

ках окажется неконкурентоспособным в сравнении с тепловыми насосами на R744.

ПОЛИАРИЛАТЫ С ПОВЫШЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ

Вологиров А.К., Бештоев Б.З., Ошроева Р.З.

В настоящее время приобретают большое значение полимерные материалы, обладающие высокой химической устойчивостью, способные работать в агрессивных средах.

Полиарилаты, обладающие комплексом ценных свойств, отличаются невысокой химической стойкостью, т.к. сложноэфирная связь неустойчива к воздействию кислот и щелочей.

Данное исследование проведено с целью повышения химической стойкости полиарилатов и сополиарилатов. С этой целью вводили в макромолекулярную цепь полиарилатов диаллилдиан (ДАД), содержащего заместитель в орто-положении к гидроксильной группе, что должно значительно повысить их химическую устойчивость в агрессивных средах, благодаря экранированию аллильной группой нестойких к кислотам и щелочам сложноэфирных связей. Кроме того, структурирование ненасыщенных полиарилатов должно было повысить их химическую устойчивость благодаря образованию сетчатой структуры, в результате чего значительно понижается растворимость компонентов агрессивной среды в полиарилате.

Испытание пленочных образцов на химическую устойчивость к воде, 10%, 30%-ной H_2SO_4 и 10%-ных NaOH и HCl полностью подтвердили правильность предположения.

Для ненасыщенных полиарилатов с увеличением содержания ДАД характерна более высокая набухаемость в щелочных и кислых средах, однако для них характерно незначительное падение массы, что свидетельствует о незначительной роли гидролиза. Повышение набухания объясняется тем, что объемистые аллильные группы разрыхляя структуру полимера, способствуют увеличению скорости диффузии низкомолекулярных реагентов в полимере.

Исследование химической стойкости пространственно-структурированных полиарилатов показали, что степень набухания сшитых полиарилатов в растворах кислот и щелочей ниже, чем у полиарилатов линейного строения. В то же время у полиарилатов и сополиарилатов пространственной структуры с высокой плотностью поперечных сшивок изменения массы после набухания во времени практически не наблюдаются.

Полученные данные позволяют считать, что эффективным способом повышения химической стойкости полиарилатов является введение в их состав звеньев производных дифенилолпропана, например диаллилдиана.

ОГНЕСТОЙКИЕ НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Вологиров А.К., Иттиев А.Б., Кумыков Р.М.

В связи с использованием полимеров в жестких условиях эксплуатации (воздействие открытого пламени, высокие температуры), чрезвычайно актуальной задачей становится получение огнестойких полимерных материалов. Проблема создания таких полимерных материалов решается в двух основных направлениях: синтез огнестойких полимеров и придание огнестойкости уже существующим полимерам.

С целью получения огнестойких ненасыщенных полиэфиров были синтезированы сополиарилаты на основе диаллилдиана и тетрахлордиана. Для оценки огнестойкости синтезированных полимеров был использован кислородный индекс.

Как и следовало ожидать, в ряду ненасыщенных полиэфиров с увеличением содержания тетрахлордиана кислородный индекс возрастает. Одной из особенностей данного ряда сополиэфиров является то, что при горении они не образуют капель воспламенения, т.е. полимеры не являются вторичными источниками воспламенения. Кроме того при контакте с пламенем (или при горении) синтезированные сополиэфиры, содержащие 50 вес % и выше тетрахлордиана обугливаются на поверхности, причем образующийся слой угля, по-видимому действует как барьер, препятствующий переносу тепла от пламени и замедляющий выделение летучих газов при пиролизе. Таким образом, полученные полимеры обладают самозатухающими свойствами в сочетании с хорошими физико-химическими свойствами.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК НА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ В ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВАХ

Глазунов А.М., Гультияев С.В., Агаев С.Г.

*Тюменский государственный
нефтегазовый университет,
Тюмень*

Среди существующих способов улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив (ДТ) наиболее рациональным является использование депрессорных присадок (ДП).

Для оценки влияния природы депрессорных присадок на их эффективность в дизельных топливах использованы разработанные в Тюменском нефтегазовом университете поликонденсационные ДП различной природы: полиэфирная на основе пиромеллитового диангидрида ДП-19/9ПЭ; эфирополиамидная ДП-65ЭПА; эфирополиуретановая ДП-20ЭПУ, амидополиуретановая ДП-18АПУ, полиамидная ДП-62 и полиэфирная по основе пентаэритрита ТюмИИ-77. Эффективность ДП оценивали по депрессии температуры застывания ДТ при содержании присадок 0,05-0,5% масс. (табл. 3).

Выбраны летние ДТ и нефтепродукты близкие по показателям к ДТ. Некоторые физико-химические показатели ДТ и нефтепродуктов, предусмотренных ГОСТ и ТУ, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики дизельных топлив.

Наименование показателей	По ТУ 38.101889 для ДЗп	По ГОСТ 305 для ДТ марки «Л»	Значения показателей для образцов ДТ						
			1	2	3	4	5	6	
Температура помутнения, °С	-5	-5	-6	-5	-5	-5	-5	+2,8	+4,5
Температура застывания, °С	-30	-10	-16	-15	-12	-10	-10	-6	+4
Фракционный состав:	Выкипает при температуре, °С								
50%	≤280	≤280	220	265,5	279	277	281	324	
96%	≤360	≤360	357	353,5	360	351	372	360	

1 – компонент ДТ УМТ Сургутского ЗСК; 2 – летнее ДТ ОАО «Сибнефть – Омский НПЗ»; 3 – ДТ отобрано на автозаправке «Северная» г. Тюмени; 4 – ДТл Ачинского НПЗ; 5 - ДТ Сургутского ЗСК; 6 - Ачинское ДТ утяжеленного фракционного состава.

Дополнительно определены некоторые физико-химические показатели ДТ и нефтепродуктов, не предусмотренных ГОСТ на дизельные топлива (табл. 2): суммарное содержание н-парафинов, распределение н-парафинов и анилиновая точка.

Распределение н-алканов в нефтепродуктах определяли на хроматографе «Хром-5». В табл. 2 приводятся данные хроматографического анализа по распределению сумм относительно низкоплавких C_{12-15} , среднеплавких (базовых) C_{16-21} и высокоплавких $C_{22 \text{ и } >}$

н-парафинов. Определено содержание углеводородов образовавших комплекс с карбамидом (суммарное содержание н-парафинов).

Введены коэффициенты k_1 и k_2 , учитывающие соответственно распределение в ДТ низкоплавких C_{12-15} и высокоплавких $C_{22 \text{ и } >}$ н-парафинов относительно базовых C_{16-21} (см. табл. 2), и позволяющие наряду с суммарным содержанием н-парафинов $C_{\text{н-П}}$ оценить влияние н-парафинов на низкотемпературные свойства ДТ.

Таблица 2. Дополнительные показатели ДТ, характеризующие их состав

Образцы ДТ	t_3 ДТ, °С	$\sum C_{\text{н-П}}^*$, % масс	Суммарное содержание н-алканов, % масс.			$k_1 = \frac{\sum C_{12-15}}{\sum C_{16-21}}$	$k_2 = \frac{\sum C_{22 \text{ и } >}}{\sum C_{16-21}}$	$K = k_1/k_2$	$K/C_{\text{н-П}}$	Анилиновая точка $t_{\text{АТ}}$, °С
			C_{12-15}	C_{16-21}	$C_{22 \text{ и } >}$					
1	-16	5,7	58,79	35,10	6,11	1,67	0,17	9,64	1,69	66,5
2	-15	9,6	55,27	41,34	3,39	1,34	0,08	16,30	1,70	63,8
3	-14	2,2	38,00	53,50	8,50	0,71	0,16	4,47	2,03	67,5
4	-10	6,6	45,91	48,33	5,76	0,95	0,12	7,98	1,21	67,5
5	-6	4,2	24,76	64,89	10,35	0,38	0,16	2,39	0,57	69,5
6	+2	8,8	5,76	78,17	16,07	0,07	0,21	0,36	0,04	76,5

* Содержание углеводородов образовавших комплекс с карбамидом

Обозначения ДТ см. в табл. 1.

Данные по эффективности депрессорных присадок представлены в табл. 3.

Таблица 3. Эффективность депрессорных присадок в дизельных топливах

Образцы ДТ	Максимальная депрессия температуры застывания Δt_3 (°С) в дизельных топливах в присутствии 0,05-0,5% масс. депрессорных присадок:					
	ДП-19/9ПЭ	ДП-65ЭПА	ДП-20ЭПУ	ДП-62	ДП-18АПУ	ТюмИИ-77
1	23	28	16	2	26	4
2	29	30	5	8	18	3
3	17	18	1	1	6	4
4	33	25	22	7	16	11
5	29	12	17	2	17	3
6	11	0	2	1	4	2

Обозначения ДТ см. табл. 1.

В общем, по данным табл. 3 можно составить ряд эффективности ДП: полиэфирная ДП-19/9ПА > эфирополиамидная ДП-65ЭПА > амидополиуретановая ДП-18АПУ > эфирополиуретановая ДП-20ЭПУ > полиэфирная ТюмИИ-77 > полиамидная ДП-62.

Сопоставление полученных данных (см. табл. 1, 2 и 3) показывает, что эффективность ДП зависит также и от природы ДТ: чем ниже исходная температура застывания ДТ, тем выше эффект депрессии температуры застывания в них, независимо от химического строения присадок. Исключение составляет третий образец дизельного топлива. При этом, при прочих равных условиях, чем выше суммарное содержание комплексообразующих парафиновых углеводородов и, чем выше содержание н-парафиновых углеводородов с $C_{>22}$, тем ниже эффект депрессии температуры застывания в присутствии депрессорных присадок.

Эффективность ДП определяется также комплексной величиной ($K/C_{н-П}$): в общем, чем выше коэффициент ($K/C_{н-П}$), тем выше эффективность депрессорных присадок. Аномально низкая эффективность ДП в дизельных топливах (образцы № 3, 5, 6) объясняется высокими значениями $C_{22 и >}$.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Гультьев С.В., Глазунов А.М.,
Дрогалев В.В., Агаев С.Г.
Тюменский государственный
нефтегазовый университет,
Тюмень

Изучены физико-химические и низкотемпературные свойства летних дизельных топлив (ДТ) и нефтепродуктов, близких по показателям к дизельным топливам. При выборе нефтепродуктов исходили из соображений изменения их физико-химических свойств и показателей в широких пределах, что позволило бы установить взаимосвязь низкотемпературных свойств этих нефтепродуктов и их физико-химических свойств. Некоторые физико-химические показатели ДТ и нефтепродуктов, предусмотренные ГОСТ и ТУ, представлены в табл. 1. Здесь же представлены данные по таким низкотемпературным свойствам нефтепродуктов как температура застывания и температура помутнения. Дополнительно определены некоторые физико-химические показатели ДТ и нефтепродуктов, не предусмотренные ГОСТ на дизельные топлива (табл. 2): суммарное содержание н-алканов, распределение н-алканов и анилиновая точка.

Таблица 1. Физико-химические характеристики дизельного топлива.

Наименование показателей	По ГОСТ 305 для ДТ марки «Л»	Значения показателей для образцов ДТ					
		1	2	3	4	5	6
Температура помутнения, °С	-5	-6	-5	-5	-5	+2,8	+4,5
Температура застывания, °С	-10	-16	-15,1	-12	-10	-6	+4
Плотность при 20°С, кг/м ³	≤860	813,1	838,1	835,3	839,4	826,0	856,8
Вязкость при 20°С, мм ² /с	3,0-6,0	2,41	4,1	5,206	5,04	3,94	—
Фракционный состав:		Выкипает при температуре, °С					
50%	≤280	220	265,5	279	277	281	324
96%	≤360	357	353,5	360	351	372	360
Цетановое число	45	—	47,9	45	51	—	—
Содержание серы, % масс.	≤ 0,2	—	0,19	0,19	0,19	—	0,04

1 – компонент ДТ УМТ Сургутского ЗСК; 2 – летнее ДТ ОАО «Сибнефть – Омский НПЗ»; 3 – ДТ отобрано на автозаправке «Северная» г. Тюмени; 4 – ДТл Ачинского НПЗ; 5 - ДТ Сургутского ЗСК; 6 - Ачинское ДТ утяжеленного фракционного состава.

Распределение н-алканов в нефтепродуктах определяли на хроматографе «Хром-5». В табл. 2 приводятся данные хроматографического анализа по распределению сумм относительно низкоплавких C_{12-15} , среднеплавких (базовых) C_{16-21} и высокоплавких $C_{22 и >}$ н-парафинов. Определено содержание углеводородов образовавших комплекс с карбамидом (суммарное содержание н-парафинов). С целью количественного

извлечения н-парафиновых соединений уточнены условия процесса карбамидной депарафинизации дизельных топлив. Сопоставлением хроматографического анализа по н-парафинам нефтепродуктов и по н-парафинам, выделенным из нефтепродуктов карбамидной депарафинизацией, подтверждено удовлетворительное извлечение н-парафинов из ДТ карбамидом.