

УДК 661.21.06

Яворський В.Т., Знак З.О., Гелеш А.Б.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ХТНР

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ПОЛІМЕРНОЇ МОДИФІКАЦІЇ СІРКИ

©Яворський В.Т., Знак З.О., Гелеш А.Б., 2000

Досліджено вплив вологи і температури на вихід полімерної сірки, а також її стабільність у часі.

Inquired into moisture influence and temperature on going out of polymeric sulphur, and also her stability in time.

Полімерна сірка є дорогим і необхідним продуктом, який широко застосовується в різних галузях промисловості. У попередніх дослідженнях [1-3] було встановлено деякі параметри процесу отримання полімерної сірки кислотним розкладом натрію тіосульфату як відходу, що утворюється при очищенні газу від сірководню. Метою досліджень є отримання продукту з максимальним вмістом полімерної сірки. Вміст полімерної модифікації в продукті залежить від її стабільності- здатності не переходити в ромбічну форму.

Для розробки технології кислотної (HCl) утилізації відхідних тіосульфатних розчинів важливим є вивчення впливу вологості продукту на його стабільність, кількісною характеристикою якої є вміст полімерної модифікації. Вологість отриманого продукту подано у вигляді співвідношення рідина:тверда фаза (Р:Т). За незначного вмісту вологи (від 0 до 0,5) вміст полімерної сірки в продукті різко зменшується (рис.1).

Подальше збільшення водовмісту чинить менший вплив, а при досягненні певного значення співвідношення Р:Т (1,2-1,3) вміст полімерної модифікації стабілізується. Такий характер кривої можна пояснити, виходячи з даних про будову молекули полімерної сірки і уявлень про механізм її стабілізації. Як відомо, полімерна сірка складається із спіралеподібних ланцюгів, що містять до 10^3-10^6 атомів сірки. Така будова зумовлює термодинамічну нестабільність ланцюгів і підвищену хімічну активність кінцевих груп атомів макромолекули полімерної сірки. В літературних джерелах [4] зустрічається припущення, що полімерна сірка, отримана з розчинів, стабілізується за іонним механізмом при взаємодії ста-

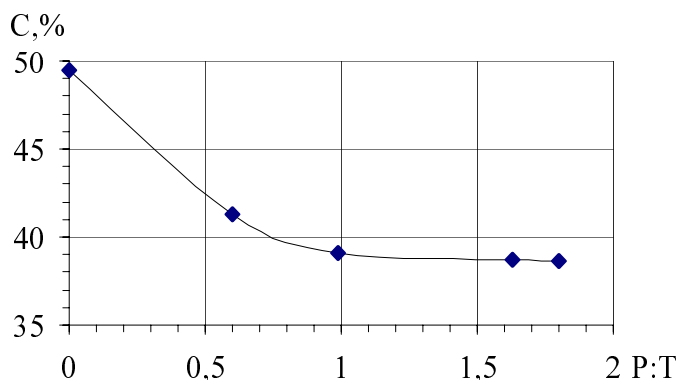


Рис.1. Вплив вологості на вміст полімерної сірки в продукті (тривалість витримування 24 год).

білізуючих іонів з кінцевими групами подвійного іону макромолекули полімерної сірки. Якщо полімерна сірка після промивання містить воду, то в часі можливе проходження процесів дисоціації і гідролізу стабілізованих полімерних ланцюгів. Відтак рівновага зсувається в бік утворення нестабілізованої полімерної сірки, яка реверсує в ромбічну.

Отже, як встановлено дослідженнями, наявність вологи в продукті негативно впливає на вміст полімерної модифікації сірки, тому виникає необхідність зневоднення.

Наступним етапом роботи було дослідження термостабільності отриманої полімерної сірки (рис.2)

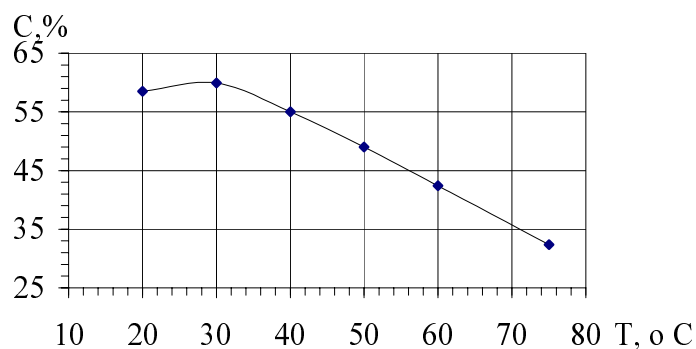


Рис.2. Вплив температури на вміст полімерної модифікації сірки в продукті (час експозиції – 24 год).

високих температурах малоімовірна. Отже, термостабільність полімерної сірки забезпечується іншим механізмом стабілізації. Пониження рухомості полімерних ланцюгів можна пояснити утворенням містків між сусідніми макромолекулами полімерної сірки. Формується тримірна сітка, вузлами якої є молекули стабілізатора. Це запобігає виникненню локальних флуктуацій енергії, які викликають розрив полімерних ланцюгів. У кристалічній полімерній сірці роль зшивок виконують кристаліти, до складу яких входять ланки декількох макромолекул. Тому чим вищий ступінь кристалічності полімерної сірки, тим менша швидкість її деполімеризації (більша термостабільність), тобто полімерна модифікація не реверсує в ромбічну. З графіка видно, що при температурі 30 °C вміст полімерної модифікації в продукті, отриманому за даних умов, є максимальним. Це відповідає найбільшому ступеню кристалічності продукту. Подальше зростання температури призводить до зменшення вмісту полімерної модифікації.

Отримана залежність дає нам уявлення про таку важливу технологічну характеристику отриманого продукту, як термостабільність і накреслює шляхи її покращання.

Іншою важливою властивістю полімерної сірки є незмінність її якісного і кількісного складу в часі. Часова стабільність – одна з умов промислового застосування полімерної сірки. Тому досліджувалися закономірності зміни в часі складу отриманого продукту, який зберігався при кімнатній температурі. Дані аналізу вмісту полімерної сірки в суміші через певні проміжки часу наведені в таблиці.

Отриману залежність можна пояснити тим, що в полімерній сірці проходить два процеси, які залежать від температури – кристалізація і деполімеризація. Швидкість деполімеризації залежить від рухомості сегментів макромолекул, яка зростає при збільшенні температури. При досягненні певної температури ланцюги полімерної сірки руйнуються, тобто термостабільність визначається міцністю зв'язку S-S. Тому стабілізація полімерного ланцюга за вказаним вище механізмом при

Зміна вмісту полімерної сірки в продукті в часі

Час зберігання продукту, доби	Вміст полімерної сірки в продукті, %	
2	43.9	44.2
3	39.9	40.0
4	37.8	37.0
5	38.2	37.6
6	37.2	36.0
50	31.5	32.0
150	30.0	30.03
190	29.9	30.0

На перших порах вміст полімерної сірки в продукті зменшувався досить інтенсивно, а надалі – швидкість реверсії стає незначною і вміст полімерної сірки стабілізується. Можна стверджувати, що з часом в зразках відбуваються процеси, які перешкоджають реверсії полімерної модифікації в ромбічну. Найбільш імовірно, що поряд з процесом руйнування полімерних ланцюгів і конформацією їх у циклічні алотропи проходить їх взаємодія з утворенням кристалічної фази за зазначеним вище механізмом. Отримані результати накреслюють подальші напрямки дослідження процесу отримання полімерної сірки з тіосульфатних розчинів.

1. Знак З.О., Гелеш А.Б., Гуглич С.І. Одержання полімерної сірки кислотним розкладом тіосульфату натрію // Шоста наук. конф. “Львівські хімічні читання – 97”. 1997. С.190.
2. Знак З.О., Гелеш А.Б., Гуглич С.І. Утилізація тіосульфатних розчинів з одержанням нерозчинної сірки // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. 1997. № 333. С.19-21.
3. Яворський В.Т., Знак З.О., Гелеш А.Б. Отримання стабілізованої полімерної сірки кислотним розкладом натрію тіосульфату // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. 1999. № 361. С.11-15.
4. Meyer. Sulfur, Energy and Environment, Amsterdam – Oxford – New York, 1977.

УДК 669.018

Оленич Р.Р., Знак З.О.

ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ХТНР

РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ Ta-Fe-Ge

© Оленич Р.Р., Знак З.О., 2000

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Ta-Fe-Ge при 1070 К. Вперше виявлено 4 нові тернарні сполуки.

The isothermal section of phase diagram of the system Ta-Fe-Ge by means of X-ray analysis at 1070 K has been built. 4 ternary compounds have been synthesized for the first time.