

вою. Середнє значення $R_{\text{ср}}$ буде вищим від R і t_i [2]. Традиційні методи проектування та аналізу продуктивності ліній не враховують впливу випадкового характеру. Для цього використовують імітаційне моделювання.

На рис. 1 наведено результати впливу випадкового характеру тривалості операцій на коефіцієнт використання робочого часу на окремих позиціях ρ_i залежно від їх кількості N та варіаційних коефіцієнтів.

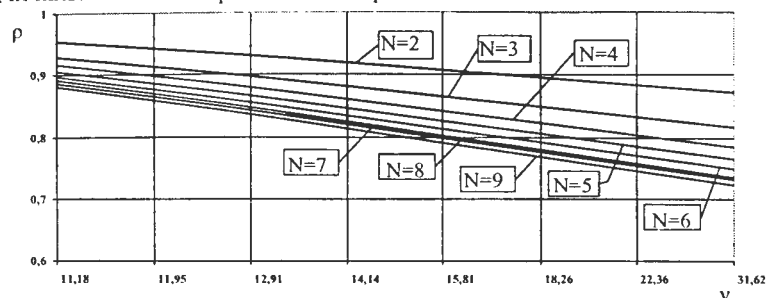


Рис. 1. Залежність ρ від ν при різних N

Аналіз отриманих результатів показує, що між коефіцієнтом використання робочого часу ρ та варіаційним коефіцієнтом ν існує лінійна залежність (рис.1). Це спрощує та полегшує математичний опис. Залежність коефіцієнта використання робочого часу ρ від іншого параметра стабільності – коефіцієнта K носить нелінійний характер [2]. Наявність нелінійності ускладнює математичний опис та точність отриманих залежностей.

Апроксимація поліномом першого порядку дозволила отримати залежності $\rho = \alpha_0 - \alpha_1 \cdot \nu$ для різної кількості позицій чи обладнання N у лініях (табл.1).

Обробка коефіцієнтів α_0 і α_1 залежно від кількості позицій дозволила отримати залежність коефіцієнта ρ від варіаційного коефіцієнта ν і кількості позицій N . $\rho = (1 - 0,06 \cdot N) - (0,001 + 0,0036 \cdot N + 0,0005 \cdot N^2 - 0,00002 \cdot N^3) \cdot \nu$. Даний вираз є незручний для використання. Отриманий інший вираз, компактніший, зручніший для використання, який дає більшу точність (відхилення не перевищує 3 %):

$$\rho = \left[1 + \sum_{i=2}^N \frac{\nu}{i} \right]^{-1}.$$

Табл. 1. Значення коефіцієнтів α_0 і α_1 .

Кількість робочих позицій (обладнання N)	Значення коефіцієнта α_0	Значення коефіцієнта α_1
2	0,9894	- 0,0044
3	0,9796	- 0,0062
4	0,9755	- 0,0072
5	0,9704	- 0,0078
6	0,9648	- 0,0082
7	0,9560	- 0,0082
8	0,9485	- 0,0083
9	0,9452	- 0,0083

Із врахуванням значення коефіцієнта використання робочого часу ρ середнє значення тривалості ритму $R_{\text{ср}}$ дорівнює:

$$R_{\text{ср}} = \frac{R}{\rho} = \frac{t_1}{\rho} = \frac{t_2}{\rho} = \dots = \frac{t_i}{\rho} = R \left/ \left[1 + \sum_{i=2}^N \frac{\nu}{i} \right] \right.$$

З одного боку, зростання значень варіаційного коефіцієнта та кількості робочих позицій вестиме до зростання значень ρ і відповідно до збільшення $R_{\text{ср}}$ і зменшення продуктивності ліній. З іншого боку, збільшення кількості робочих позицій веде до зменшення тривалості комплексних операцій t_i і відповідно до зменшення значень R , внаслідок чого збільшується продуктивність ліній. Тобто постає питання вибору такого значення N , при якому показники ефективності досягнуть екстремуму. Отримані результати та залежності дозволяють проводити відповідні обчислення.

Література

1. Понов К.М. Конвейсери у деревообробці. – М.: Лесн. пром-сть, 1972. – 184 с.
2. Максимів В.М. Моделювання процесів функціонування автоматизованих ліній деревообробки. – Львів. – 1997. – 185 с.

УДК 543.253:547

Ст. викл. Н.Л. Пандяк, к.х.н. – УкрДЛТУ

ТЕРМОДЕСТРУКЦІЯ ПЕРОКСИДІВ АЛКІНІВ ЗА ВІДСУТНОСТІ РОЗЧИННИКА

Дериватографічним методом проведена порівняльна оцінка термічної стійкості деяких ацетиленових моно- та дипероксидів.

N.L. Pandyak – USUFWT

Thermal destruction of alkynes peroxides in absence of solvent

Comparative valuation for thermal stability of some acetylene mono- and beperoxides was done by derivatography method.

При використанні пероксидів алкінів як ініціаторів полімеризаційних процесів, агентів структурування поліолефінів та затвердіння поліефірних смол, утворення радикалів відбувається у результаті термічного або каталітичного їх розкладу [1, 2]. Як відомо, кінетика процесу термодисоціації пероксидного зв'язку визначається структурою пероксидної молекули, спорідненістю цієї молекули до компонентів реакційного середовища та природою та інтенсивністю різних фізичних впливів, зокрема, впливом електростатичних сил при катодному перетворенні пероксидів алкінів [3, 4]. Дериватографічні дослідження дають змогу інформативно судити про термічну стійкість -O-O- груп, яка визначається саме будовою молекули пероксиду.

Дослідження термічної стійкості ацетиленових пероксидів (табл.) здійснювали дериватографічно з допомогою приладу Q-1500D системи Ф. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей у динамічному режимі зростання температури (7°/хв) від 293 до 773 К у кварцевих тиглях в атмосфері аргону.

Термічний розклад досліджуваних пероксидів алкінів супроводжується екзотермічним ефектом, що на кривій диференційного термічного аналізу (ДТА) описується екзопіком при температурі, характерній для кожного пероксиду (рис.1

і табл.). Екзотермічному піку у ряді випадків передують ендотермічний пік, що відповідає процесу плавлення пероксидів. Криві термогравіметричного аналізу (ТГ) пероксидів одно- (II, V, VI, VIII), дво- (I, VII) і три- (III, IV) ступеневі (рис. 1). Характеристики параметрів першого (по втраті маси) ступеня мають найбільшу цінність у порівняльному аналізі одержаних результатів, оскільки ця стадія описує, безсумнівно, термодисоціацію -O-O- зв'язку, як самого лабільного у досліджуваних молекулах (табл.). Наступні стадії відповідають процесам поетапного видалення фрагментів дефрагментованої молекули, що на ТГ кривих відповідають певним втратам маси. Область екзотермічного максимуму ДТА-кривої відповідає температурному інтервалу першого ступеня втрати маси на ТГ-кривій.

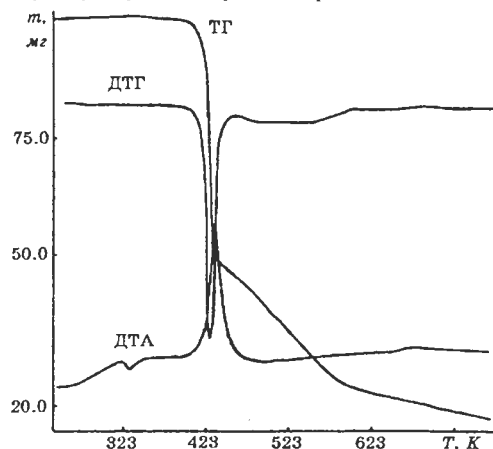


Рис. 1. Дериватограма пероксиду I

Порівняльну оцінку термічної стійкості пероксидів алкінів здійснювали за температурою початку їх розкладу, характером розкладу і величиною втрати маси (див. табл.). З результатів дериватографічного аналізу слідує, що для досліджуваних пероксидів простежується відмінність приблизно на 5 K у значеннях температур максимумів піків ДТГ-кривої (першої стадії розкладу) і екзотермічних максимумів (рис. 2). Можливо, це пов'язано як з випаровуванням досліджуваних пероксидів, так і їх часткового розкладу. Необхідно відзначити і той факт, що екзопіки, які описують термодеструкцію, можуть спотворюватись також за рахунок накладання ендотермічних процесів, пов'язаних з видаленням продуктів розкладу. У зв'язку з цим, більш надійно користуватись для порівняльної оцінки термічної стійкості пероксидів усередненими значеннями даних ДТГ та ДТА кривих за методикою [5].

Як видно з таблиці, пероксиди алкінів – термічно стабільні пероксиди. Введення у молекулу пероксиду потрібного зв'язку зумовлює незначне зниження термічної стійкості пероксидної групи ($\Delta T_{np} = 3K$), при цьому втрата маси у випадку насиченого пероксиду є дещо вищою за рахунок утворення леткіших продуктів розкладу. Наявність двох спряжених потрібних зв'язків полегшує дисоціацію -O-O- зв'язку ($\Delta T_{np} = 13K$). Істотно менша втрата маси у пероксиду VI порівняно з V, можливо, вказує на утворення олігомерів у випадку розкладу пероксиду VI.

Табл. Результати дериватографічного дослідження термічної стійкості пероксидів алкінів

№	Структурна формула пероксиду	Стадії процесу розкладу	Температура розкладу, K		Втрата маси, %
			початкова	кінцева	
I	$Me_3COOCMe_2C \equiv CCOOH$	1	394	463	54
II	$Me_3COOCMe_2C \equiv CCOONa$	2	466	614	28
III	$EtMe_2COOCMe_2C \equiv CSiPh_3$	1	435	453	97
		2	416	471	16
		3	508	558	11
IV	$PrMe_2COOCMe_2C \equiv CSiPh_3$	1	558	763	40
		2	423	478	16
		3	538	638	33
V	$Me_3COOCMe_2C \equiv CMe_2COOCMe_3$	1	643	743	23
VI	$Me_3COOCMe_2C \equiv CC \equiv CMe_2COOCMe_3$	1	390	468	89
		2	379	445	50
VII	$Me_3COOCMe_2C \equiv CC \equiv CMe_2COOCMe_2(CH_2)_4Me$	1	383	448	43
		2	566	708	24
VIII	$Me_3COOCMe_2C \equiv CPhC \equiv CMe_2COOCMe_3$	1	393	448	95

Примітка: Me-група CH_3 , Et- C_2H_5 , Pr- C_3H_7 , Ph- C_6H_5 .

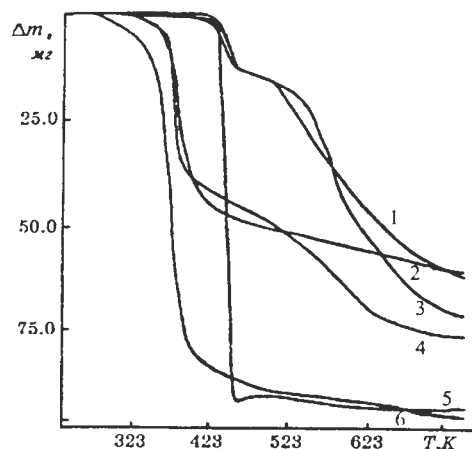


Рис. 2. Криві ТГ-аналізу пероксидів алкінів: 1- пероксид III; 2-VI; 3-IV; 4-VII; 5-II; 6-V

Необхідно зазначити, що характер розкладу пероксиду VI в аргоні і на повітрі відрізняється, при цьому втрата маси у повітрі зростає на 50 %, оскільки у таких умовах відбувається окислювальна деструкція молекул. Збільшення величини вуглеводневого радикалу, зв'язаного з пероксидною групою, зумовлює підвищення термічної стійкості -О-О-зв'язку, при цьому процес термодеструкції протікає у дві стадії.

Введення у молекулу атома Si чи карбоксильної групи (пероксиди I, II) стабілізує пероксидний зв'язок. Певні особливості термолізу підтверджуються характером ДТГ кривих. Для кремніємістких пероксидів, на відміну від інших, характерна тристадійна втрата маси (на першій стадії $\Delta m = 15 \pm 17\%$), хоча сумарна втрата маси становить $\approx 70\%$. Для пероксидів алкінів, які містять карбоксильну групу, зміну термічної стійкості в умовах дериватографічного термолізу важко пояснити тільки індукційним ефектом замісників. У випадку термолізу натрієвої солі превалююче значення має наявність іонного зв'язку, чим, очевидно, пояснюється особливий характер розкладу цієї сполуки. При 446 K відбувається вибуховий розклад з різкою втратою маси ($\Delta m = 97\%$).

Із результатів дериватографічного аналізу слідує, що реакційна здатність пероксидів алкінів у процесах, які лімітуються дисоціацією -О-О- зв'язку, насамперед, визначається структурою молекули індивідуального пероксиду у конденсованому стані. Результати цих досліджень підтверджують можливість використання пероксидів алкінів як ініціаторів високотемпературних вільнорадикальних процесів.

Література

1. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. – М.: Химия, 1972. – С. 362-426.
2. Litvin J., Beacham H// Modern Plastics. – 1965. – Vol. 43. N 11. – P. 133-135.
3. Ковбуз М.А., Яцишин М.Н., Иванчев С.С. Термодеструкция пероксидов ацилов на основе фракций синтетических жирных кислот. Влияние концентрации и растворителя// Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30, вып. 6. – С. 1486-1489.

4. Иванчев С.С., Ковбуз М.А., Горбачевская К.Р. Поверхностные эффекты у процессе окислительно-восстановительной термодеструкции β - окситил- трет.бутилпероксида// Журн. прикл. химии. – 1990. – № 7. – С. 1632-1635.

5. Ювченко А.П., Зверева Т.Д. Синтез и свойства пероксисодержащих спиртов карбонового ряда// ЖОХ. – 1996. – Т.66, вып. 10. – С. 1720-1724.

УДК 658.527.011.56

Асист. М.М. Мисик – УкрДЛТУ

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ФАКТИЧНОЇ ПРОДУКТИВНОСТІ АВТОМАТИЗОВАНИХ ВИРОБНИЧИХ СИСТЕМ ВІД КОЕФІЦІЄНТА СТАБІЛЬНОСТІ ТРИВАЛОСТЕЙ ОПЕРАЦІЙ ДЛЯ РІЗНИХ ПОСЛІДОВНОСТЕЙ НОМІНАЛЬНИХ ПРОДУКТИВНОСТЕЙ ВЕРСТАТІВ

Запропоновано моделі для емпіричної оцінки фактичної продуктивності автоматизованих виробничих систем залежно від коефіцієнта стабільності тривалостей операцій для різних послідовностей номінальних продуктивностей верстатів.

М. Mysyk – USUFWT

Research of dependence of the automated industrial systems actual productivity from a operations durations stability factor for different sequences of nominal productivity of machine tools

The empirical models for estimation of actual productivity of the automated industrial systems from a operations durations stability factor for different sequences of nominal productivity of machine tools is offered.

Традиційно дослідження ефективності функціонування автоматизованих виробничих систем (АВС) взагалі та автоматизованих ліній (АЛ), зокрема, ведеться залежно від кількості верстатів (а), параметрів стабільності їх роботи (К), ємності накопичувачів (М) та їх сукупності [1]. Тому відомі моделі не враховують послідовності номінальних продуктивностей (ПНП) обладнання АВС. Разом з тим, відомі дослідження впливу ПНП на фактичну продуктивність АВС для випадку, коли розподіл тривалостей операцій на верстатах підлягає експоненційному закону (коефіцієнт стабільності $K=1$) [2]. Висліди цих досліджень показують істотну залежність фактичної продуктивності від ПНП та містять ефективний алгоритм їх впорядкування для досягнення максимальної пропускну здатності систем з послідовних складових елементів. Але власне залежності продуктивності системи від ПНП мають тільки вербальний описовий характер. Окрім того, експоненційний розподіл тривалостей характерний тільки для операцій лісозаготівлі та первинної обробки на нижньому складі [2, 3]. Усі подальші операції деревообробної та, особливо, меблевої промисловості, характеризуються набагато більшою стабільністю – найчастіше К лежить у діапазоні 5...100 і вище [2, 3]. Тому актуальним є дослідження впливу коефіцієнта стабільності тривалостей операцій К на фактичну продуктивність АВС для різних послідовностей номінальних продуктивностей верстатів.

Наскільки відомо автору, єдиним прийнятним на сьогодні методом проведення такого дослідження є метод імітаційного моделювання [1-3]. З метою зме-