – 30 %, 3 – 50 %, 4 – 55 % волластонита; б) 1 – не наполненная смола, 2 – 30 %, 3 – 50 %, 4 – 60 % диопсида; в) 1 – не наполненная смола, 2 – 30 %, 3 – 50 % цеолита

или слияния адсорбционных слоев полимера, окружающих контактирующие частицы [6].

Степень дисперсности наполнителя также оказывает влияние на скорость отверждения за счет адсорбции на поверхности наполнителя кислорода воздуха, ингибирующего отверждение. С повышением дисперсности – увеличением площади удельной поверхности наполнителя ингибирование возрастает. Определенный вклад в этот процесс вносит эффект снижения активности компонентов отверждающей системы, обусловленный их адсорбцией поверхностью наполнителя и частичной дезактивацией [7]. Очевидно, с этим в большей степени связано замедляющее действие цеолита на процесс отверждения полиэфирной смолы. Время гелеобразования композиционного материала, содержащего 30 % цеолита, составляет 32 мин (рис. 1, в, кривые 2, 3). Обладая развитой пористой структурой и значительной площадью удельной поверхности, этот наполнитель активно адсорбирует низкомолекулярные компоненты смолы.

Как видно из табл. 2, исходная вязкость композиций, наполненных волластонитом и цеолитом, превышает вязкость композиций, содержащих диопсид, что связано с меньшей плотностью указанных наполнителей.

Экспериментальным путем установлена максимальная степень наполнения, при которой возможно формирование композиции: для композиций, содержащих волластонит – 55 %, диопсид – 60 %, цеолит – 50 %.

Таблица 2. Характеристики наполненных полиэфирных композиций

Состав композиции	Степень наполнения, мас. %	Исходная вязкость, Па·с	Исходная плотность, г/см ³	Время гелеобразования, мин	Объемная усадка, %
Смола	–	0,700	1,12	14,8	8,1
Смола – диопсид	30	0,940	1,44	11,6	5,1
	50	2,030	1,63	10,2	3,9
	60	4,200	1,72	–	3,2
Смола – волластонит	30	1,300	1,36	14,0	5,7
	50	5,450	1,50	–	4,1
	55	7,050	1,53	–	3,5
Смола – цеолит	30	1,067	1,35	32,0	5,0
	50	2,800	1,48	50,0	3,3

Ранее установлено, что введение в состав ненасыщенной полиэфирной смолы ингибиторов ее структурирования позволяет регулировать физико-механические свойства связующего [4]. Было обнаружено уменьшение внутренних напряжений в шпитейной структуре связующего, снижение тепловых

го эффекта отверждения. В наполненных материалах замедление процесса структурирования связующего обеспечивает формирование граничного слоя с меньшей степенью сшивки, обладающего большей податливостью по сравнению со связующим в объеме композита. При этом усадочные напряжения частично компенсируются благодаря деформированию граничного слоя, находящегося в резиноподобном состоянии. Образование граничного слоя связующего с деформационными характеристиками, отличающимися от аналогичных характеристик в объеме композита, и уменьшение тепловых эффектов структурирования приводят к снижению напряжений на границе «полимер-наполнитель», возникающих вследствие усадочных явлений и тепловых деформаций. Таким образом, при формировании композита, содержащего наполнитель, замедляющий отверждение создаются благоприятные возможности для увеличения прочностных характеристик.

В композитах, содержащих наполнитель, ускоряющий структурирование связующего, создаются предпосылки для формирования сшитой структуры с большими внутренними напряжениями. Использование комбинированных наполнителей: диопсид-цеолит и волластонит-цеолит, очевидно,

позволит оптимизировать скорость отверждения и создавать материалы с заданными свойствами.

Объемная усадка при отверждении обусловлена увеличением плотности связующего в процессе сополимеризации за счет большого числа новых химических связей. Объемную усадку следует отличать от температурной, связанной с охлаждением. Величина усадки является критерием степени превращения и, следовательно, ее изменение отражает ход отверждения. В настоящее время недостаточно представлены данные о механизме объемной усадки ненасыщенных полиэфирных смол. По результатам наших исследований можно выделить две стадии усадки – до и после гелеобразования.

Как видно из рис. 2, экспериментальные кривые имеют перегиб, свидетельствующий о самоускорении реакции при достижении определенной глубины превращения. Это согласуется с теоретическими представлениями и опытными данными для полимеров пространственной структуры [8]. Введение минеральных наполнителей позволило снизить усадку материалов на основе полиэфирной смолы от 8 до 3 %.

Сравнивая композиции с одинаковым содержанием наполнителей, обнаружено, что большее значение степени завершенности реакции на различных этапах отверждения соответствует образцам,

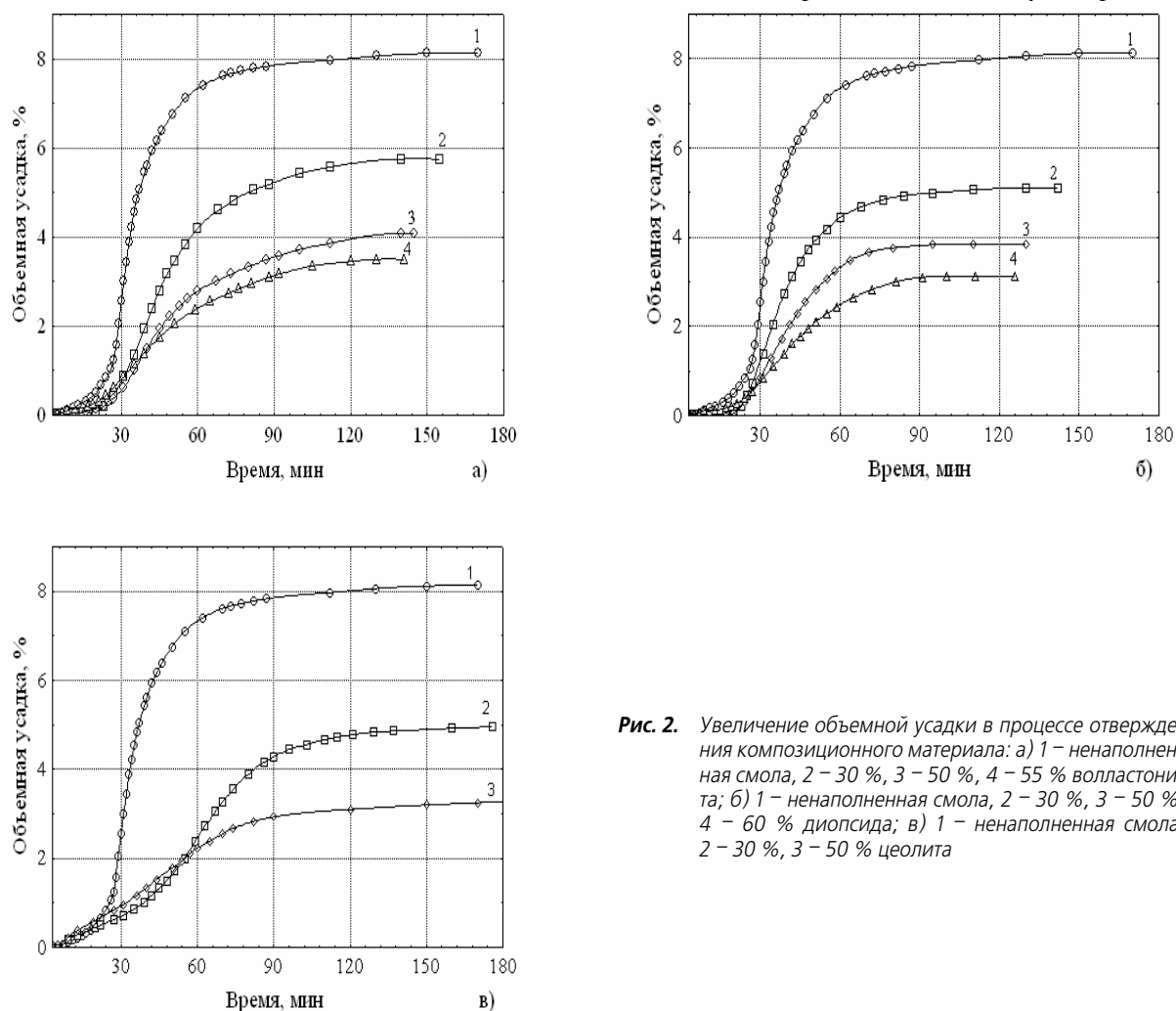


Рис. 2. Увеличение объемной усадки в процессе отверждения композиционного материала: а) 1 – ненаполненная смола, 2 – 30 %, 3 – 50 %, 4 – 55 % волластонита; б) 1 – ненаполненная смола, 2 – 30 %, 3 – 50 %, 4 – 60 % диопсида; в) 1 – ненаполненная смола, 2 – 30 %, 3 – 50 % цеолита

содержащим диопсид, рис. 2, б. Менее резкий характер нарастания объемной усадки наблюдается у композиций на основе волластонита, рис. 2, а. Минимальное значение p соответствует образцам, содержащим цеолит. Также было отмечено увеличение усадки на ранних стадиях отверждения композиций с цеолитом, что, скорее всего, обусловлено адсорбцией наполнителем компонентов смолы.

Приведенные результаты показывают, что природные силикаты диопсид и волластонит играют роль ускорителей отверждения полиэфирной смолы, а цеолит тормозит этот процесс. При оптималь-

ных содержаниях волластонита и диопсида композиции на их основе можно изготавливать с частичной заменой или без введения дорогостоящих, токсичных и в контакте с инициаторами взрывоопасных органических ускорителей. Кроме того, комбинируя наполнители, можно изменять скорость отверждения и создавать материалы с требуемым комплексом свойств. Введение минеральных наполнителей позволяет снизить усадку готовых материалов от 8 до 3 %, а, учитывая их низкую стоимость и наличие больших запасов в Сибирском регионе, значительно уменьшить цену конечной продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батаев А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. — 384 с.
2. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П.Г. Бабаевского. — М.: Химия, 1980. — 256 с.
3. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Саркисов Ю.С., Минакова Т.С. Методические материалы к практическим работам по определению кислотно-основных поверхностей. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2003. — 28 с.
4. Коляго Г.Г., Струк В.А. Материалы на основе ненасыщенных полиэфиров. — Минск: Наука и техника, 1990. — 143 с.
5. Малкин А.Я., Бегишев В.П. Химическое формирование полимеров. — М.: Химия, 1991. — 240 с.
6. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Под ред. В.И. Соломатова. — М.: Стройиздат, 1988. — 312 с.
7. Кузнецов Г.К., Чиркова Е.А. Влияние силикатных наполнителей на отверждение полиэфирных смол // Пластические массы. — 1982. — № 3. — С. 20–23.
8. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. — М.: Наука, 1974. — 243 с.

УДК 666.123.22

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКОСОРТНЫХ КВАРЦЕВЫХ ПЕСКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛОТАРЫ И ЧЕРЕПИЦЫ

Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, А.В. Прошкина

Томский политехнический университет

E-mail: kazmina@tpu.ru

Установлена принципиальная возможность использования песка Кудровского месторождения Томской области в производстве тарного стекла. Обогащение фракции песка с размером частиц более 0,2 мм оттирочно-флотационным методом позволяет получать качественное тарное стекло коричневого цвета. С целью комплексного использования песка фракцию размером менее 0,2 мм предлагается применять в качестве наполнителя полимерной композиции для производства черепицы.

Ситуация с обеспечением стекольного производства Западно-Сибирского региона минеральным сырьем осложнена тем, что данный экономический район не имеет собственной базы кондиционного сырья, стекольные заводы вынуждены привозить сырьевые материалы из других районов России. В то же время потребность предприятий, выпускающих определенные виды стеклоизделий, в основном кварцсодержащем материале может быть удовлетворена за счет использования песка местных месторождений. Изучение и применение близлежащих песков взамен привозных способствует комплексному и эффективному использованию местных природных сырьевых материалов.

Объектом исследования в предлагаемой работе является песок Кудровского месторождения Томской области. Работа проводилась по двум направ-

лениям, связанным с исследованием возможности использования Кудровского песка в качестве кварцсодержащего сырья для производства стекла, а также в качестве наполнителя полимерной композиции для производства черепицы.

Выбор данных направлений связан, во-первых, со строительством в непосредственной близости от Кудровского месторождения завода по производству тарного стекла, во-вторых, с возросшим спросом на новые виды кровельных материалов. В настоящее время наряду с керамической черепицей широкое распространение получили сравнительно дешевые песчано-полимерные кровельные материалы [1]. Они имеют ряд преимуществ: высокая механическая прочность, меньший вес (в 2...2,5 раза легче керамической и цементной черепицы), высокая стойкость к воздействию плесени, грибков, кислот и др. [2].