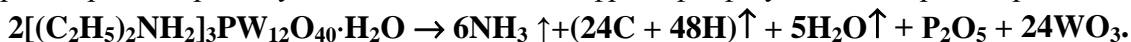


відповідає втраті молекул води. Втрата маси  $\Delta m_{\text{експ}} = 0,50 \%$ , а  $\Delta m_{\text{розрах}} = 0,58 \%$ . Ендотермічний ефект в ділянці  $350 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$  з максимумом при  $470 \text{ }^\circ\text{C}$  відповідає відщепленню і розкладу з виділенням аміаку та інших продуктів частини молекул діетиламіну ( $\Delta m_{\text{експ}} = 4,50 \%$ , а  $\Delta m_{\text{розрах}} = 4,69 \%$ ). При вищих температурах в ділянці  $500 \dots 650 \text{ }^\circ\text{C}$  з максимумом при  $610 \text{ }^\circ\text{C}$  спостерігається ще один ендотермічний ефект, який відповідає дальшому розкладу аміну і розкладу кислоти з виділенням молекул води ( $\Delta m_{\text{експ}} = 3,50 \%$ , а  $\Delta m_{\text{розрах}} = 3,21 \%$ ). Сумарний процес термолізу діетиламін додекавольфрамфосфату можна зобразити рівнянням:



Наявність  $\text{P}_2\text{O}_5$  і  $\text{WO}_3$  в продуктах термолізу підтверджено рентгенографічно.

Особливістю даного процесу термодеструкції є високі температури розкладу діетиламіну та відсутність ефекту відновлення  $\text{WO}_3$  до  $\text{WO}_2$ , що пов'язане з відсутністю вільного вуглецю в продуктах термолізу.

Термічний розклад сполук на повітря супроводжується виділенням аміаку, який зафіксовано якісною реакцією з реактивом Неслера, діоксиду вуглецю та зміною кольору з білого на зелений при нагріванні до  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

УДК 678.028.1.002.2

З.О. Знак, В.Т. Яворський, А.Б. Гелеш, О.П. Кубіт  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОМЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ, ОДЕРЖАНОЇ РОЗКЛАДОМ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

© Знак З.О., Яворський В.Т., Гелеш А. Б., Кубіт О.П., 2002

**Методом термомеханічного аналізу (ТМА) в режимах постійного та імпульсного навантажень досліджено фазові переходи у полімерній сірці, отриманій нетрадиційним способом. Встановлено, що полімерній сірці в певних температурних діапазонах притаманний пружно-еластичний стан.**

**The phase transformations in polymer sulphur obtained by non-traditional method have been investigated by the way of thermo-mechanical analysis in the constant and pulse tension regimes. It was determined that polymer sulphur under the fixed temperature range is characterized by the elastic state.**

Перспективним вулканізуючим агентом, особливо для виробництва багат шарових гумотехнічних виробів, наприклад, автомобільних шин, є полімерна сірка. На відміну від ромбічної сірки, яку традиційно застосовують як вулканізатор, використання полімерної практично повністю виключає міграцію сірки на поверхню заготовок багат шарових виробів, що дає змогу покращити конфекційні їх властивості, спростити технологію виробництва, покращити санітарно-гігієнічні умови на виробництві. Специфічність поведінки полімерної сірки на різних стадіях вулканізації гумових сумішей зумовлена її термомеханічними властивостями. Наприклад, температура переходу полімерної сірки у в'язко-

плинний стан визначає її здатність до диспергування в середовищі каучукових сумішей, температурний режим вулканізації тощо [1].

Термомеханічні властивості полімерної сірки, отриманої за різних умов, досліджуються в ряді робіт. Але об'єктом досліджень була лише полімерна сірка, отримана із розплаву. Тому слід очікувати, що полімерна сірка, одержана за зовсім інших умов – кислотним розкладом  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мала б відрізнятись за молекулярною масою та фізико-хімічними, і, відповідно, термомеханічними властивостями.

Тут наведено результати термомеханічних досліджень полімерної сірки, отриманої при дії на натрію тіосульфат хлоридною та нітратною кислотами, без екстракції ромбічної сірки толуолом та після екстракції. Криві ТМА знімали на консистометрі Геплера при швидкості нагрівання 1,25 град/хв в режимах постійного та імпульсного навантажень (в цьому випадку інтервал між послідовними навантаженнями становив 3 хв, а тривалість навантаження – 10 с [2]). До зразків прикладали навантаження стиснення 0,06 МПа через шток діаметром 3 мм. Деформацію зразка визначали за індикатором годинникового типу з точністю  $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  мм. Дослідження проводили в інтервалі температур 15...150 °С. Зразки готували у вигляді порошків з фракційним складом в межах 0,054–0,063 мм. Попередніми дослідженнями показано дуже хорошу відтворюваність кривих ТМА, отриманих для ромбічної сірки (ОСЧ) у вигляді порошкоподібних та монолітних циліндричних зразків.

Характерні криві ТМА для різних зразків полімерної сірки подано на рис. 1.

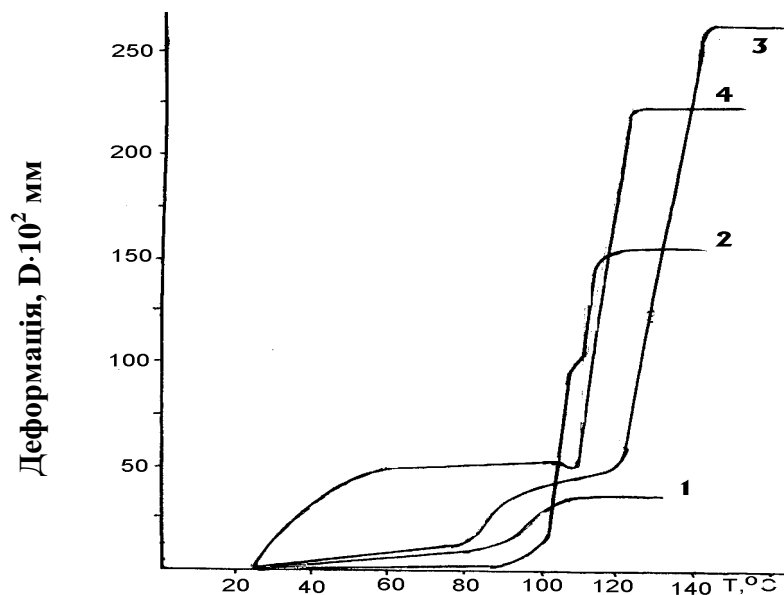


Рис. 1. Криві ТМА сірки (навантаження постійне):

1 – ромбічна; 2 – викристалізована (отримана дією  $\text{HNO}_3$ );

3 – викристалізована (отримана дією  $\text{HCl}$ ); 4 – пластична (отримана дією  $\text{HNO}_3$ )

Як і слід було очікувати, на кривій ТМА ромбічної сірки спостерігається лише ефект переходу її у в'язкоплинний стан (рис. 1, крива 1). Криві ТМА для зразків полімерної сірки, отриманої розкладом натрію тіосульфату нітратною та хлоридною кислотами (рис. 1, криві 2 і 3, відповідно), мають складніший характер.

Деформаційні зміни зразка 2 до температури  $\sim 90$  °С є дуже незначними, що свідчить про порівняно низьку рухливість макромолекул сірки, яка, найімовірніше, зумовлена їх

високими молекулярними масами, але значення яких знаходиться у досить вузькому діапазоні. За температури  $\sim 105$  °С відбувається перехід у в'язкоплинний стан. При цьому спостерігається перегин на відповідній ділянці кривої, що може свідчити про фазові перетворення у даній системі.

Для зразка 2 області існування пластичного стану не відмічено, що, як зазначено в літературі [2], притаманне полімерній сірці. Але відсутність на кривій ТМА відповідної ділянки можна пояснити механічною рівновагою у системі “навантаження – зразок”. При збільшенні температури внаслідок підвищення рухливості макромолекул або їх сегментів фізичний об'єм зразка сірки збільшується, тобто спостерігається протидія навантаженню стискування. Для того, щоб перевірити це припущення, провели дослідження термомеханічних властивостей полімерної сірки, отриманої при дії нітратної кислоти, в імпульсному режимі прикладання навантаження до зразка (рис. 2).

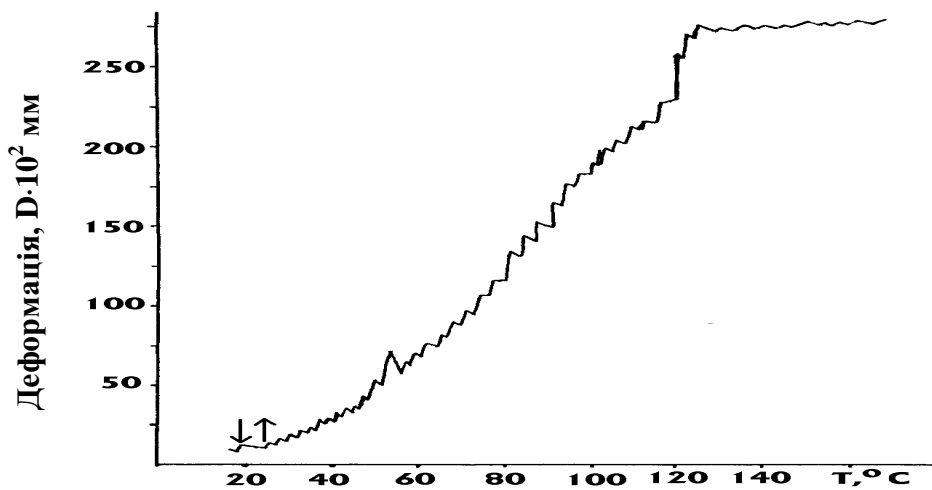


Рис. 2. Крива ТМА полімерної сірки, отриманої при дії на  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  нітратної кислоти, знята в імпульсному режимі

Як видно з наведеного рисунка (прикладання навантаження позначено ↓, знімання – ↑), після знімання навантаження має місце “зворотна деформація”, тобто підняття штока мікрометра, що зумовлює “пилоподібний” характер кривої ТМА. Це загалом підтверджує висловлені припущення.

Для зразка 3, отриманого дією на натрію тіосульфат хлоридною кислотою, при  $t \sim 80$  °С спостерігається перехід у пластичний стан, а при  $t \sim 126$  °С – у в'язкоплинний. Такий характер кривої дає підставу стверджувати, що даний зразок є полімергомологічною сумішшю в досить широкому інтервалі значень молекулярних мас, які, втім, є значно меншими, ніж для зразка 2. Цей висновок добре узгоджується з даними, отриманими нами раніше [3]. Зокрема підвищення температури призводить до збільшення рухливості макромолекул та зумовлює конформаційні зміни.

Цікавим є характер кривої ТМА для пластичної сірки, яка знаходиться в аморфному (за даними рентгенофазового аналізу) стані (крива 4). В області температур 25...50 °С відбувається достатньо значна деформація, яка зумовлена збільшенням рухливості високомолекулярних компонентів у неструктуризованому зразку та їх частковою деструкцією. Плато на кривій ТМА в області 50...95 °С, ймовірно, зумовлене структурними змінами у зразку, внаслідок чого він переходить у високоеластичний стан.

Отже, за характером кривих ТМА для різних зразків можна виявити температурні області переходу у в'язкоплинний стан, що дає змогу визначитись із сферою застосування кожного виду отриманої полімерної сірки.

1. Марков В.В., Геллер Т.И., Мелихова Л.Г. и др. К вопросу о диспергировании полимерной серы в среде каучука // Тр. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 1974. – Т.4. – Вып. 1. – С. 208–210.  
 2. Марков В.В., Мелихова Л.Г. О вязком течении полимерной серы // Тр. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 1974. – Т. 4. – Вып. 1. – С. 28–31. 3. Яворський В.Т., Гелеш А.Б., Знак З.О. Кристалізаційні явища при отриманні полімерної сірки з відхідних тіосульфатних розчинів // Вісн. Рівненського державного технічного університету: Зб. наук. праць. – 2001. – Вип. 1(8). – С. 137–143.

УДК 661.832 (088.8)

Л.М. Кропивницька, Т.В. Перекупко, І.Є. Максимович, К.І. Блажівський  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ВПЛИВ МАСОВОГО СПІВВІДНОШЕННЯ МІЖ ФАЗАМИ ТА ГІДРОДИНАМІЧНИХ УМОВ НА ТЕХНОЛОГІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЕКСТРАГУВАННЯ ХЛОРИДУ НАТРІЮ З ГАЛІТО-ЛАНГБЕЙНІТОВОГО ЗАЛИШКУ КАЛІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

© Кропивницька Л.М., Перекупко Т.В., Максимович І.Є., Блажівський К.І., 2002

Наводяться результати досліджень вилучення галіту з галіто-лангбейнітового залишку. Експериментально визначені оптимальні умови одержання практично безхлоридного продукту: масове співвідношення Т:Р = 1:3 та інтенсивність перемішування –  $Re_{відд} = 1100$ . Наведені кінетичні закономірності екстрагування  $Cl^-$  і  $K^+$  в різних гідродинамічних умовах.

In the present paper the results of the research of halite extraction from halite- and langbeinite-contained waste of potassium productions are cited. The best parameters of process such as mass ratio between reagents and hydrodynamic conditions in the extractor were selected by experimental way. The kinetic dependencies of  $Cl^-$  and  $K^+$  extraction in varies hydrodynamic conditions are given.

Ця робота є продовженням робіт, результати яких були опубліковані раніше [1–4]. Метою роботи є визначення оптимальних значень масового співвідношення між галіто-лангбейнітовим залишком (ГЛЗ) й екстрагентом – Т:Р та інтенсивності перемішування фаз, за яких досягаються найкращі технологічні показники екстрагування хлориду натрію з ГЛЗ, а саме: допустимий вміст NaCl в одержаному продукті, максимальний ступінь вилучення NaCl і мінімальний – калійно-магнієвих солей у рідку фазу. У дослідях використовували ГЛЗ, відібраний на Калуському заводі калійних добрив ЗАТ “ЛУКОР”, який мав такий склад (мас. %):  $K^+$  5,93;  $Mg^{2+}$  5,87;  $Ca^{2+}$  0,70;  $Na^+$  16,18;  $Cl^-$  26,53;  $SO_4^{2-}$  30,03;  $H_2O$  10,97 або