

як це спостерігалось при епоксидуванні октену-1 у присутності молібденборидного каталізатора [3], то проведення реакції епоксидування у середовищі спирту може істотно підвищити селективність процесу. На це будуть спрямовані подальші наші дослідження.

1. *Макота О.І. Розклад гідропероксиду третбутилу в присутності боридів металів / О.І. Макота, М.В. Никитанчук, Ю.Б. Трач, І.Ю. Пириг // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2000. – № 414. – С. 44–49.* 2. *Трач Ю.Б. Каталітичний розклад гідропероксиду третбутилу в присутності боридів металів / Трач Ю.Б., Макота О.І., Никитанчук М.В. // Український хімічний журнал. – 2003. – Т. 69, № 10. – С. 99–103.* 3. *Трач Ю.Б., Никитанчук М.В., Комаренская З.М. // Кинетика и катализ. – 2004. – Т.45, №4. – С.536–539.*

УДК 546.22 + 678.028

В.Т. Яворський, З.О. Знак, Р.Р. Оленич
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

СТРУКТУРА, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ, ОДЕРЖАНОЇ ПІД ЧАС ПЛАЗМОХІМІЧНОГО РОЗКЛАДУ СІРКОВОДНЮ

© Яворський В.Т., Знак З.О., Оленич Р.Р. 2010

Досліджено будову, структуру та властивості полімерної сірки, одержаної конденсацією продуктів плазмохімічного розкладу сірководню в конденсаторі змішування.

Are investigated structure, structure and properties of polymeric sulphur, obtained during the condensation of the products of the plasma-chemical decomposition of hydrogen sulphide, in the condenser of the mixing

Огляд джерел літератури та постановка завдання. Одним із багатотоннажних відходів нафтопереробної, коксохімічної та газовидобувної галузей промисловості є сірководень. Його перероблення плазмохімічною дисоціацією в надвисокочастотній нерівноважній плазмі дає змогу одержати два цінні продукти: водень та полімерну сірку [1–5]. Крім того, внаслідок перероблення високотоксичного сірководню зменшується техногенне навантаження на довкілля. Водень становить основу для розвитку найсучаснішої галузі енергетики – водневої. Він є одним з найбільш високо енергетичних і водночас найчистішим в екологічному аспекті паливом.

Полімерна сірка, яка не розчиняється в жодному з відомих розчинників, утворюється за певних режимів загартування і охолодження продуктів плазмолізу сірководню [5, 6]. Вона є одним з найпоширеніших вулканізаторів каучукових композицій, без якого неможливий випуск високоякісних гумовотехнічних виробів, зокрема таких відповідальних, як авіаційні та автомобільні шини [7]. У зв'язку з цим потреби шинної галузі в ній постійно зростають [8]. Цій модифікації сірки притаманна добра радіаційна стійкість, що зумовлює можливість її використання для створення радіаційно-захисних матеріалів.

На відміну від полімерної сірки, одержаної за традиційними технологіями (із розплаву чи парів) [9, 10], структура та властивості полімерної сірки, одержаної під час охолодження продуктів плазмолізу сірководню, до теперішнього часу не вивчалися. Тому встановити функціональні властивості, а відтак встановити області застосування цієї полімерної сірки доволі складно.

Мета роботи – дослідити структуру та властивості полімерної сірки, одержаної під час охолодження продуктів плазмохімічного розкладу сірководневого газу різного складу.

Експериментальна частина. Полімерну сірку одержували на лабораторній плазмохімічній установці з номінальною потужністю 2 кВт [6], в якій для охолодження та конденсації продуктів плазмолізу сірководню використовували конденсатор змішування.

Отриманий у конденсаторі змішування продукт витримували у повітряно-сухому термостаті за температури 303 ± 1 К протягом 24 год. При цьому відбувалась перекристалізація аморфних модифікацій сірки, внаслідок чого вона з пластичного стану переходила у твердий й ставала придатною до розмелювання й аналізу на вміст полімерної модифікації. Надалі отриманий продукт подрібнювали і просіювали через сита 0,014 і 0,071 мм. Продукт з дисперсністю 0,014...0,071 мм очищували від розчинних низькомолекулярних модифікацій сірки екстракцією толуолом за температури 353 ± 1 К протягом 10 хв.

Дослідження структури і властивостей одержаної полімерної сірки здійснювали комплексом методів аналізу: ІЧ- та ЕПР-спектроскопією, рентгенофазовим (РФА), термічним (ТА), диференційно-термічним (ДТА) і термогравіметричним (ТГА), термомеханічним (ТМА), а також визначенням термостабільності полімеру.

Спектри ЕПР знімали на радіоспектрометрах ESR-220 і АЭ-4700 в діапазоні 0...7000 Гс. РФА проводили методом порошків на дифрактометрі ДРОН-2 з мідними анодами (випромінювання $\text{CuK}\alpha$). Ступінь кристалічності розраховували за методом Метьюза.

ТА-, ДТ- і ТГ- аналізи здійснювали на дериватографі "System F. Paulik, J. Paulik, J. Erdey Q-1500D" в статичному (адіабатичному) і динамічному режимах. Останній проводили у статичній повітряній атмосфері в інтервалі температур 293...423 К. Дослідження проводили за таких умов: швидкість нагрівання – 5 К/хв., чутливість за шкалою ДТА – 100 мкВ, за шкалою ТГ – 50 мг, маса наважки – 500 мг; як еталон використовували прожарений алюмінію оксид.

Термомеханічні характеристики (ТМХ) продуктів вивчали пенетраційним методом (термомеханічний аналіз – ТМА) на консистометрі Геплера в інтервалі температур 288...423 К за навантаження $8 \cdot 10^{-2}$ МПа·м⁻² і швидкості нагрівання 1,5 К/хв.

Термостабільність полімерної сірки визначали за відомою методикою відповідно до ТУ 113-23-01-7-87. Вона полягає у визначенні масової частки нерозчинного залишку продукту після його витримання у середовищі толуолу, взятого у 10-кратному щодо сірки надлишку, за температури 378 ± 1 К протягом 15 хв. Ця величина характеризує здатність полімерної сірки витримувати термічні навантаження без деструкції.

Результати та обговорення. Властивості та структура полімерної сірки, яка утворюється внаслідок плазмохімічної дисоціації сірководню, істотно залежать від складу плазмоутворювального газу. Розглянемо їх окремо: спочатку полімерної сірки, отриманої із чистого сірководню, а потім – із його суміші з вуглеводнями.

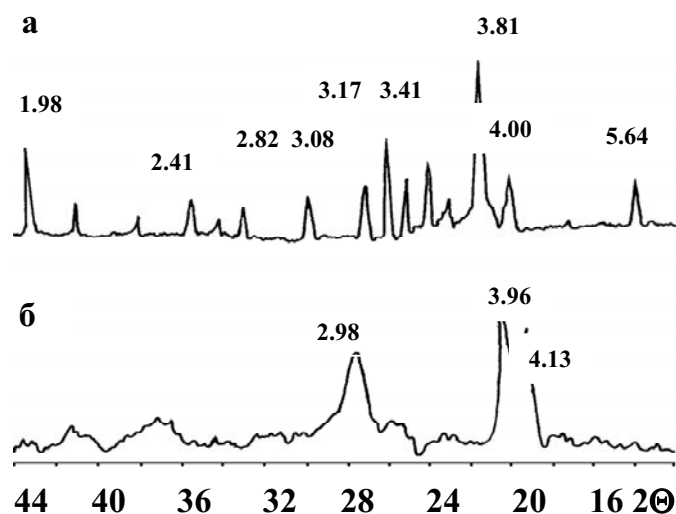


Рис. 1. Дифрактограми сірки:
а – ромбічної; б – полімерної

Продукт, одержаний за швидкості охолодження продуктів плазмолізу чистого сірководню понад 80 К/с, містить 80...90 % нерозчинної, тобто полімерної модифікації сірки. Дифрактограми полімерної сірки, очищеної від розчинних модифікацій екстракцією, відповідають дифрактограмам її w-модифікації (рис. 1, б).

Для розрахунку кількості атомів Сірки в елементарній комірці (витка спіралі макромолекули) використали відому формулу [12]

$$N = \frac{\rho \cdot V}{1,67M},$$

де ρ – густина полімерної сірки, визначена експериментально, г/см³; V – об'єм елементарної комірки; M – атомна маса сірки, $M = 32,064$;

Для гексагональної сингонії, характерної для полімерної сірки:

$$V = 0,866a^2c,$$

де a , c – періоди елементарної комірки полімерної сірки, визначені за даними рентгенофазового аналізу.

Значення кількості атомів сірки в елементарній комірці полімерної сірки, одержаної в діапазонах швидкостей охолодження 30...50 і 60...80 К/с, є близькими, як і для полімерної сірки, отриманої у конденсаторі поверхневого типу, відповідно до 8 і 16. Найімовірніше, що щільність упакування спіралей є такою високою, що виникає зв'язок між атомами сірки сусідніх витків, тобто формується псевдоциклічна структура полімерної сірки.

На ІЧ-спектрах таких продуктів жодних смуг поглинання не виявлено. Можна вважати, що сполука складається фактично лише з атомів сірки: для такої сполуки, як відомо [11], характерний ІЧ-спектр лише у ближній частотній області.

Виявлено, що зразки полімерної сірки, які аналізувались через 15...20 хв після одержання продукту, дають чіткий синглетний спектр ЕПР. Це свідчить про наявність у складі свіжоотриманого продукту вільних радикалів. З часом інтенсивність сигналів ЕПР зменшується, а їх форма деформується – стає несиметричною, розмитою у широкому діапазоні напруження електромагнітного поля (рис. 2).

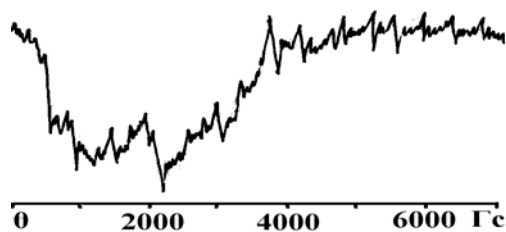


Рис. 2. Спектр ЕПР полімерної сірки, отриманої в конденсаторі змішування

На підставі отриманих результатів можна запропонувати спрощену схему утворення полімерної сірки під час охолодження продуктів плазмолізу чистого сірководню. Спочатку в розряді надвисокочастотної плазми відбувається дисоціація сірководню:



Атомарна сірка, що утворюється за реакцією (1), і, по-суті, є бірадикалом (S^{\bullet}), у порівняно холодних областях плазмохімічного реактора рекомбінує з утворенням низькомолекулярних кластерів-бірадикалів:



Вони утворюють лінійні відкриті фрагменти катеносірки – виникає зародок макромолекули. За подальшого охолодження паро-газового потоку в конденсаторі ріст макроланцюга продовжується переважно за радикальним механізмом. Очевидно, що утворена високомолекулярна сірка є нестабілізованою.

До того ж форма спектра ЕПР, в якому відсутня надтонка структура, а також величина g-фактора ($g = 2,0054$), свідчить, що неспарені електрони у молекулі є делокалізованими по

ланцюгу, тобто відбувається ефект поліспряження. Це дає підстави вважати, що полімерна сірка у нестабілізованому вигляді може утворювати резонансні форми [13], наприклад:



На основі теоретичного аналізу якісного та кількісного складу продуктів плазмолізу сірководню [14] та їх просторового розподілу у реакторі можна вважати, що за плазмохімічного розкладу чистого сірководню ймовірність стабілізування макромолекул сірки внаслідок їх взаємодії з частинками радикального чи іонного типу є дуже малою. Отже, у системі відсутні групи чи фрагменти, здатні взаємодіяти з кінцевими атомами сірки і внаслідок цього стабілізувати макромолекулу.

Нестабілізовані макромолекули є термодинамічно нестійкими і з часом повільно реверсують до ромбічної сірки внаслідок дефрагментації ланцюгів з подальшим формуванням циклічних структур. Підтвердженням цього є порівняно невисока термостабільність полімерної сірки, яка не перевищує 30 % за усіх швидкостей охолодження паро-газової суміші, а також дані термічного аналізу (ТА). Так, ТА свіжоотриманого продукту, проведений в адіабатичному режимі, показав (рис. 3), що в продукті, як і продукті, утвореному у поверхневому конденсаторі, дискретно відбуваються ендотермічні процеси.

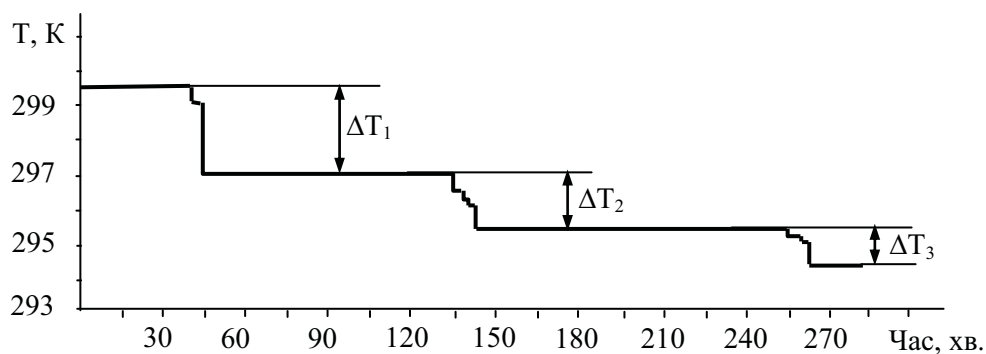


Рис. 3. Термічний аналіз, виконаний в адіабатичному режимі, полімерної сірки, отриманої із чистого сірководню

Це можна трактувати дефрагментацією макромолекул полімерної сірки, а квазіквантованість цих процесів свідчить, що макромолекули полімерної сірки складаються із структурних елементів, що містять кратне число атомів сірки. З часом часовий проміжок між ендоефектами зростає, а їх інтенсивності (локальні стрибкоподібні зміни температури) зменшуються. Логічно припустити, що спочатку дефрагментують найбільші макромолекули, а в міру зменшення середньої мольної маси швидкість реверсії сповільнюється.

Невисоку термічну стійкість полімерної сірки, отриманої із чистого сірководню, підтверджують також дані ДТА (здійснений у політермічному режимі) і ТМА. Так, ендоефект на кривій ДТА і виникнення деформації (крива ТМА) починаються в фактично однаковому температурному діапазоні 343...347 К. За даними ТМА була розрахована орієнтовна мольна маса вихідної полімерної сірки, яка знаходиться в межах $(18...220) \cdot 10^3$.

Інтенсивність спектра ЕПР цієї полімерної сірки є значно меншою, ніж у випадку без органічних додатків, через невеликий вміст вільних радикалів. Отже, стабілізація макромолекул сірки органічними фрагментами (радикалами) відбувається доволі ефективно, відповідно концентрація так званих "ненасичених валентностей" [7] у полімерній сірці є незначною.

Висновки. Полімерна сірка, отримана внаслідок плазмолізу чистого сірководню, є високо кристалічним продуктом, який характеризується порівняно високою мольною масою, але невисокою термічною стабільністю. За присутності в плазмохімічній системі вуглеводнів утво-

рується полімерна сірка з незначною мольною масою, але високою термостабільністю. З'ясовано, що органічні радикали сприяють стабілізації макроланцюгів полімерної сірки.

Подальші роботи будуть спрямовані на дослідження властивостей полімерної сірки, одержаної за присутності в охолоджувальному середовищі речовин-стабілізаторів полімерної сірки.

1. Русанов В.Д., Тульский М.Н. Плазменно-мембранная технология переработки сероводородсодержащего газа // *Критические технологии. Мембраны*. – М.: ВИНТИ, 1999. – №2. – С. 7–12.
2. Патент на винахід № 75262. Спосіб одержання водню і сірки / В.Т. Яворський, З.О. Знак, Р.Р. Оленич, Л.В. Савчук, А.Б. Гелеш (Україна). МКІ С 01В17/12; Опубл. 15.03. 2006. Бюл. № 3. – 3 с.
3. Пат. № 43216 А .Україна. Спосіб отримання полімерної сірки / В.Т. Яворський, З.О. Знак, А.Б. Гелеш (Україна). МКІ С 01В17/12; Опубл.15.11.2001р.; Бюл. №10.- 2 с.
4. Изомеризация кластеров серы в газовой фазе при изменении давления и температуры, а также под воздействием электрического разряда / В.К. Животов, В.А. Каменский, В.Д. Русанов, Н.Г. Федотов // *Химическая физика*. – 2001. – Т. 20, №2. – С.64–69.
5. Знак З.О., Яворський В.Т. Одержання полімерної сірки і водню плазмохімічним методом на дослідно-промисловій установці // *Наукові вісті Національного технічного університету “КПІ”*. – 2006. – № 2 (46). – С.128–132.
6. Знак З.О., Яворський В.Т., Оленич Р.Р. Одержання полімерної сірки при охолодженні продуктів плазмохімічного розкладу сірководню в поверхневому конденсаторі // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2005. –№ 5. – С. 66–68.
7. Бороховский В.А., Салюк А. П., Гордиенко Е.Г., Шукин В.И., Орыщак Е.А., Дацко Р.П. Новый вид химической продукции – полимерная сера // *Обз. инф. Сер. “Сера и серная промышленность”*. – М.: НИИТЭХИМ, 1982. – 40 с.
8. Знак З.О., Яворський В.Т. Моніторинг шинної промисловості України та перспектив розвитку її сировинної бази // *Науково-технічна інформація*. –2005. – № 3. – С.25–28.
9. Структура полимерной серы / В.В. Марков, А.А. Елисеев, С.А. Резниченко и др. // *Известия АН СССР. Сер. Неорганические полимеры*. 1990. – Т 26. –№ 1. – С. 81–84.
10. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. –М.: Химия, 1985. –325 с.
11. Мелихова Л.Г. Исследование влияния условий получения полимерной серы на ее структуру и свойства как агента вулканизации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М.: МХТИ. 1974. – 16 с.
12. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
13. Сигэру Оаэ. Химия органических соединений серы. – М.: Химия, 1975. –511 с.
14. Кинетико-статистическое моделирование химических реакций в газовом разряде / С.А. Нестер, Б.В. Потапкин, А.А. Левицкий и др. – М.: ЦНИИатоминформ, 1988. – 224 с.