

(2, 3) на индивидуальные формы. 12,66 г стереоизомерной смеси ацетиленовых спиров (2, 3) растворяли в 25 мл эфира и хроматографировали на колонке высотой 80 см и диаметром 4 см, содержащей 1000 г Al_2O_3 примерно третьей степени активности. Элюентом служил эфир, пробы отбирали по 10-15 мл. После разделения и отгонки эфира получили 7,16 г (56,6 % от общего количества смеси) изомера ацетиленового спирта 2 с т. пл. 118-119 °С (из эфира), R_f 0,51 и 4,43 г (35 %) 3 с т. пл. 141-142 °С (из эфира), R_f 0,64.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хлуднева К. И., Литвиненко Г. С., Соколов Д. В. Химия природных и биологически активных веществ в Казахстане. Алма-Ата, 1967. С. 3-22.
2. Кзымицкий Б. Б., Игнатъева Т. Н., Ухова Л. И. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1985. №4. С.76-79.
3. Жилкибаев О. Т., Пралиев К. Д., Соколов Д. В. Stereoхимия этинирования *транс*-изомеров 2-фенил-4-кетодакагидрохинолина. // Изв. АН КазССР. Сер.хим. 1987. №1. С. 68-73.
4. Клепикова С.Г., Красномолова Л.П., Агашкин О.В., Жилкибаев О.Т., Пралиев К.Д., Соколов Д.В. Пространственное строение стереоизомеров 2-фенил-4-этинилдекагидрохинолин-4-ола // ХГС. 1986. № 8. С. 1107-1110.
5. Красномолова Л.П., Клепикова С.Г., Агашкин О.В., Пралиев К.Д., Есеналиева М.З., Тараков С.А. Определение ориентации гидроксильной группы в стереоизомерных ацетиленовых спиртах пиперидинового и декагидроинолинового рядов // Журн. физ. хим. 1984. Т. 58, № 10. С. 2597-2599.

6. Demarco P.V., Parkas E., Doddrell D. et al. Pyridine induced solvent shifts in the nuclear magnetic resonance spectra of hydroxylic compounds // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5480-5486.

Резюме

2-[2-(3,4-диметоксифенил)этил]-3-фенил-2-азабицикло[4.4.0]декан-5-онның *транс*-изомеріне этинилді карбанионың нуклеофилді қосылу реакциясының стереобағытталуы зерттелген. Азот атомындағы диметоксифенилэтил тобы этинилдеудің стереохимиясына іс жүзінде әсер етпейтіндігі анықталды. Реакция нәтижесінде этинилі аксилды бағытталған изомердің басымдылығымен C^5 бойынша эпимер ацетиленді спирттердің қоспасы түзіледі.

Summary

Stereo-direction of the reaction of nucleophilic attachment of ethynyl carbanion to a *trans*-isomer of 2-[2-(3,4-dimethoxyphenyl)ethyl]-3-phenyl-2-azabicyclo[4.4.0]decan-5-one has been studied. It has been established that dimethoxyphenylethyl substituent at a nitrogen atom does not practically effect stereochemistry of ethinylation. As a result of the reaction a mixture of acetylene alcohols, epimeric by C^5 , with the predominant formation of an isomer with axially-oriented ethynyl.

УДК. 547 + 541.634

Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова МОН РК,
г. Алматы

Поступила 30.03.2006 г.

С. А. САКИБАЕВА

ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИСПЕРГИРУЮЩЕГО СМЕШЕНИЯ ИНГРЕДИЕНТОВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Современный технологический процесс производства резин включает в качестве важнейшей стадии диспергирующее смешение каучуков с наполнителями и ингредиентами резиновых смесей, которое определяет режимные параметры последующих стадий и показатели качества конечного продукта. Теоретическое описание этой стадии процесса очень сложно, и даже составление полной математической модели сопряжено с большими трудностями и в настоящее

время не завершено [1]. Поэтому необходима разработка упрощенных, отражающих основные закономерности процесса, математических моделей, так как эмпирический подход не позволяет провести надежное масштабирование [1, 2, 3].

Особенность смешения ингредиентов резиновых смесей в том, что компоненты смеси имеют различные прочностные и реологические характеристики. Хрупкие ингредиенты быстро крошатся при небольших напряжениях, эластич-

ные не крошатся, а перемешиваются в соответствии с закономерностями движения неньютоновских жидкостей.

Поэтому наиболее адекватными представляются подходы к моделированию диспергирующего смешения, основанные на стохастических и фрактальных методах. При этом нужно учитывать факторы степени диспергированности и степени однородности перемешивания ингредиентов по объему аппарата.

Концептуальная основа описания первого фактора в том, что диспергирующее смешение рассматривается как динамическое образование неустойчивых вторичных частиц, обладающих избыточной энергией [2, 3].

Тогда в соответствии с теорией блочного роста и диспергирования [2] частицы дисперсной фазы распределяются по размерам и степени диспергированности. Под степенью диспергированности будем понимать характеристику, пропорциональную числу временно ассоциированных в распадающейся глобуле частиц.

Тогда динамическое уравнение Смолуховского для распределения частиц с учетом взаимодействия частиц с различными внутренними степенями свободы [3] выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(s, n, t) + \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{ds}{dt} \rho(s, n, t) \right) = \int \rho(s_1, n_1, t) \rho(s_2, n_2, t) F(s, n / s_1, n_1; s_2, n_2) ds_1 ds_2 dn_1 dn_2, \quad (1)$$

В уравнении (1) $\rho(s, n, t)$ -нестационарная плотность распределения частиц по степени диспергирования s и числу первичных частиц n . Для функции F справедливо [2]:

$$F(s, n / s_1, n_1; s_2, n_2) = \frac{1}{2} R(s_1, n_1; s_2, n_2) [\delta(s - \theta(s_1, n_1; s_2, n_2)) \delta(n - n_1 - n_2) - \delta(s - s_1) \delta(n - n_1) - \delta(s - s_2) \delta(n - n_2)], \quad (2)$$

где $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака; $R(s_1, n_1; s_2, n_2)$ – дисперсионное ядро;

$\theta(s_1, n_1; s_2, n_2)$ – степень диспергирования частиц, образующихся при диспергирующем перемешивании частиц с параметрами s_1, n_1 и s_2, n_2 .

Решение уравнения диспергирующего смешения в представленном виде требует привлечения методов статистической механики и, учитывая сложный состав резиновых смесей, весьма затруднительно. Однако при условии, что первичные частицы мало различаются по размерам, а вторичные имеют одинаковую степень диспергированности, для плотности распределения $\rho(s, n, t)$ можно записать выражение

$$\rho(s, n, t) = \varphi(s, t) \delta(n - 1) + P(n, t) \delta(s - s^*), \quad (3)$$

где $\varphi(s, t)$ - плотность распределения первичных частиц по степени диспергированности; $P(n, t)$ - плотность распределения вторичных частиц по числу содержащихся в них частиц; s^* - степень диспергированности вторичных частиц.

При таких допущениях уравнение диспергирующего смешения распадается на два уравнения для плотности распределения функции $\varphi(s, t)$ по степени диспергированности и плотности распределения функции $P(n, t)$ по числу первичных частиц в глобулах:

$$\frac{\partial}{\partial t} \varphi(s, t) + \frac{\partial}{\partial s} \left[\frac{ds}{dt} \varphi(s, t) \right] + \varphi(s, t) \int_0^1 R(s, 1; s', 1) \rho(s \xi, t) d\xi' + \varphi(s, t) \int_2^\infty K(s, 1; s^*, n) P(n, t) dn = 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} P(n, t) + \frac{\partial}{\partial n} \left[P(n, t) \int_0^1 R(s, 1; s^*, n) \varphi(s, t) d\xi \right] - \frac{1}{2} \int_2^\infty \int_2^\infty R(s^*, n_1; s^*, n_2) \times$$

$$\begin{aligned} & \times [\delta(n - n_1 - n_2) - \delta(n - n_1) - \\ & - \delta(n - n_2)] P(n_1, t) P(n_2, t) dn_1 dn_2 = 0, \quad (5) \end{aligned}$$

Вид дисперсионного ядра в соотношениях (4), (5) определяется многими факторами, но литературный анализ [3, 4] позволяет сделать вывод о возможности его представления в виде произведения двух функций

$$R(\xi, 1; n) = cF(n)\lambda(s). \quad (6)$$

В случае периодической организации процесса в реакторе объем кинетической зоны (и других зон) меняется во времени [4]. Это обстоятельство необходимо учесть при составлении коагуляционных уравнений:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \varphi(s, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial s} [\zeta(s, t)\varphi(s, t)] + \\ & + c\lambda(s)\varphi(s, t) \int_1^{\infty} F(n)P(n, t)dn + \\ & + \varphi(s, t) \frac{d}{dt} \ln V(t) = 0, \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial P(n, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial n} [v(n, t)P(n, t)] + \\ & + P(n, t) \frac{d}{dt} \ln V(t) = 0. \quad (8) \end{aligned}$$

Здесь $V(t)$ – объем реактора.

Для функций ζ и v можно использовать полуэмпирические аппроксимации [2, 3]:

$$\zeta = \alpha \xi^p (1 - \xi)^q. \quad (9)$$

$$v(n, t) = cF(n) \int_0^1 \lambda(s)\varphi(s, t) d\xi. \quad (10)$$

Для описания второго фактора, а именно однородности смешения ингредиентов, массу диспергируемой смеси в объеме аппарата можно представить в виде кластера, характеристики которого изменяются во времени, т.е. в виде динамического кластера. Исходя из представлений о фрактальном характере образующегося кластера диспергированной смеси, можно ввести два характерных геометрических размера: средний

радиус кластера диспергированной смеси \bar{r}_N и характерный радиус активной зоны, в которой продолжается процесс диспергирования r_A .

Динамика такого кластера описывается как движение активной зоны, т.е. области, в которой к кластеру присоединяются новые частицы. Траектории частиц начинаются вне области, занятой кластером, и заканчиваются в момент соприкосновения частицы с кластером. Этот процесс также может быть описан как случайное блуждание с помощью уравнения Смолуховского следующего вида [5, 6]:

$$\begin{aligned} \frac{dn_k(t)}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} n_i(t) n_j(t) - \\ & - n_k(t) \sum_{j=1}^{\infty} K_{jk} n_j(t). \quad (11) \end{aligned}$$

Здесь $n_k(t)$ – плотность k – частичных кластеров.

Ядро K_{ij} системы уравнений (11) учитывает зависимость сечения столкновений от размеров и подвижности кластеров.

Можно записать следующее кинетическое уравнение роста кластера при большом количестве частиц N :

$$\frac{d\bar{r}_N}{dN} = P_m(N)a, \quad (12)$$

где a – характерный размер присоединяемой частицы.

При больших числах частиц N из фрактальной теории следует соотношение [7]:

$$\bar{r}_N \sim N^\gamma - N^{1/D_F}, \quad (13)$$

где D_F – фрактальная размерность кластерной структуры; γ – показатель, зависящий от характерной длины.

Соответствующее выражение для характерного размера активной зоны также дается фрактальной теорией как среднее расстояние между ветвями динамического кластера [4, 5]:

$$r_A \sim \bar{r}_N^{-(3-D_F+\chi)/2}, \quad (14)$$

где χ – показатель анизотропии смеси, определяемый требованиями на качество резиносмешения.

На временном интервале с некоторой длительностью τ , определяемой энергозатратами на перемешивание, определяется вероятность перемещения частицы $s = \Delta x$ с помощью гауссовского, нормального распределения вероятностей:

$$p(s, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\tau}} \exp\left(-\frac{s^2}{4D\tau}\right). \quad (15)$$

Здесь характерный коэффициент диффузии подчиняется соотношению Эйнштейна

$$D = \frac{1}{2\tau} [M(s^2)], \quad (16)$$

где $M(s^2)$ – дисперсия случайной величины s .

Тогда распределение вероятности диспергирующего перемешивания определяется выражением

$$P(\Delta x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}} \exp\left(-\frac{(\Delta x)^2}{4D(t-t_0)}\right). \quad (17)$$

В соответствии с концепцией обобщенного броуновского движения на структурах, характеризующихся сложной геометрией, зависимость дрейфа частицы от времени можно представить в виде [2, 3, 4]:

$$\Delta X = \frac{\Delta x}{\sqrt{2D\tau}(\Delta t/\tau)^H}, \quad (18)$$

где H – обобщенный показатель фрактальной геометрии структуры.

Случай $H = 0,5$ соответствует независимым приращениям и описывает обычное броуновское движение.

Предлагаемый подход позволяет в отличие от случая простого броуновского движения с помощью варьирования показателя H учитывать предысторию процесса смешения. Тем самым появляется возможность правильно описать важнейшую особенность диспергирующего смешения ингредиентов полимерной смеси, а именно

изменение ее статистических характеристик в процессе смешения, а характерное время τ приобретает смысл времени релаксации.

Среднестатистически процесс дрейфа частиц подчиняется соотношению

$$\Delta x \sim s|t-t_0|^H. \quad (19)$$

Отсюда, зная характерные размеры рабочей зоны, можно перейти к непосредственному расчету времени пребывания смеси в аппарате, обеспечивающему необходимую пространственную однородность смешения.

Важным аспектом расчета процесса резиносмешения является расчет потребляемой на этот процесс мощности.

Эта мощность складывается из расхода энергии на перемешивание вязкого вещества в аппарате и работы разрушения частиц исходной смеси, т.е. работы измельчения.

Удельная мощность перемешивания N на единицу объема смесителя V определяется по формуле [1, 4]:

$$\frac{dN}{dV} = \tau \frac{du}{dr}, \quad (20)$$

где τ – напряжение сдвига, u – скорость сдвига, r – текущий радиус.

Оценку градиента скорости сдвига проведем следующим образом. Пусть U – модуль вектора смешения в объеме перемешиваемого материала. Тогда можно записать

$$u \approx \frac{U}{t_m}, \quad (21)$$

где t_m – характерное время смешения, определяемое из условия достижения необходимого качества конечного продукта.

Для расчета мощности по формуле (20) необходимо знание реологических характеристик среды в виде реологического уравнения для аномальной вязкости η [2].

Для упрощенного расчета можно воспользоваться обобщенным законом Ньютона в форме [2]:

$$\tau = \mu_0 \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)^{1/n}. \quad (22)$$

Тогда получаем

$$\frac{dN}{dV} = \mu_0 \left(\frac{\gamma}{t_m} \right)^{1+\frac{1}{n}}, \quad (23)$$

где γ и n – эмпирические показатели.

При постоянной скорости сдвига выражение для первой составляющей мощности приобретает вид

$$N_m = \mu_0 V \left(\frac{\gamma}{t_m} \right)^{1+\frac{1}{n}}, \quad (24)$$

Составляющая удельной мощности, обусловленной диспергированием частиц смеси, определяется величиной образующейся новой поверхности дисперсии. При этом образование новой поверхности происходит под воздействием как деформации сдвига, так и деформации растяжения, т.е. в общем случае можно записать

$$\Delta S = \Delta S_\tau + \Delta S_n, \quad (25)$$

где ΔS_τ – составляющая увеличения поверхности при диспергировании, обусловленная деформацией сдвига; ΔS_n – составляющая увеличения поверхности при диспергировании, обусловленная деформацией растяжения.

Показано [3], что при достаточно большой деформации сдвига можно использовать упрощенный подход и рассчитывать изменение поверхности раздела при диспергирующем смешении при известной деформации сдвига по формуле

$$\Delta S = S_0 \left(\frac{\gamma}{3} - 1 \right). \quad (26)$$

Таким образом, составляющую мощности, обусловленную диспергированием при перемешивании, можно рассчитать из соотношения

$$N_d = \frac{\sigma \Delta S}{t_m}. \quad (27)$$

Полная мощность, потребляемая при диспергирующем перемешивании, выражается в итоге следующим образом:

$$N = N_m + N_d. \quad (28)$$

Проведенный в данной статье анализ позволяет сделать вывод, что использование концепций случайного блуждания открывает пути моделирования сложного процесса диспергирующего смешения ингредиентов резиновых смесей с различной реологией и прочностными характеристиками. Достоинство предлагаемых моделей также в том, что выделяются управляющие параметры, определение и идентификация которых возможна в экспериментальных исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вострокнутов Е.Г., Новиков М.И.* Современные представления о механизме смешения каучуков с ингредиентами резиновых смесей. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 76 с.
2. *Торнер Р.В.* Основные процессы переработки полимеров. Теория и методы расчета. М.: Химия, 1972. 454 с.
3. *Волощук В.М.* Кинетическая теория коагуляции. Л.: Гидрометеиздат, 1984. С. 324.
4. *Мор В.Д.* Теория смешения и диспергирования // Переработка термопластичных материалов / Под ред. Бернхардта Э. М.: Химия, 1965. С. 435.
5. *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991. 262 с.
6. *Mandelbrot B.B., Van Ness J.V.* Fractional Brownian motions, fractional noises and applications// SIAM Rev. 1968. N10. P. 422-437.
7. *Stanley H.E.* Fractal concepts for disordered systems: The interplay of physics and geometry// Scaling Phenomena in Disordered Systems (eds. R. Pynn, A. Skjeltorp). Plenum Press, N.Y., 1985. P. 49-69.

Резюме

Фрактальды-диффузиондық модельге және коспа ингредиенттері бөлшектерінің Броундық қозғалысы талқыланатын концепцияға негізделген диспергирлеуші араластырудың модельдеуіне кадам жасалып және модельдің басқарушы параметрлерін экспериментальды идентификациялаудың кейбір нәтижелері келтіріледі.

Summary

In the present work the approach to modeling of dispersive mixing, based on fractal-diffusional model and the concept of generalized Brownian movement of particles of ingredients of a mix is stated. Some results of experimental identification of managing parameters of model are resulted.

УДК 661.185-3:661.62

Южно-Казахстанский
государственный
университет им. М.Ауезова

Поступила 10.07.2006 г.