

## ОРГАНИЗАЦИЯ НОВОГО ПРОИЗВОДСТВА РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ С КОРДОМ

Бендер А.В. – студент, Пантелеева Н.Л. – к.х.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Широкое распространение эластомеров, наполненных короткими волокнами, обусловлено специфичностью их свойств и возможностью переработки на обычном смесительном оборудовании. При этом наряду с общностью процессов приготовления и переработки смесей, содержащих технический углерод и волокнистые наполнители, переработка смесей, наполненных волокнами, имеет некоторые особенности[1]. Одна из таких особенностей - зависимость равномерности распределения и степени ориентации волокон не только от вида волокнистого наполнителя и его содержания, но и от формы и других геометрических параметров.

Наиболее важными факторами, определяющими свойства вулканизатов, армированных короткими волокнами, является их размер, соотношение длины к диаметру, сохранение этих размеров в процессе смешения, степень адгезии и содержание волокна в резиновой матрице.

Резиновые смеси, содержащие 1 мас.ч. измельченного полиамидного волокна различного фракционного состава, отличаются по своим физико-механическим свойствам (таблица 1). При увеличении длины волокна наблюдается снижение прочностных показателей[2].

Таблица 1 - Влияние фракционного состава измельченного волокна на физико-механические показатели вулканизатов

Показатели	Эталон (без волокна)	Волокно, пропущенное через решетку			
		3 мм	4 мм	7 мм	10 мм
Напряжение при 300% удлинении, МПа	11,3	10,0	10,0	11,8	11,9
Прочность при растяжении, МПа	17,5	17,7	16,3	16,1	16,1
Относительное удлинение, %	460	460	450	410	390
Остаточное удлинение, %	14	13	13	13	13
Соппротивление раздиру, кН/м	91,5	90,8	93,6	89,4	89,7
Усталостная выносливость при многократном растяжении, тыс. циклов	8,2	8,4	9,0	8,6	8,4
Истираемость на «МИР», м <sup>3</sup> /ТДж	44,2	47,3	51,0	58,2	58,8
Соппротивление образованию и возрастанию трещин, тыс. циклов	77,5	84,0	90,0	81,0	80,0
Выносливость при знакопеременном изгибе, тыс. циклов	18,0	45,9	58,0	20,9	21,4

Известно, что введение волокнистых наполнителей в резиновые смеси позволяет решить проблему повышения их ходимости и в настоящее время это является основной областью их использования.

В проекте производства резиновой смеси ПД-РЕ-Корд предлагается организация подготовительного цеха. В его состав будут входить два резиносмесителя 250/20, для изготовления

резиновой смеси, два агрегата из двух валцов, для листования смеси, и две установки фестонного типа, для охлаждения резиновой смеси.

Резиновая смесь на основе каучука общего назначения СКМС-30 АРКМ-15. Обрезиненный текстильный корд, в количестве 55 м.ч., вводится в резиносмеситель вместе с другими наполнителями, такими как техуглерод и мел. Для лучшего диспергирования наполнителей в резиновой смеси предлагается проводить смешение в две стадии, т.к. техуглерод лучше диспергируется при высоких температурах, которые можно достичь при отсутствии вулканизирующей системы.

Таким образом, ввиду наличия армирующего материала, изделия из данной резиновой смеси будут иметь высокую прочность, износостойкость, долговечность и сопротивление многократным деформациям.

### Список использованной литературы

1. Соловьев Е.М. Получение волокнистых наполнителей резин и пути улучшения их свойств: Тем. обзор./ Е.М. Соловьев, Т.Н. Несиоловская, И.А. Кузнецова. - М.:ЦНИИТЭнефтехим,1986.-50 с.

2. Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н., Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков. Издательство "Академия Естествознания", 2008.

### ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ ВЫНОСЛИВОСТИ АВТОПОКРЫШКИ 12.00R20 ИД-304

Грохотова Ю.В. – студент, Пантелеева Н.Л.-к.х.н., доцент  
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Автопокрышка 12.00R20 модели ИД-304 это покрышка радиальной конструкции в камерном исполнении. Радиальные шины по сравнению с диагональными имеют ряд технико - экономических преимуществ. В каркасе радиальных шин применяют текстильный корд, а в брекере - металлический. Каркас радиальной шины эластичнее, внутреннее трение в нем меньше.

Следовательно, уменьшаются затраты мощности на преодоление сопротивления качению. Но каркас сам по себе не в состоянии обеспечить приемлемую устойчивость и управляемость. Поэтому у радиальных шин мощный жесткий брекер. Жесткий брекер из обрезиненного металлокорда снижает проскальзывание элементов протектора и уменьшает его истирание, препятствует разнашиванию каркаса [1].

Автопокрышка 12.00R20 модели ИД-304 имеет норму слойности 18 и универсальный рисунок протектора. Применяется для троллейбусов, ЗИУ - 6835, ЗИУ - 682В, ЗИУ -9В, МАЗ, КраЗ, и прицепных составов к ним. Так же допускается установка на автомобили других производителей, при соблюдении скоростной и нагрузочной характеристик шин. Рисунок протектора состоит из 4-х рядов шашек, окружных канавок в центральной зоне беговой дорожки и грунтозацепов по ее краям.

Применение канавок различной ширины в сочетании с основным элементом рисунка в форме шашки и грунтозацепов сложной конфигурации обеспечивает тягово – сцепные свойства шины. Для улучшения самоочищаемости рисунка протектора в шине использована конфигурация канавок с различными углами наклона стенок у основания [2].

Универсальность этой шины – свойство, допускающее возможность ее применения на любых дорогах любого качества. Автопокрышка 12.00R20 ИД-304 является всесезонной, что позволяет покупателю экономить свой бюджет.

Проектом предлагается заменить капроновый корд 30КНТС, на анидный 45А. Это позволит уменьшить слойность каркаса и повысить эксплуатационную выносливость автопокрышки 12.00 R20 ИД-304. Применение анидного корда позволяет уменьшить слойность шины: изготавливать каркасы практически всех грузовых шин либо двухслойными, либо трёхслойными с минимальными доработками существующей технологии. При этом по

сравнению с серийными трёх- и четырёхслойными конструкциями улучшаются параметры напряженно-деформированного состояния, снижаются потери на качение, а также масса каркаса шины. К тому же материал хорошо выдерживает повышенные температуры, что вдобавок к повышенной прочности делает шину более долговечной. Изделие обладает меньшим сопротивлением качению, чем шина с каркасом из обрешиненного капронового корда [3].

### Список использованной литературы

1 Пневматические шины / С.М. Цукерберг, Р.К. Гордон, Ю.Н.Нейенкирхэн, В.Н. Прашкин.-М.: “Химия”, 1973.-264 с.

2 <http://specshina.ru>

3 Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. С.-Пб.: Издательство “ Научные основы и технологии, 2009.-180с.

### ПОЛУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ЛИГНИНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО М-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ, И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Дубровская Т.В. – студент, Я.В. Фролова – студент, Протопопов А.В. – к.х.н., доцент  
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Лигнин - ценное химическое сырьё, уже используемое во многих производствах и в медицине. Лигнин самостоятельно как материал находит ограниченное применение. Ежегодно в мире получается около 70 млн. тонн технических лигнинов. Лигнин является ценным источником химического сырья. К сожалению, пока это сырьё организационно, экономически и технически не слишком и не всегда доступно.

Эффективность настоящего исследования заключается в том, что предлагается комплексная переработка древесного сырья, что позволяет снизить текущие затраты в основном производстве и улучшить экологические показатели предприятий деревообрабатывающей отрасли.

В основном, он идёт в отход или на производство топливных брикетов. Редкое использование связано также с взрывоопасностью лигнина, что затрудняет его переработку. Одним из вариантов использования лигнина является синтез его производных, в частности – ацилирование.

Модифицированные препараты лигнина находят широкое применение в нефтедобывающей промышленности в качестве агентов, снижающих вязкость и повышающих нефтедобычу; при водоподготовке в качестве диспергаторов и ингибиторов отложения накипи; в композиционных материалах для замены фенолформальдегидных смол; в агропромышленном секторе в качестве добавок к кормам, питательных микроэлементов и удобрений, а так же пестицидов.

Лигнин выделяют из предварительно экстрагированной древесины в присутствии кислотных катализаторов, необходимых для ускорения гидролиза связей лигнина с гемицеллюлозными компонентами клеточной стенки, и, частично, эфирных связей собственно лигнина. Реагенты и растворители, применяемые для извлечения лигнина из древесины, часто связываются химически с лигнином, образуя его производные, менее склонные к реакциям конденсации (сшивания цепей), чем лигнин. Реакции конденсации лигнина, так же как и процессы делигнификации древесины, катализируются кислотами.

Древесина может рассматриваться как лигнинный пластик, усиленный целлюлозными волокнами. Лигнин в древесине можно модифицировать вместе с другими компонентами древесины путём пластикации (жидкий аммиак, мочевины, полиэтиленгликоль), ацетилирования, по реакции с фенолом и формальдегидом (использование древесной муки для производства фенолформальдегидных пластиков) и разделением волокна, используя пар высокого давления и последующее горячее прессование с получением твёрдого картона

(процессы Мэйсонит и Асилунд). Многие миллионы тонн древесины перерабатываются ежегодно целлюлозно-бумажной промышленностью с целью отделения лигнина от целлюлозных волокон. Следовательно, отработанные щелока целлюлозного производства являются наиболее доступным источником лигнина.

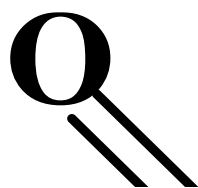
Целью нашей работы было получение сложных эфиров лигнина с м-аминобензойной кислотой в среде «трифторуксусная кислота - тионилхлорид».

Взаимодействие лигнина с ароматическими аминокислотами позволяет получить практически значимые продукты лигнина, которые могут быть использованы в различных областях народного хозяйства.

Сульфатный лигнин в ходе проделанной работы обрабатывался ацилирующей смесью: м-аминобензойная кислота – трифторуксусная кислота – тионилхлорид.

Процесс ацилирования можно представить следующими стадиями:

- взаимодействие м-аминобензойной кислоты с ТФУК при интенсивном перемешивании;



- добавление тионилхлорида к смеси и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия:



Для определения связанной кислоты использован метод потенциометрического титрования. По данным химического анализа на содержание связанной м-аминобензойной кислоты рассчитано количество связанных гидроксильных групп в лигнине.

Таблица 1 - Количество связанных гидроксильных групп в лигнине

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	12,12	16,36	18,47	19,73
2	15,96	17,73	19,87	21,99
3	18,57	20,11	21,09	22,23

5	19,11	20,68	21,99	22,87
---	-------	-------	-------	-------

С увеличением температуры и продолжительности синтеза наблюдается увеличение содержания связанной м-аминобензойной кислоты. Большие значения связанной м-аминобензойной кислоты могут быть обусловлены реакцией замещения хлорангидрида о-аминобензойной кислоты с метоксильными группами лигнина.

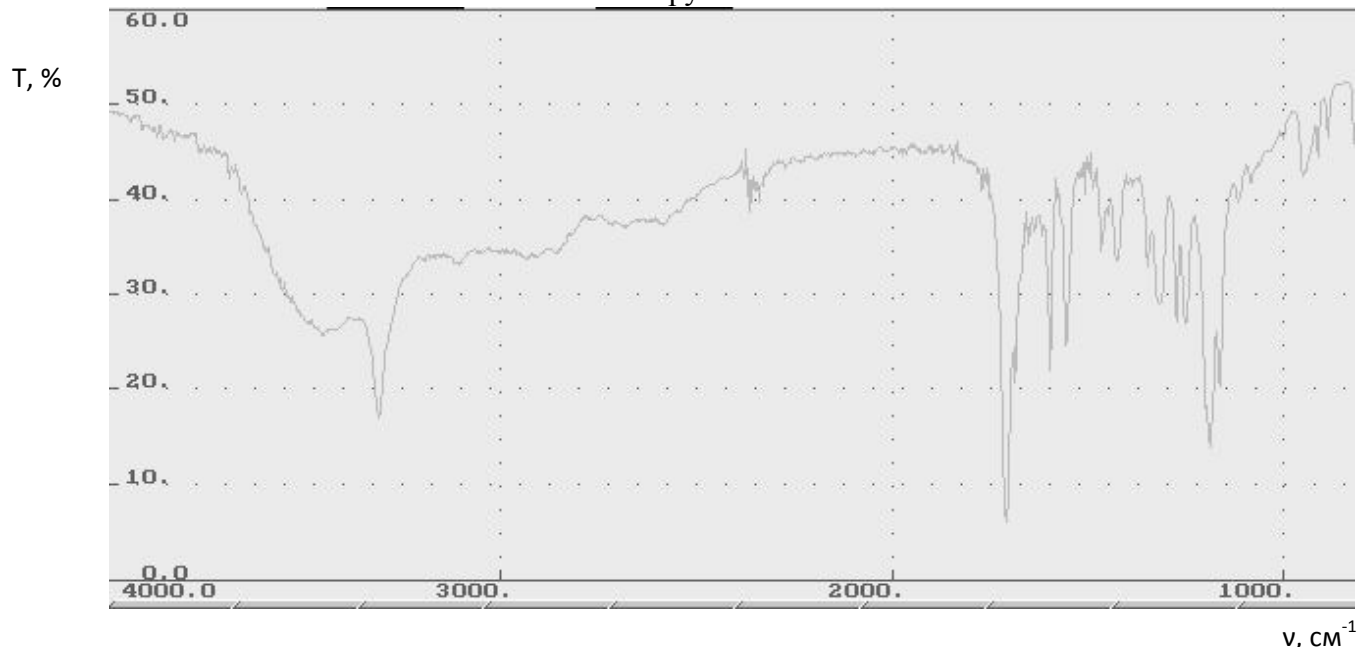


Рисунок 1 – ИК-спектр ацилированного лигнина

Анализ ацилированного лигнина методом ИК – спектроскопии (рисунок 1) показал наличие полос поглощения в области  $3600-3400\text{ см}^{-1}$  характерных для полос поглощения валентных колебаний  $\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$ -групп, при этом интенсивность полосы поглощения значительно ниже, чем у чистого лигнина и смещена к области  $3200\text{ см}^{-1}$ , что говорит о преобладании аминогрупп введенной кислоты. Полоса поглощения в области  $1730 - 1750\text{ см}^{-1}$ , имеющая большую интенсивность, характерна для валентных колебаний  $\text{CO}$  – групп в сложных эфирах, и подтверждает образование м-аминобензоата лигнина с высоким содержанием в связанном виде м-аминобензойной кислоты. Присутствие полос поглощения в областях  $1610 - 1450\text{ см}^{-1}$ , ответственных за колебания ароматического кольца, обосновывается присутствием структурных единиц остаточного лигнина, увеличивают свою интенсивность в связи с введением ароматической кислоты.

В ходе проведенных экспериментов были получены м-аминобензоаты лигнина с содержанием м-аминобензойной кислоты до 22 % от массы ацилированного лигнина. Методом ИК-спектроскопии доказано образование о-аминобензоата лигнина.

### Список использованной литературы

1. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А. и др. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов //Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 5–14.
2. В.В. Коньшин, В.Г. Шабалин, А.А. Беушев, Н.А. Чемерис, М.М. Чемерис Исследование реакции ацилирования лигниноцеллюлозных материалов смесью карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота // ИВУЗ. «Лесной журнал». – 2003. - №4.-С. 92-93.
3. Браунс Ф.Э, Браунс Д.А. Химия лигнина. М.: Изд-во «Лесная промышленность», 1964. – 864 с..

4. Investigation of the photo-oxidative chemistry of acetylated softwood lignin / Yunqiao Pu, Sean Anderson, Lucian Lucia, Arthur J. Ragauskas // Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry - J PHOTOCHEM PHOTOBIOLOG A-CHEM , vol. 163, no. 1, pp. 215-221, 2004.

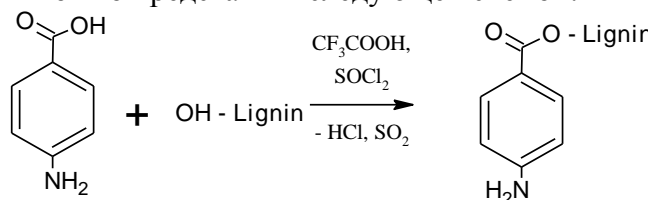
#### АЦИЛИРОВАНИЕ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА П-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Клевцова М.В. – студент, Артемьева М.А.– студент, Протопопов А.В. – к.х.н., доцент  
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Древесина может рассматриваться как лигнинный пластик, усиленный целлюлозными волокнами. Лигнин в древесине можно модифицировать вместе с другими компонентами древесины путём пластикации и разделением волокна, используя пар высокого давления и последующее горячее прессование с получением твёрдого картона. Многие миллионы тонн древесины перерабатываются ежегодно целлюлозно-бумажной промышленностью с целью отделения лигнина от целлюлозных волокон.

Ранее авторами [2,3,] была показана возможность синтеза сложных эфиров целлюлоз с ароматическими кислотами при ацилировании из ЛЦМ *n*-аминобензойной и салициловой кислотами. Целью настоящей работы являлось изучение процесса ацилирования лигнина *p*-аминобензойной кислотой в присутствии ТФУК и ТХ.

Процесс ацилирования можно представить следующей схемой:



Полученный продукт осаждали в воду и промывали до нейтральной среды. По данным содержания связанной *p*-аминобензойной кислоты была рассчитана степень замещения. Данные расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание связанной *p*-аминобензойной кислоты в полученных *p*-аминобензоатах лигнина (%)

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°С)			
	25	35	45	55
1	16,49	17,28	17,87	19,21
2	19,42	20,58	20,60	20,90
3	19,64	21,36	21,86	22,29

С увеличением температуры и продолжительности синтеза наблюдается увеличение содержания связанной *p*-аминобензойной кислоты. Большие значения связанной *p*-аминобензойной кислоты могут быть обусловлены реакцией замещения хлорангидрида *p*-аминобензойной кислоты с метоксильными группами лигнина.

T, %

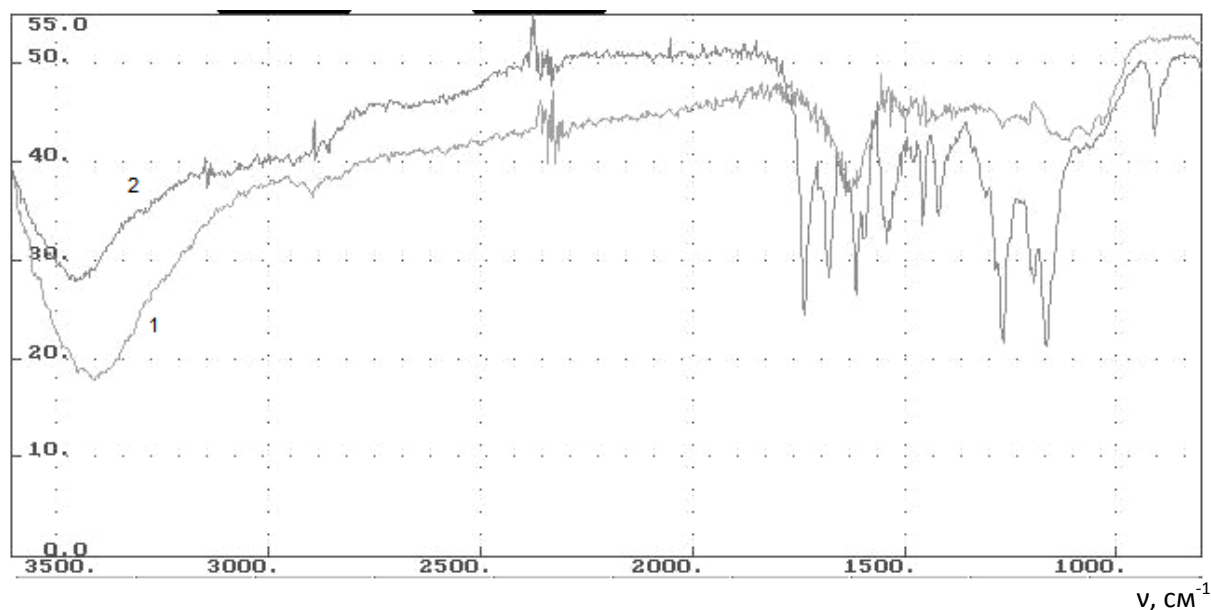


Рисунок 1 – ИК-спектр сульфатного лигнина (1) и ацилированного лигнина (2)

Анализ методом ИК – спектроскопии (рисунок 1) показал наличие полос поглощения в области  $3600-3400\text{ см}^{-1}$  характерных для полос поглощения валентных колебаний  $\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$ -групп, при этом интенсивность полосы поглощения значительно ниже, чем у чистого лигнина и смещена к области  $3200\text{ см}^{-1}$ , что говорит о преобладании аминогрупп введенной кислоты. Полоса поглощения в области  $1730 - 1750\text{ см}^{-1}$ , имеющая большую интенсивность, характерна для валентных колебаний  $\text{CO}$  – групп в сложных эфирах, и подтверждает образование п-аминобензоата лигнина с высоким содержанием в связанном виде п-аминобензойной кислоты.

#### Список использованной литературы

1. Новиков О.Н. Пути глубокой переработки лигнина по безотходной технологии// <http://www.ekolog.irks.ru/page4.html>
2. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.
3. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин. Модифицирование древесины осины с целью получения м-аминобензоатов целлюлозы // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2010, № 3. - С. 225-228.

#### ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЗАГОТОВОК ДЛЯ ПОДРЕЛЬСОВЫХ ПРОКЛАДОК ИЗ РЕЗИНОКОРДНОЙ СМЕСИ

Конева Ю.М. – студент, Пантелеева Н.Л. – к.х.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Прокладки-амортизаторы для рельсовых креплений железнодорожного пути применяются в конструкциях железнодорожного пути, используются в качестве амортизаторов под подошву рельсов или под металлические подкладки.

Прокладки подрельсовые укладывают под рельсовую подошву между рельсом и стальной подкладкой. Таким образом, подрельсовые прокладки способствуют снижению динамических нагрузок, а также увеличению продольной устойчивости рельсов и электроизоляции на железобетонных шпалах и предохранения от износа на деревянных шпалах[1].

Прокладки-амортизаторы изготавливаются в соответствии с ТУ 2539-161-011 24 323-2003. Показатели качества прокладок-амортизаторов обеспечивают выполнение требований норм безопасности на железнодорожном транспорте.

Применяются на железобетонных шпалах для повышения продольной устойчивости рельсов на магистральных путях. Используются прокладки в конструкциях железнодорожного пути скрепления КБ в качестве амортизаторов под подошву рельсов типов Р65 и Р75.

Прокладки изготавливаются: исполнения «Б» – базовое (ресурс эксплуатации 350 млн. тонн брутто пропущенного груза), исполнения «Д» – долговечные (ресурс эксплуатации 700 млн. тонн брутто пропущенного груза) и исполнения «ПД» - повышенной долговечности (ресурс эксплуатации 1,0 млрд. тонн брутто пропущенного груза)[2].

Основные характеристики:

1 Прокладки должны соответствовать настоящим техническим требованиям и чертежам, разработанным или согласованным ПТКБ ЦП ОАО «РЖД» и утверждённым Департаментом пути и сооружений ОАО «РЖД» в установленном порядке.

2 Прокладки изготавливают по технологической документации, разработанной и утверждённой производителями в установленном порядке.

3 По своим физико-механическим показателям прокладки должны отвечать требованиям указанным в ЦПТ.

4 Во внешнем виде допускаются отклонения прописанные в ЦПТ

5 Для оценки внешнего вида прокладок предприятием-изготовителем допускается применять контрольные образцы, согласованные головным разработчиком технических требований и утвержденные Департаментом пути и сооружений ОАО «РЖД».

**Технические характеристики прокладки ЦП 143:**

- размер – 165x148x7;
- температурный режим – от -60°С до +60°С;
- ресурс эксплуатации – 700 млн. тонн пропущенного груза.
- вес 0,25 кг[3].

На данный момент в производстве заготовок подрельсовых прокладок активно задействован ручной труд. Резиновая лента нарезается на заготовки вручную, что является довольно долгим процессом.

Целью данной работы, является организация производства заготовок таким образом, чтобы увеличить производительность за счет автоматизации производства. Предлагается полное техническое перевооружение линии изготовления заготовок. Вместо вальцевания и ручной нарезки заготовок, будет организована линия, включающая три основных элемента: экструдер, охлаждающая установка и ножи.

Новая линия даст ряд преимуществ:

- более точный раскрой заготовок.
- значительное увеличение производительности.
- сокращение рабочих единиц.

Таким образом, можно сделать вывод о целесообразности организации новой линии производства подрельсовых прокладок.

#### Список использованной литературы

- 1 <http://www.railfasteners.ru/1-11-rail-pad.html> 30. 03. 2013
- 2 <http://rezinoteh.com.ua/page6.html> 30. 03. 2013
- 3 Технические требования ЦПТ 11/100 ОАО «РЖД». – М., - 2009. - 41 с.



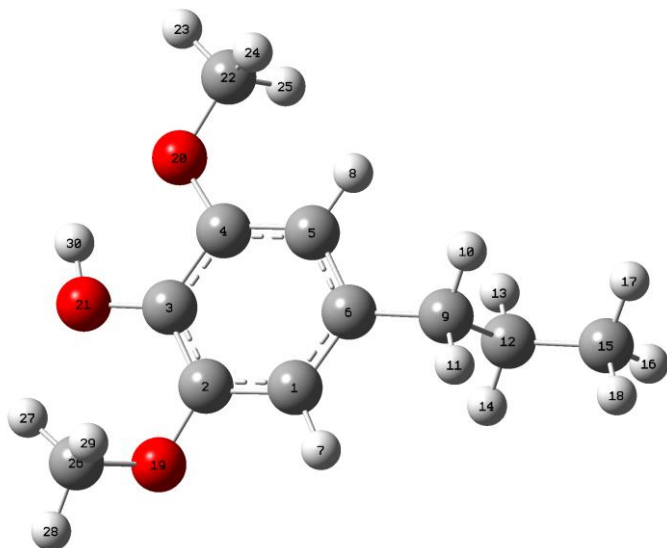
## ЯМР $^{13}\text{C}$ -СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГНИНА ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

Кульдешова О. А. – студент, Ширяев Д. В. – инженер, Мусько Н. П. – к.х.н., доцент  
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова(г. Барнаул)

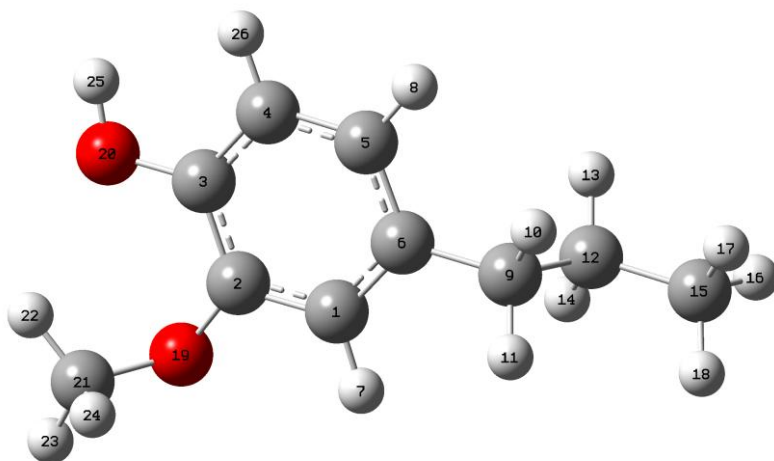
Метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии находит широкое применение при анализе органических соединений и представляется перспективным при изучении растительного сырья. Наиболее информативным метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии является при исследовании процессов, происходящих в ароматической составляющей растительного сырья [1]. Изучение углеводной части методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии затруднено вследствие химических и конформационных неоднородностей цепей полисахаридов, вызывающих уширение резонансных линий.

В настоящей работе данный метод был применен для изучения ароматической составляющей лигнина осины.

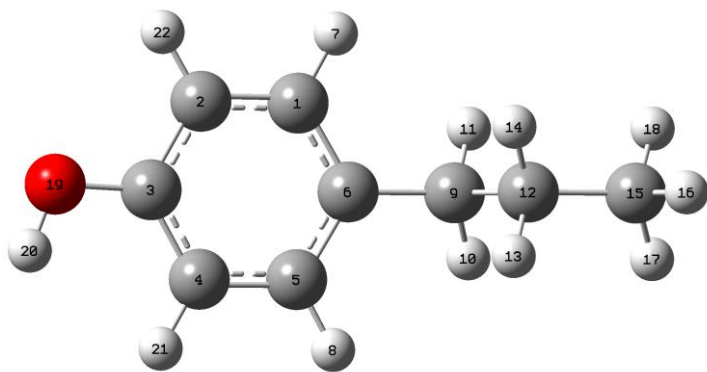
С целью соотнесения химических сдвигов лигнинной части спектров были использованы модели основных фенилпропановых единиц лигнина (рисунок 1) и, на их основе, методом квантовохимического расчета DFT с применением базиса B3LYP 6-311G в программе Gaussian были рассчитаны положения химических сдвигов (ХС) для атомов углерода соответствующих ФПЕ (рисунок 1, таблица 1).



Структура 1 – Сирингильное звено



Структура 2 – Гваяцильное звено



Структура – 3 *n*-оксифенильное звено

Рисунок 1 – Модельные соединения ФПЕ лигнина

Таблица 2 – Расчет химических сдвигов в ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрах для основных ФПЕ лигнина

Структура 1		Структура 2		Структура 3	
№ атома	Значение ХС	№ атома	Значение ХС	№ атома	Значение ХС
2	134,85	3	135,00	3	141,80
4	134,44	2	134,91	6	122,87
3	126,13	6	124,61	1	116,39
6	122,28	1	110,96	5	115,01
1	102,83	5	109,55	2	101,80
5	89,66	4	100,79	4	98,82
26	48,79	21	48,98	9	32,77
22	45,36	9	32,72	12	23,83
9	33,41	12	23,85	15	6,88
12	23,91	15	6,89		
15	6,89				

Применение расчетных значений химических сдвигов атомов углерода основных ФПЕ в совокупности с литературными данными ЯМР спектроскопического исследования растительного сырья [1, 2] позволило более точно отнести сигналы ароматической части исследуемых образцов древесины осины.

Известно, что для каждой породы растительного сырья характерно преобладание в макромолекулах одной из ФПЕ, однако это преобладание не будет абсолютным. Так для лигнина древесины осины характерно преобладание сирингильных ФПЕ над содержанием гваяцильных звеньев. Данные, опубликованные в литературе, подтверждены ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектром, представленном на рисунке 2. Отсутствие полосы в области 165-162 м.д. говорит о практически полном отсутствии *n*-оксифенильных звеньев. Ярко выраженный интенсивный пик в области 153 м.д., отвечающий за С-3 в G при 5-5 связи; С-3, С-5 в S ФПЕ, С $\alpha$  в Ag – СН=СН-СНО и С-3, С-5 в G с замещением у С-5 и отсутствие полосы в области 194 м.д. позволят исключить в макромолекуле лигнина наличие структуры Ag – СН=СН-СНО. Область 149-142 м.д. представлена довольно большим количеством пиков, в данной области возможно наложение пиков, ответственных за разные атомы углерода, которые относятся к гваяцильным и сирингильным ФПЕ. Это: С- в G (149,2 м.д.), С-3 в G', С-3 в G, С-3 и С-5 в S' (область 147 м.д.), С-4 в G' (145,3 м.д.), С-4 в G при 5-5 связи (143,3

м.д.), С-1 и С-5 в G` при 5-5 связи. Область 142-127 м.д. с максимумами химического сдвига (ХС) приходящимися на 136 и 133 м.д. также косвенно указывают на наличие в макромолекуле лигнина сиригильных и гваяцильных единиц.

Пики в области более высоких полей малоинформативны так как перекрываются с пиками характерными для других компонентов растительной массы.

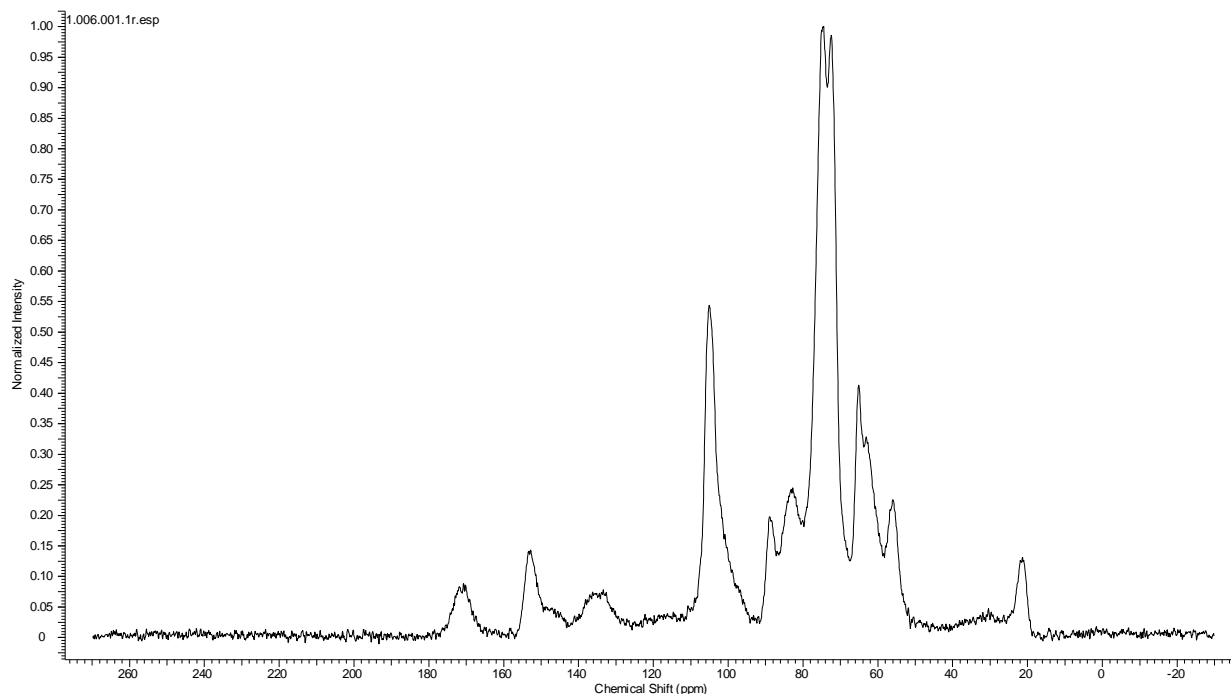


Рисунок – 1 ЯМР <sup>13</sup>С спектр древесины осины

Вышеизложенное позволяет сделать вывод о том, что макромолекулы лигнина древесины осины построены из сиригильных и гваяцильных ФПЕ с преобладанием сиригильных.

### Список использованной литературы

1. Г.А. Калабин, Л.В. Каницкая, Д.Ф. Кушнарв Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2000. – 408 с.
2. Л. В. Каницкая количественная <sup>13</sup>С ЯМР спектроскопия лигнинов Л. В. Каницкая, И. А. Козлов, В. А. Бабкин, Э. Н. Дерягина / Химия растительного сырья. 1998. С.35-40.

### ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ТОРМОЗНОЙ КОЛОДКИ ДЛЯ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ПОДВИЖНОГО СОСТАВА

Морозова К.В. – студент, Беушева О.С. – к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Тормозная колодка — часть тормозной системы и её основной рабочий компонент. Именно тормозная колодка создаёт тормозное ускорение, за счёт взаимодействия с поверхностью катания колеса или тормозного диска и преобразования силы нажатия в тормозной момент. Активно применяются на автомобилях, поездах, мотоциклах и велосипедах.

В состав современной фрикционной колодки входят керамика, специальные смолы, синтетический каучук, органические и минеральные волокна, наполнители и модификаторы.

Состав фрикционных материалов довольно сложен, и у каждой фирмы-изготовителя тормозных колодок он свой. Дело в том, что при торможении колодки очень сильно нагреваются, порой до тысячи градусов. При этом они должны уверенно переносить такие экстремальные температуры, не разрушаться и не терять при этом своих фрикционных свойств.

Наполнение полимерных материалов является одним из важнейших способов формирования заданных технологических и эксплуатационных свойств. Так же введение наполнителей способствует увеличению объема материала, снижая его себестоимость. Степень и характер влияния наполнителей на свойства определяется множеством факторов – природой, формой и размером частиц наполнителя, распределенного в среде полимера, особенностями взаимодействия с полимером, количеством наполнителя и характером его распределения и т.д.

Наиболее широко в химической промышленности используются различные марки технического углерода, которые обладают значительным усиливающим эффектом и обеспечивают хорошие технологические и эксплуатационные свойства резин на основе большой гаммы каучуков. Однако, технический углерод вырабатывается из дефицитного нефтяного сырья и оказывает негативное влияние на экологию.

В значительных объемах асбестовая промышленность потребляет природные минеральные наполнители. Они в меньшей степени проявляют усиливающий эффект, к тому же имеют сравнительно низкие значения удельной геометрической адсорбционной поверхности, но их применение улучшает экономику производства.

В последние годы в рамках программы расширения сырьевой базы и оценки эффективности использования углеродсодержащих материалов началось исследование природных минералов, входящих в группу шунгитов, значительными запасами которых обладают Россия и Казахстан. Этот вид минерального сырья, являющегося природным органосиликатом сложного состава, оказался достаточно интересным и перспективным для наполнения полимерных композиций.

Шунгиты представляют собой микрогетерогенные композиционные материалы, включающие в себя тонкодисперсные фазы углерода в скрытокристаллической графитированной форме, диоксид кремния, микроэлементы в составе силикатов и других соединений, небольшое количество органических веществ и воду. Отмечается также присутствие в незначительных количествах соединений магния, алюминия, серы, калия, железа, никеля.

Рядом исследователей установлено, что шунгиты, как основной наполнитель, являются малоактивными наполнителями, сравнимыми по своему действию с каолином, мелом и малоактивным техническим углеродом. Однако при их использовании в комбинации с техническим углеродом или с кремнекислотными наполнителями, они, в отличие от других неактивных наполнителей, способствует сохранению, а в ряде случаев и к улучшению упругопрочностных свойств резин.

Таким образом, шунгитовые наполнители можно использовать в резиновых смесях на основе различных типов каучуков как разбавитель резин, удешевляя производство, без ухудшения физико-механических свойств, с дополнительным введением их в смеси до 20 и более массовых частей. Также их можно использовать для замены средне- и малоактивных марок техуглерода в комбинации с активными марками, при этом общая степень наполнения может быть увеличена на 10 – 50 %, а также использовать их для полной замены минеральных наполнителей без изменения дозировки. Резины с добавлением шунгитов технологичней, чем техуглерод и белая сажа. Эти наполнители хорошо диспергируются, улучшая способность резиновых смесей к переработке, характеризуются низким уровнем пыления.

## РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУР ПОКРОВНЫХ РЕЗИН ДЛЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ РАДИАЛЬНЫХ ШИН

Похорукова И.Л. – студент, Пантелеева Н.Л. – к.х.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Шина – одно из наиболее важных элементов колеса. Обеспечивает контакт транспортного средства с дорожным полотном, предназначена для поглощения незначительных колебаний, вызываемых несовершенством дорожного покрытия, реализации и восприятия сил, возникающих в пятне контакта [1].

Шины, используемые на сельскохозяйственной технике, должны обладать качествами, отличными от качества легковых или грузовых дорожных шин. В зависимости от расположения кордовых нитей в каркасе шины делят на: диагональные и радиальные. Производство радиальной обладает рядом неоспоримых преимуществ: большим местом контакта, меньшим внутренним давлением, равномерностью распределения давления на грунт, лучшим поглощением вибраций, большим сроком износа протектора [2].

К покровным резинам относят резины протектора и боковины. Эти резины обеспечивают взаимодействие автомобиля с дорогой и защиту каркаса шин от механических и атмосферных воздействий.

Целью данной работы явилась разработка рецептур покровных резин для сельскохозяйственных радиальных шин.

Разработка рецептуры резин для различных деталей шин должна проводиться на основе анализа режима и условий нагружения резины, требований к шинам различного назначения, результатов исследования зависимости выходных характеристик резин от их более простых свойств, а также свойств материалов.

Основная задача при создании резин состоит в нахождении оптимального баланса между выходными характеристиками резин, обеспечивающими поставленные требования, технологическими свойствами, удовлетворяющими условиям действующего производственного процесса [3].

Тяговые возможности транспортного средства прямо связаны с коэффициентом трения протекторных резин, а долговечность шин - с износостойкостью резин. Топливная экономичность шин и их сопротивление качению, основной вклад в которые вносит протектор, определяются гистерезисными потерями протекторных резин. Снижение теплообразования (и, соответственно, гистерезисных потерь) в протекторе сокращает выход шин по дефектам «отслоение протектора» и «разрушение каркаса» и повышает надежность и ремонтпригодность шин. Для протекторных резин сельхоз транспорта, эксплуатирующихся с большим плечом пробега теплообразование и, следовательно, гистерезисные потери в протекторе становятся фактором, определяющим надежность и долговечность шин [3].

Основными свойствами, обеспечивающими необходимые эксплуатационные характеристики боковины, являются стойкость к воздействию озона, разрастанию трещин при изгибе и высокая усталостная выносливость. Требования к усталостным свойствам резин боковин радиальных шин существенно выше, чем к боковинам диагональных шин. Это связано, во-первых, с тем, что для радиальных шин уровень максимальных деформаций резины боковин примерно в 2 раза выше, чем для шин диагональной конструкции, и во-вторых, с повышенной долговечностью шин радиальной конструкции [4].

Разработка рецептур резин для различных деталей шин основывается на результатах работы в области изучения механики шин и резин, физико-химии наполненных резин, материаловедения. В таблице 1 показана рецептурная карта резиновой смеси 4БР-652-12, в таблице 2 - 4БР-91-12.

Таблица 1 – навески резиновой смеси 4БР-652-12. Назначение смеси протектор(боковина)

Наименование	На 100 масс. Ч. каучука, массовые доли		
	1 вариант	2 вариант	3 вариант

НК, марки SVR-3L	-	50.00	-
СКИ-3, пл. 0,30-0,41 ед	50.00	-	40.00
СКД вяз. 40-50 ед.	50.00	50.00	40.00
СКМС-30АРК вяз 45-54 ед	-	-	20.00
Сера молотая	1.20	1.10	1.20
Альтакс порошок	-	-	0.80
Сульфенамид Ц	0.80	0.70	-
Ангидрид фталевый	0.50	0.40	0.50
Бензойная кислота	0.30	0.50	0.30
Белила цинковые	5.00	4.00	4.00
Кислота стеариновая	2.00	2.50	2.00
Канифоль талловая	2.00	3.00	2.00
Смола стирольно-инденовая	3.00	3.00	2.00
Масло ПН-6Ш	11.00	2.00	12.00
Микровоск ЗВП	2.00	3.00	2.00
Ацетонанил Н	2.00	2.00	2.00
Диафен ФП	1.20	2.00	1.20
Углерод технический N-550	55.00	55.00	56.00
Итого	186.00	179.20	186.00

Таблица 2 – Навески резиновой смеси 4БР-91-12. Назначение смеси протектор (беговая).

Наименование	На 100 масс. Ч. каучука, массовые доли			
	1 вариант	2 вариант	3 вариант	4 вариант
СКИ-3, пл 0.36-0.41 ед	50.00	50.00	50.00	50.00
СКД вяз. 40-50 ед.	30.00	30.00	30.00	30.00
СКМС-30АРКМ-15 вяз 47-54 ед	20.00	20.00	20.00	20.00
Сера молотая	1.70	1.70	1.70	2.00
Сульфенамид М	1.30	1.30	-	-
Сульфенамид Ц	-	-	1.30	1.80
Гексол ХПИ	0.40	-	-	-
Сантогард РVI	-	-	-	0.20
Ангидрид фталевый	0.50	0.50	0.50	-
Белила цинковые	5.00	5.00	5.00	4.00
Кислота стеариновая	2.00	2.00	2.00	2.00
Канифоль талловая	1.00	1.00	1.50	2.00
Смола кумарон-инденовая	2.00	2.00	4.00	3.00
Масло ПН-6Ш	14.00	14.00	14.00	14.00
Микровоск ЗВП	2.00	2.00	2.00	2.00
Диафен ФП	1.00	2.00	2.00	1.20
Ацетонанил Н	2.00	2.00	2.00	2.00
Углерод технический N-220	55.00	55.00	55.00	57.00

После изготовления всех вариантов резиновых смесей, были проведены испытания, результаты которых представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Пласто-эластические, физико-механические и динамические свойства резиновых смесей.

Резиновая смесь Наименование показателей	4БР-652-12			4БР-91-12			
	1 вариант	2 вариант	3 вариант	1 вариант	2 вариант	3 вариант	4 вариант
Пластичность, ед	0,43	0,49	0,43	0,42	0,39	0,40	0,41
Мягкость, ед	0,41	0,46	0,40	0,45	0,43	0,44	0,45
Эластическое восстановление, мм	0,45	0,49	0,46	0,49	0,52	0,60	0,57
Вязкость, усл.ед	56	53	50	50	49	48	48
Реометрические характеристики при температуре 155 °С	1,97 9,66 7,7 8,9 15,2	1,98 11,03 7,4 13,1 23,5	1,68 9,67 9,2 15,1 24,8	2,16 17,86 5,8 11,9 21,7	2,29 19,06 5,9 8,7 13,4	2,31 17,86 4,8 6,1 10,4	2,38 18,14 6,5 8,5 13,4
Скорчинг, Т=130°С	32,4 42,5	25,6 32,3	33,6 41,8	29 38	25,6 29,7	18,6 20,5	27,3 31,0
Условное напряжение при 300% удлинении	51	57	53	94	97	84	85
Условная прочность при растяжении	164	167	160	205	188	188	204
Относительное удлинение при разрыве	710	660	750	535	485	520	550
Сопrotивление раздиру	86	91	87	91	86	85	88
Истираемость	-	-	-	65	74	77	72
Эластичность по отскоку	-	-	-	33 50	32 50	32 45	32 45

По результатам исследований из трех вариантов смеси 4БР-652-12 был выбран первый вариант. Из четырех вариантов смеси 4БР-91-12 был выбран четвертый вариант. Эти варианты смесей, более остальных, соответствуют требованиям к резинам для сельскохозяйственных радиальных шин.

#### Список использованной литературы

4 [http://ru.wikipedia.org/wiki/%C0%E2%F2%EE%EC%EE%E1%E8%EB%FC%ED%E0%F\\_%F8%E8%ED%E0](http://ru.wikipedia.org/wiki/%C0%E2%F2%EE%EC%EE%E1%E8%EB%FC%ED%E0%F_%F8%E8%ED%E0) 26. 03. 2013

5 <http://www.potatosystem.ru/gotovim-obuv-dlya-selhoztehniki/> 26. 03. 2013

6 Пичугин А.М., Материаловедческие аспекты создания шинных резин. Научное издание – М., - 2008. - 383 с.

7 Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М., Общая технология резины, 4 изд., М., 1978. – 528 с.

## КИНЕТИКА АЦИЛИРОВАНИЯ О-АМИНОБЕНЗОАТОВ ЛИГНИНА В СРЕДЕ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Радкина О.В. – студент, Фролова Я.В. - студент, Протопопов А.В.- доцент  
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Для проведения данной НИР использовался сульфатный лигнин. Он ограниченно применяется в производстве полимерных материалов, фенолформальдегидных смол, и как компонент клеящих композиций в производстве ДСП, картона, фанеры. Лигнин самостоятельно как материал находит ограниченное применение. В основном, он идёт в отход или на производство топливных брикетов. Редкое использование связано также с взрывоопасностью лигнина, что затрудняет его переработку.

Эффективность настоящего исследования заключается в том, что предлагается комплексная переработка древесного сырья, что позволяет снизить текущие затраты в производстве и улучшить экологические показатели предприятий деревообрабатывающей отрасли.

Проводимые на кафедре ТППиЭ АлтГТУ в течение нескольких лет исследования, показали возможность получения СЭЦ из целлюлозосодержащего сырья – древесины. В связи с тем, что получение лигнина с ароматическими кислотами не исследовано, представлялось интересным изучить взаимодействие лигнина с ароматическими кислотами, в частности с о-аминобензойной кислотой.

Целью нашей работы было получение сложных эфиров лигнина с ОАБК в среде «трифторуксусная кислота - тионилхлорид».

Взаимодействие лигнина с ароматическими аминокислотами позволяет получить практически значимые продукты лигнина, которые могут быть использованы в различных областях народного хозяйства.

Сульфатный лигнин в ходе проделанной работы обрабатывался ацилирующей смесью: о-аминобензойная кислота – трифторуксусная кислота – тионилхлорид. Трифторуксусная кислота в процессе ацилирования лигнина выполняет роль растворителя и катализатора реакции.

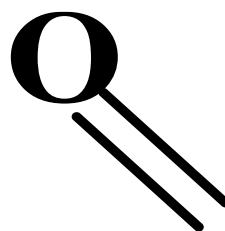
Процесс ацилирования можно представить следующими стадиями:

- взаимодействие о-аминобензойной кислоты с ТФУК при интенсивном перемешивании;



- добавление тионилхлорида к смеси и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия:





Для определения связанной кислоты использован метод потенциометрического титрования. По данным химического анализа на содержание связанной о-аминобензойной кислоты рассчитано количество связанных гидроксильных групп в лигнине.

Таблица 1 - Количество связанных гидроксильных групп в лигнине

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	13,49	17,28	17,87	19,21
2	18,58	19,39	20,60	20,9
3	19,42	20,58	21,06	21,86
5	19,64	21,36	21,43	22,29

С увеличением температуры и продолжительности синтеза наблюдается увеличение содержания связанной о-аминобензойной кислоты. Большие значения связанной о-аминобензойной кислоты могут быть обусловлены реакцией замещения хлорангирида о-аминобензойной кислоты с метоксильными группами лигнина.

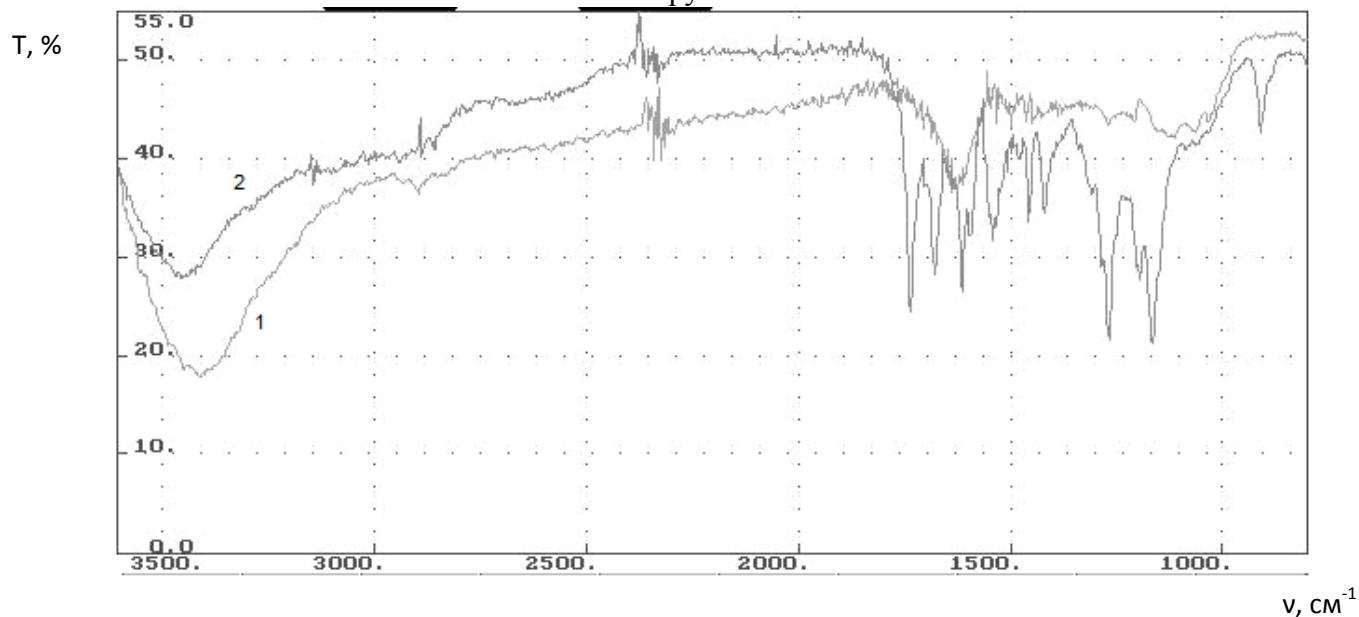


Рисунок 1 – ИК-спектр сульфатного лигнина (1) и ацилированного лигнина (2)

Анализ ацилированного лигнина методом ИК – спектроскопии (рисунок 1) показал наличие полос поглощения в области 3600-3400 см<sup>-1</sup> характерных для полос поглощения валентных колебаний NH<sub>2</sub> и OH-групп, при этом интенсивность полосы поглощения значительно ниже, чем у чистого лигнина и смещена к области 3200 см<sup>-1</sup>, что говорит о преобладании аминогрупп введенной кислоты. Полоса поглощения в области 1730 – 1750 см<sup>-1</sup>, имеющая большую интенсивность, характерна для валентных колебаний СО – групп в сложных эфирах, и подтверждает образование о-аминобензоата лигнина с высоким содержанием в связанном виде о-аминобензойной кислоты. Присутствие полос поглощения в областях 1610 – 1450 см<sup>-1</sup>, ответственных за колебания ароматического кольца, обосновывается присутствием структурных единиц остаточного лигнина, увеличивают свою интенсивность в связи с введением ароматической кислоты.

В ходе проведенных экспериментов были получены о-аминобензоаты лигнина с содержанием о-аминобензойной кислоты до 22 % от массы ацилированного лигнина. Методом ИК-спектроскопии доказано образование о-аминобензоата лигнина.

### Список использованной литературы

1. Новиков О.Н. Пути глубокой переработки лигнина по безотходной технологии// <http://www.ekolog.irks.ru/page4.html>
2. Л.А. Першина, Н.Г. Базарнова, М.В. Ефанов. Исследование превращений лигнина в процессе этерификации механохимически активированной древесины осины. 1. Этерификация гидроксильных групп лигнина // Химия растительного сырья. – Барнаул: Изд-во АлтГУ, 1999. №1. С. 107–111
3. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.
4. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин. Модифицирование древесины осины с целью получения м-аминобензоатов целлюлозы // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2010, № 3. - С. 225-228.

### ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА С $\epsilon$ -АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТИОНИЛХЛОРИДА В СРЕДЕ ТРИФТОРУКСОСНОЙ КИСЛОТЫ.

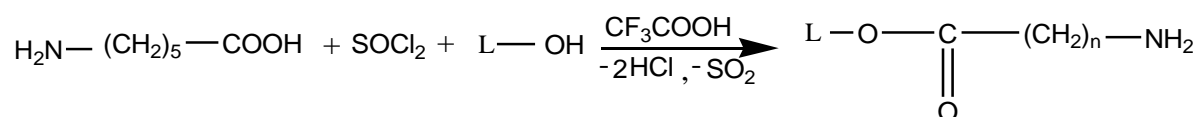
Рогова А.С. - студент, Ефрюшин Д.Д - аспирант, Коньшин В.В. - к.х.н., Мусько Н.П. - к.х.н. Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Среди крупнотоннажных отходов целлюлозно-бумажного производства особое место занимают технические лигнины. По своей химической природе технические лигнины являются ароматическими полимерами, макромолекулы которых содержат различные функциональные группы (-ОН алифатические, -ОН фенольные, -СООН, -С=О и др.). Для практического применения необходима модификация лигнинов, в том числе и химическая.

В результате химической модификации лигнины приобретают ряд ценных свойств: повышенная растворимость в ряде органических растворителей, способность адсорбировать ионы поливалентных и радиоактивных металлов ( $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  и др.), возможность производства биологически активных (например, для производства водорастворимых хирургических нитей, пленок и т.д.) полимерных материалов [1].

Целью нашего исследования является модификация технических лигнинов (на примере сульфатного лигнина)  $\epsilon$ -аминокапроновой кислотой в присутствии тионилхлорида (ТХ) в среде трифторуксусной кислоты (ТФУК).

Реакция взаимодействия сульфатного лигнина (L-OH) с  $\epsilon$ -аминокапроновой кислотой протекает следующим образом:



Продукты ацилирования  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты (ацилированный лигнин) представляют собой порошки белого-серого цвета с розовым оттенком, частично растворимые в ТФУК. В качестве осадителя был выбран ацетон. При высаживании в другие осадители, например, в воду или изопропиловый спирт, получаемые продукты частично растворялись.

Результаты ацилирования сульфатного лигнина представлены в таблице 1.

Таблица 1- Результаты взаимодействия сульфатного лигнина с  $\epsilon$ -аминокапроновой кислотой в присутствии тионилхлорида в среде ТФУК

Продолжительность синтеза, ч	Температура процесса ацилирования, °С		
	20	30	40
	Количество прореагировавших ОН групп		
1	5,77	-	-
2	8,14	6,70	9,92
3	10,72	7,47	8,46
4	8,10	7,81	8,43
5	5,85	7,82	9,13

Поскольку количество прореагировавших ОН- групп не превышает 11 % можно предположить, что в реакцию взаимодействия с  $\epsilon$ -аминокапроновой кислотой вступают преимущественно алифатические гидроксильные группы лигнина. Таким образом, при обработке сульфатного лигнина смесью “ $\epsilon$ -аминокапроновая кислота – ТХ – ТФУК” получают продукты ацилирования лигнина с количеством прореагировавших ОН-групп 5,77 - 10,72.

#### Список использованной литературы

1. Suhas, P.J.M. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review [Текст] / P.J.M. Suhas, M.M.L. Ribeiro Carrot // Bioresource Technology. 2007. Vol. 98. P. 2301-2312

### ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОДРЕЛЬСОВЫХ ПРОКЛАДОК ИЗ ПОЛИУРЕТАНОВ

Саушкина С.С. – студент, Пантелеева Н.Л. – к.х.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Барнаульский завод Резиновых Технических Изделий начал функционировать в декабре 1971 года. На сегодняшний день практически девяносто процентов из производимого ассортимента составляют подрельсовые прокладки

Подрельсовые прокладки предназначены для установки в креплениях железнодорожного пути на деревянных, железобетонных шпалах а так же на брусках стрелочных переводов. Они используются в качестве амортизаторов под подошву рельса, что позволяет снизить динамические нагрузки, обеспечивает продольное сопротивление смещению рельсов и дополнительную электроизоляцию, предохраняет деревянные шпалы от преждевременного износа.

В зависимости от предполагаемого срока эксплуатации подрельсовые прокладки подразделяются на категории исполнения:

- «Б» Базовое исполнение. Ресурс эксплуатации предполагает 350 мил. тонн пропущенного груза.

- «Д» Долговечные. Ресурс эксплуатации 700 мил. тонн пропущенного груза.

- «ПД» Повышенной долговечности. Ресурс эксплуатации 1 млрд. тонн пропущенного груза.

Прокладки-амортизаторы для стрелочных переводов изготавливаются только категории «ПД»

В зависимости от температуры эксплуатации прокладки разделяются на две категории: I категория допускается к эксплуатации в температурном интервале от -40 °С до +60 °С. II категория эксплуатируется на воздухе в интервале температур -60 °С до +60 °С [1].

Подрельсовые прокладки могут быть изготовлены из резиновой смеси, полимерных и композитных материалов, необходимым условием является соответствие физико-механических характеристик готовой продукции требованиям ЦПТ. Требования к внешнему виду, технические требования и технологическая документация так же регламентируется ЦПТ.

В настоящее время изготовление прокладок осуществляется из резинокордной смеси на вулканизационных прессах. Заготовка для вулканизации изготавливается разрезанием листованной резины рабочими по шаблону. Ручной раскрой резиновой смеси череват разноразмерностью заготовок, что может вызывать брак готовых изделий – недостаток массы, или напротив наличие выпрессовок.

Предлагается организовать производство прокладок из полиуретанового сырья на термопласт автоматах. К достоинствам полиуретанового сырья относятся высокое сопротивление износу, абразивная стойкость, сопротивление многократным деформациям, сохранение работоспособности при низких температурах, что соответствует требованиям ЦПТ.

Переход к изготовлению полиуретановых прокладок имеет ряд преимуществ:

Система автоматического дозирования сырья в литьевые машины позволит избежать брака, связанного с погрешностью массы.

Существуют методы переработки отходов литьевых полиуретанов методом химической деструкции с целью воспроизводства сырьевой базы. Обработанные таким образом отходы можно вводить до 22% от массы сырья без потери физико-механических характеристик [2].

Использование нового оборудования позволит увеличить объёмы производимой продукции, за счет сокращения времени производства одной единицы продукции.

Полиуретановое сырьё имеет больший срок годности по сравнению с готовой резиновой смесью.

Таким образом организация производства полиуретановых подрельсовых прокладок выглядит целесообразной.

### **Список использованной литературы**

1. Технические требования ЦПТ 11/100 ОАО «РЖД». – М.,-2009.-41с
2. Сырьё и материалы для резиновой промышленности: Настоящее и будущее. – М.,1996. – 324с.

## АЦИЛИРОВАНИЕ ЛИГНИНА СИСТЕМОЙ "ВЫСШАЯ КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА - ТИОНИЛХЛОРИД - ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА"

Тимакова О.Н. – студент, Зонова В.Ю. – студент, Афаньков А.Н. – студент, Ефрюшин Д.Д. - аспирант

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

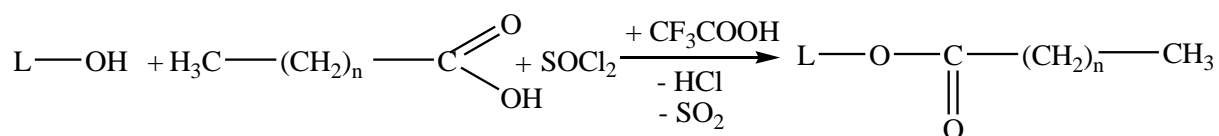
Анализ литературных данных свидетельствует о перспективности получения химически модифицированного лигнина. Один из компонентов древесины, а именно, лигнин (содержание 24 -30 %) в чистом виде практического применения не имеет. Это приводит к многотоннажному образованию отходов в целлюлозно-бумажной промышленности, их накопление нарушает равновесие в окружающей среде. Достаточно очевидно, что масштабы использования лигнинов в качестве сырья для получения различных продуктов в ближайшее время должны значительно увеличиться. Это связано как с сырьевыми, так и с экологическими проблемами [1].

Как известно, химическая модификация лигнина приводит к получению широкого спектра ценных продуктов: ванилин и другие ароматические альдегиды, фенолы, спирты, активированный уголь, топливо, материалы для строительства, кормовые добавки [2].

Проведённые ранее исследования показали перспективность использования в качестве ацилирующего агента для различных лигно- целлюлозных материалов смеси «высшая карбоновая кислота – тионилхлорид» реакция при этом протекает в среде органической трифторуксусной кислоты (ТФУК) [3].

В данной работе проведено исследование реакции ацилирования лигнина карбоновой кислотой в среде «тионилхлорид – трифторуксусная кислота».

Ацилирующую смесь получали взаимодействием алифатической карбоновой кислоты с тионилхлоридом в среде трифторуксусной кислоты, к которой затем добавляем лигнин. Схема реакции взаимодействия сульфатного лигнина с карбоновыми кислотами имеет следующий вид:



где L – лигнин; n = 0 ÷ 14

Полученный продукт осаждали в воду, промывали до нейтральной среды, высушивали, затем экстрагировали диэтиловым эфиром (для удаления непрореагировавшей карбоновой кислоты) в аппарате Сокслета.

Ацилированный лигнин представляет собой порошок тёмно-коричневого цвета, частично растворимые в ТФУК. Строение синтезированных соединений подтверждено методами ЯМР <sup>13</sup>C-спектроскопии.

В продуктах ацилирования лигнина, определено содержание связанной карбоновой кислоты и количество прореагировавших ОН-групп методом потенциметрического титрования (таблица 1).

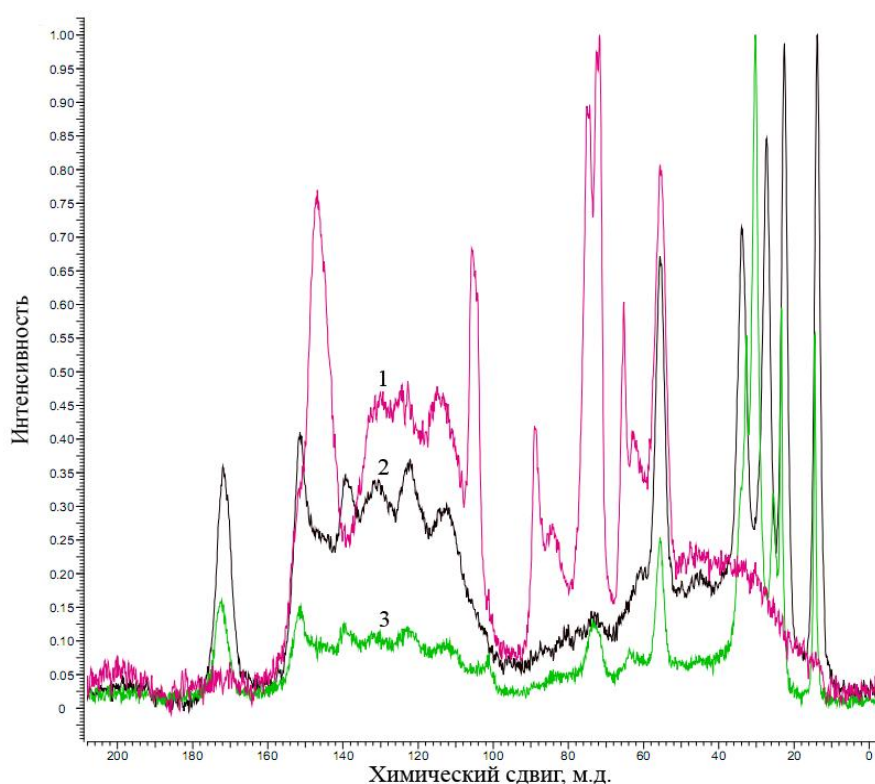
Как видно из полученных данных, с увеличением размера углеводородного радикала карбоновой кислоты происходит уменьшение количества прореагировавших гидроксильных групп лигнина, что может быть связано с уменьшением растворимости кислоты, пространственными затруднениями возникающими при подходе ацилирующего агента к гидроксилам лигнина.

На основании данных химического анализа следует, что ацилированию подвергаются (за исключением взаимодействия с уксусной кислотой) преимущественно алифатические гидроксильные группы лигнина, содержание которых в исходном препарате не превышает 9%.

Таблица 1 – Результаты анализа ацилированного лигнина (реакция проведена при температуре 40 °С, продолжительность 4 часа)

Наименование кислоты	Количество связанной карбоновой кислоты, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %
Уксусная	14,92	11,21
Валериановая	16,44	8,96
Масляная	16,56	9,04
Капроновая	16,84	9,21
Каприновая	11,67	6,06
Лауриновая	14,57	7,79
Миристиновая	9,43	4,79
Стеариновая	9,86	5,02
Пальмитиновая	7,29	3,62

ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектры сульфатного лигнина и продуктов его ацилирования представлены на рисунке 1.



1 – сульфатный лигнин; 2- лигнин, ацилированный валериановой кислотой; 3 – лигнин, ацилированный каприновой кислотой

Рисунок 1- Твёрдофазные ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектры сульфатного лигнина и его производных

Анализ ЯМР  $^{13}\text{C}$  -спектров позволяет выделить в продуктах ацилированного лигнина следующие области поглощения ядер углерода: 15-30 м.д. – сигналы  $\text{CH}_3$  и  $(\text{CH}_2)_n$  - сложноэфирной группы, 50-155 м.д. – сигналы атомов углерода структурных единиц лигнина, 170 м.д. – сигнал карбонильного атома углерода сложноэфирной группы [4].

На основании проведённых исследований можно сделать вывод о том, что при взаимодействии сульфатного лигнина с системой «алифатическая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» получается высокозамещённые ацилированные производные сульфатного лигнина.

### Список использованной литературы

1. Xie H., King A., Kilpelainen I., Granstrom M., Argyropoulos D.S. // *Biomacromolecules*. 2007. № 8. P. 3740–3748.
2. Larsson B. P., Simonson R., Risman P.O. // *Holz als Roh- und Werkstoff*. 1999. Vol 57. № 4. P. 259-263.
3. Шабалин В.Г., Коньшин В.В., Чемерис М.М. // ИВУЗ. «Лесной журнал». 2004. №14. С. 81-85.
4. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. Спектроскопия ЯМР в органической химии. Часть I. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ : Учебное пособие// Ф.Х. Каратаева, В.В. Клочков. – Казань: Казанский федеральный университет, 2012. - 96 с.

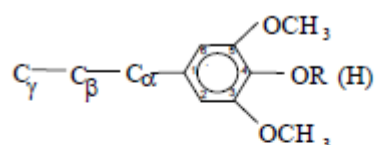
### ЯМР $^{13}\text{C}$ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГНИНА СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ И КОРЫ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

Финк Д. П.– студент, Ширяев Д. В. – инженер, Мусько Н. П. – к.х.н., доцент  
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

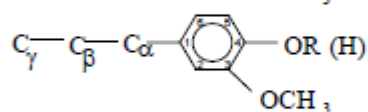
Солома пшеницы и кора древесины сосны являются потенциальным источником сырья для получения плитных материалов. Использование растительного сырья, модифицированного методом взрывного автогидролиза в производстве плитных материалов, предполагает участие в химическом взаимодействии макромолекул лигнина. В связи с чем представляется важным изучение химического состава лигнинной части растительного сырья. В рамках данной работы для изучения химического строения ароматической части растительного сырья использовался метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии.

Известно [1], что лигнин является полимером сложного строения, характеризующийся высокой степенью гетерогенности. Проявление различий в строении лигнина обуславливается во-первых, структурой мономерного звена, способного существовать в различных мезомерных формах. Во-вторых, природой образования макромолекул лигнина. Известно, что макромолекулы лигнина образуются при случайной рекомбинации радикалов.

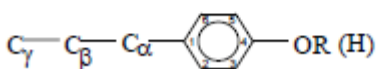
Для упрощения интерпретации химического состава лигнина выделены 3 основные структурные фенолпропановые единицы (ФПЕ):



S, S' – **сирингильные звенья**



G, G' – **гваяцильные звенья**



H, H' – **p-оксибензильные звенья**

Из анализа ЯМР спектра соломы пшеницы (рисунок 1) и данных химического анализа можно сделать вывод, что клетки соломы пшеницы в меньшей степени лигнифицированы, по сравнению с корой древесины сосны. Содержание лигнина в них составляет 21,7 % против 54,7 % в коре. Известно [2], что по содержанию метоксильных групп лигнин большинства травянистых близок к лигнину хвойных пород древесины 0,95-10,5. Однако по своей структуре он более неоднороден. Отличительной чертой лигнина травянистых растений, от лигнина хвойных пород древесины можно отнести более высокую степень разветвленности, а также наличие наряду с гваяцильными ФПЕ сирингильных *n*-оксифенилпропановых единиц. Литературные данные содержания метоксильных групп и анализ данных спектра, на котором отсутствуют сигналы характерные для *n*-оксифенилпропановых единиц в области 164-160 м.д. отвечающие С-4 Н,Н' и 132-129 м.д. С-2, С-6 Н,Н'нами был сделан вывод, что в лигнине соломы пшеницы практически полностью отсутствуют *n*-оксифенильные ФПЕ. Следует предположить, что большой вклад в конденсационные процессы лигнина вносит алифатический радикал ФПЕ. Наличие интенсивного сигнала в области 62,8 м.д. свидетельствует о высокой доле  $\beta$ -О-4 и  $\beta$ -5 связей.

Кора сосны содержит в своем составе самое большое количество лигнина. Интенсивность сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектра (рисунок 2) в области 172-110 м.д. подтверждает высокое содержание лигнина в клетках коры сосны. По своему химическому составу лигнин, выделенный из коры сосны близок к лигнину, выделенному из древесины сосны, но соотношение ФПЕ несколько отлично от лигнина древесины. Так для лигнина коры сосны характерно более высокое содержание *n*-оксифенильных структур. Сигналы в области 165-162 м.д. и 130 м.д., характерные для С-1 в Н,Н' и С-2, С-4 в Н ФПЕ, подтверждают это утверждение. Наличие сигнала в области 167 м.д. говорит о присутствии в составе ФПЕ лигнина коры сосны карбоксильной составляющей. Интенсивный сигнал в области 152,9 м.д. указывает на содержание в структуре лигнина помимо *n*-оксифенилпропановых ФПЕ гваяцилпропановых ФПЕ с высокой степенью замещения у С 5.

Особенностью ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектров коры сосны является наличие двух интенсивных сигналов в области 30,3 и 30,5 м.д., значительно превышающих по значению интенсивности аналогичные сигналы на ЯМР спектрах соломы пшеницы. Соотнесение данных ХС рассчитанных для основных ФПЕ лигнина и анализа литературы можно сделать вывод, что пропиловый радикал ФПЕ лигнина близок к нормальному строению. Следовательно основным видом соединений в лигнине коры будут 5-5 и  $\beta$ -5 связи, о чем говорит наличие сигналов в области 153 и 58-51 м. д.

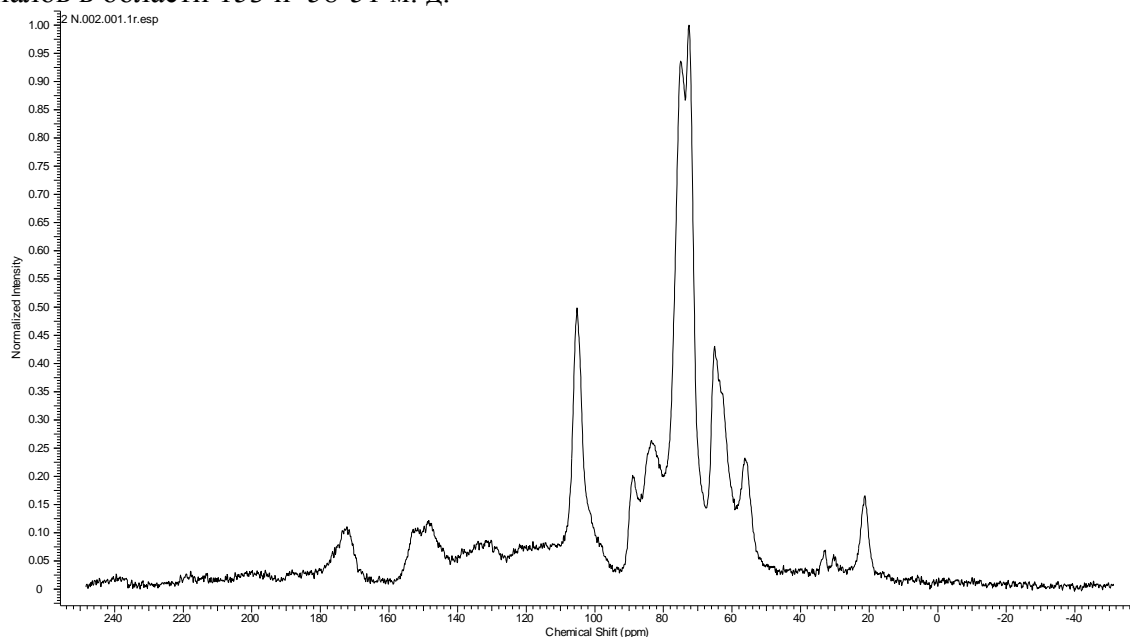
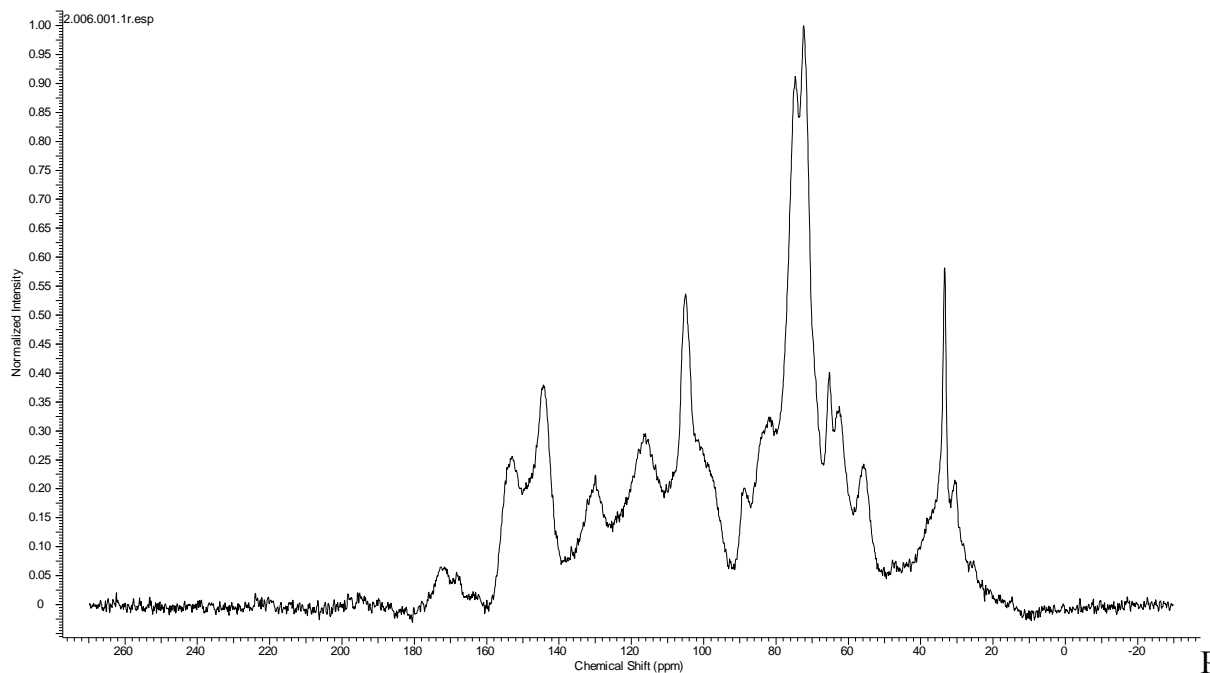


Рисунок 1 - ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр соломы пшеницы





исунок 2 - ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектр коры сосны

### Список использованной литературы

1. А.П. Карманов Лигнин. Структурная организация и самоорганизация. Химия растительного сырья. 1999. №1. С. 65–74
2. М.Ф.Меркулова Исследование химического состава и строения лигнинов травянистых М.Ф.Меркулова Л.И.Данилова, Е.У.Ипатова, Л.С.Кочева, А.П.Карманов II Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ. Казань. 2002. С. 161.