

НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЖУРНАЛ

ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ України

Заснований у вересні 1993 р.
Виходить 6 разів на рік

№1(78)

2007

ЗМІСТ

Ковеня Т.В.

Аналіз роботи хімічної та нафтохімічної промисловості України в січні-вересні 2006 р. Основні тенденції. Прогноз розвитку

3

Сировина та матеріали

Швец В.И., Попов Е.В.

Колорирование текстильных материалов. Физико-химические аспекты технологии выпускных форм органических пигментов

18

Волощенко О.И., Голенкова Л.Г., Раецкая Е.В., Кузьмина А.И.

Современные технические моющие средства для пищевой промышленности. Методические основы гигиенического изучения и регламентации

20

Нові технологічні процеси

Гликин М.А., Архипов А.Г., Баранова Л.А., Гликина И.М.

Аэрозольный нанокатализ в виброожигенном слое. Оксидегидрохлорирование хлорбензола

26

Єрмаков П.П., Магеррамова Л.М., Єрмакова О.П.

Розрахунок параметрів під час схлопування кавітаційної бульбашки

30

Полімерні та гумотехнічні матеріали

Лукашова В.В., Мікульонюк І.О., Радченко Л.Б.

Черв'ячна екструзія. Узагальнена математична модель

33

Ланина Т.Ф., Шульга Е.Н., Владимирская О.В., Гегедош О.Т.

Силиконовые резины для уплотнителей. Исследование стойкости к действию жидких агрессивных сред

37

Головко О.В., Новіковська Н.Є., Сапелкіна Н.М.

Сучасні пудровачі. Особливості обробки поверхні мочаних виробів з латексу

41

Мурогіна Л.Л., Кімак І.М., Тимошенко Л.С., Бражник Ю.В.

Полікарбонатні матеріали. Визначення довговічності

42

Екологія

Косовский Г.Н., Прапро А.В., Окишев С.А., Сергиенко А.О.
Производство адипиновой кислоты. Пути утилизации вод-
ного раствора адипатов натрия 45

Курта С.А., Закржевський О.Ю., Хабер М.В., Курта О.С.
Хлорорганічні відходи. Синтез та властивості сірковмісних
полімерів на їхній основі 50

Впровадано на підприємствах

Ковеня Т.В.
Практичний досвід реконструкції діючих та створення нових
виробництв у хімічному комплексі України в 2006 році 57

Кучер К.А., Андрианов А.А., Лысак А.В., Марченко И.Н.
Электроприводы насосных агрегатов на насосных станци-
ях. Теоретические аспекты внедрения частотного регули-
рования 60

Засновники журналу:

**Міністерство промислової політики України,
Українське хімічне товариство, Союз хіміків України,
АТ «ВНДХІМПРОЕКТ»**

Друкується згідно з рішенням ВЧЕНОЇ РАДИ ТОВ «НАУКОВО-ТЕХНІЧ-
НИЙ ЦЕНТР «ВНДХІМПРОЕКТ»
Протокол № 8 від 17.01.2007

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Головний редактор **Голубов О.Г.**

Заступники головного редактора: Миголь В.І., Мешков В.В.

Члени редколегії:

**Астрелін І.М., Бурмістр М.В., Горбатко В.С., Дмитрієв Є.І.,
Козаков В.В., Кухар В.П., Лапін Є.В., Лебедев Є.В.,
Митронов О.П., Молчанов В.І., Новіков І.М., Новицький В.С.
Походенко В.Д., Райков Б.С., Спіца В.Б., Тменов Д.Н.,
Турчаненко Ю.Т., Федоров В.І., Хабер М.В., Янковський М.А.**

Науковий редактор: **Оніщенко С.Є.**

Редактор: **Пасічко Г.Г.**

Оригінал-макет: **Найдьонова І.П.**

Дизайн обкладинки: **Шевчук Д.М.**

Адреса редакції

02660, Київ, вул. М. Расковой, 15

Союз хіміків України

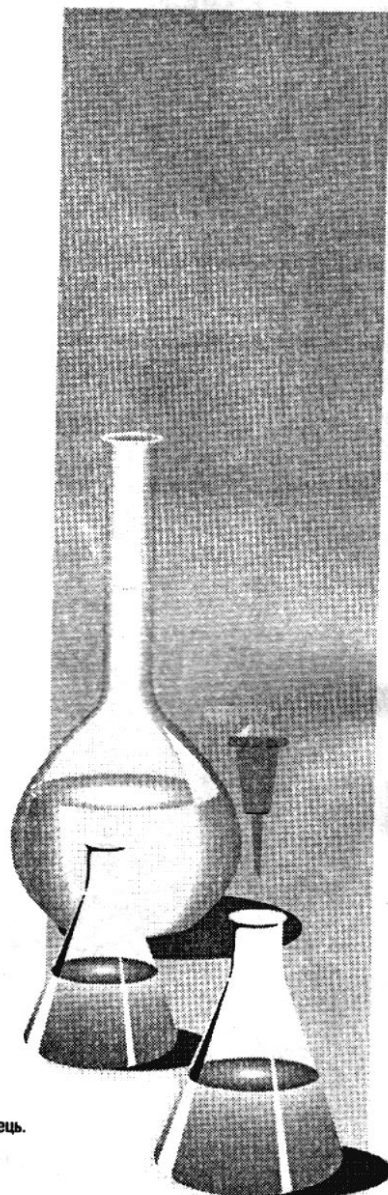
Тел./факс: 516•58•32; e-mail: office@chemunion.org.ua

Здано до набору 01.02.07. Підп. до друку 14.02.07.
Формат 60х84/8. Друк офсетний. Папір офсетний № 1.
Ум. друк. арк. 7,4. Зам. 0041.

Оригінал-макет та друк — видавництво «ДІА»,
м. Київ, вул. Васильківська, 45, тел.: 455•91•52.

Реєстраційне свідоцтво серія KB №6887

За достовірність викладеного матеріалу відповідальність несе автор. За зміст реклами відповідальність несе рекламодавець.
У разі передруку посилання на журнал «Хімічна промисловість України» є обов'язковим.
Редакція залишає за собою право скорочувати статті та робити редакційну правку.



ЛІТЕРАТУРА

1. ГОСТ 20739-75 Битумы нефтяные. Методы определения растворимости.
2. ГОСТ 9.083-78 Покртия лакокрасочные. Методы ускоренных испытаний на долговечность в жидких агрессивных средах.
3. Патент Украины № 67084 А, 2004 г., СО2F 3/00/
4. Известия высших учебных заведений. Нефть, газ. 1989 (4). С.15–18.
5. Авторское свидетельство СССР № 1344748, 1987 г., СО4В 11/00.
6. Авторское свидетельство СССР № 1525129, 1989 г., СО4В 26/04.
7. Патент ЧССР № 252019, 1988 г.
8. Патент ЧССР № 250026, 1988 г.
9. Патент ЧССР № 259576, 1989 г.
10. Патент ЧССР № 238925, 1987 г.
11. Стеклокерамика. № 2. 1986. С. 7–8.
12. Авторское свидетельство СССР № 1537662, 1990 г., СО4В 14/18.
13. Иванов В.М. и др. «Химия и переработка топлив». М.: 1979. С. 126–129.
14. Авторское свидетельство СССР № 1113568, 1984 г., Е21Е 5/06.
15. Авторское свидетельство СССР № 1477708, 1989 г., СО4В 7/06.

УДК 661.723 + 547.362.365

ХЛОРОРГАНІЧНІ ВІДХОДИ. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ СІРКОВІСНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

С.А. Курта к.т.н., О.Ю. Закржевський, М.В. Хабер д.т.н, О.С. Курта*
Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ,
Національний університет «Львівська політехніка»*

Досліджені хлорорганічні відходи виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду (ХОВ) з метою переробки на нетоксичні полімерні сульфидовмісні сполуки — тиоколи. Утилізація проводилась шляхом поліконденсації ХОВ з водно-лужним розчином натрію або калію полісульфідів в присутності каталізатора міжфазного переносу. Встановлено, що одночасно можуть бути утилізовані сульфидовмісні луки нафтохімічного виробництва олефінів. Показана можливість іншого варіанту поліконденсації ХОВ з калію полісульфідом, нанесеним на високодисперсний кремнезем в безводному середовищі. Проаналізовані одержані полімери методом ІЧ-спектроскопії.

Исследованы хлорорганические отходы производства 1,2-дихлорэтана и винилхлорида (ХОО) с целью переработки в нетоксичные полимерные серусодержащие соединения — тиоколы. Утилизация ХОО проводилась методом поликонденсации ХОО с водно-щелочным раствором натрия или калия полисульфидов в присутствии катализатора межфазного переноса. Установлено, что одновременно могут быть утилизированы серусодержащие щелочи нефтехимического производства олефинов. Показана возможность другого варианта поликонденсации ХОО с калия полисульфидом, нанесенным на высокодисперсный кремнезем в безводной среде. Проанализированы полученные полимеры методом ИК-спектроскопии.

Одним з найбільш сучасних та перспективних способів утилізації промислових рідких хлорорганічних відходів є поліконденсація ХОВ з сульфідами лужних металів [1]. В результаті процесів нерівноважної поліконденсації, що перебігають при цьому, одержують сірковмісні нетоксичні полімерні сполуки з високим вмістом сірки.

Досліджені рідкі ХОВ утворюються на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш) на стадіях прямого і окислювального хлорування етилену, а також під час піролізу 1,2-дихлоретану, і виділяються ректифікацією. Хлорорганічні рідкі відходи (ХОВ) виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду — токсична, важкороздільна суміш, основні складові якої — 1,1,2-трихлоретан

(30–40%), 1,2-дихлоретан (15–25%), 1,1,2,2-тетрахлоретан (1–3%), перхлоретилен (до 2%) і вищі поліхлоровані вуглеводні (біля 40%), які неможливо ефективно виділити ректифікацією.

Всі рідинні та газоподібні хлорорганічні відходи цього виробництва згідно з діючою технологією змішуються та спалюються із застосуванням природного газу і водню. Спалювання ХОВ економічно невигідне, оскільки втрачаються цінні складові ХОВ, вуглеводнева сировина, органічний хлор та водень, а одержана соляна кислота, забруднена ХОВ, має обмежений збут. Суттєвим недоліком спалення ХОВ є ризик утворення в димових газах токсичних речовин [2, 3].

Пропонуємо спосіб оснований на поліконденсації ХОВ з розчинами натрію або калію тетрасульфідів в присутності каталізаторів міжфазного переносу [4]. Замість води під час приготування розчинів тетрасульфідів використовуються в якості розчинника так звані сульфидовмісні луги, які є відходами виробництва олефінів. Ці відходи утворюються у виробництві етилен-пропілену в процесі лужної промивки пірогазу від кислих газів — H_2S , CO_2 . Сульфидовмісні луги містять 4,5–8,5% натрію сульфідів та 1–2,5% натрію гідроксиду. На сьогоднішній день для сульфидовмісних лугів відсутні ефективні методи утилізації, а їхня кількість, що утворюється на установці з виробництва етилену потужністю 250 тис. т/рік, доходить до 7,50 тис. т/рік.

У нашому випадку використовуються дві фази, одна з яких є органічною — ХОВ, інша — водний лужний розчин, що містить натрію або калію моно- і тетрасульфідів. Реакція перебігає на поверхні розподілу фаз і є нерівноважною. Процес протікає тільки за інтенсивного перемішування $n = 300\text{--}450$ об./хв за участю диспергуючого засобу — CaO та міжфазного розчинника — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, що дозволяє збільшити поверхню контакту. В результаті реакції, що триває 1–4 години, утворюється продукт поліконденсації у вигляді суспензії твердих або смолоподібних тіколових олігомерів і полімерів, нерозчинних в жодній з фаз.

Як каталізатори процесу міжфазної поліконденсації широко застосовуються похідні тетраорганіламонія (четвертинні солі аммонію). Відомо [4], що активність похідних тетраорганіламонія (ТОА) в якості каталізатора міжфазного переносу зростає із збільшенням об'єму катіона тетраалкіламонія внаслідок збільшення його ліпофільності.

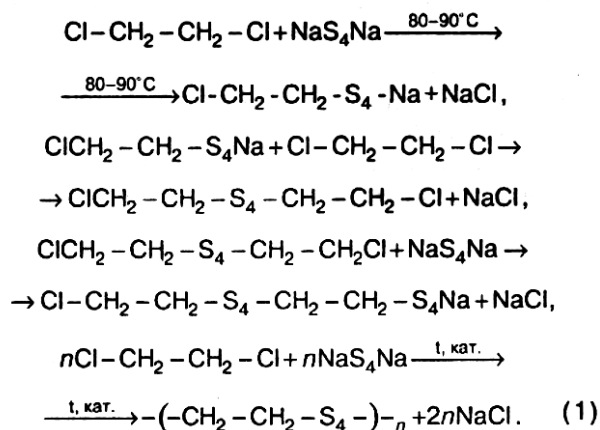
Для наших досліджень застосовували каталізатор «Імідостат О», що є похідним 1,3-діазола.

Реакція між хлорорганічними аліфатичними похідними і натрію полісульфідами перебігає з виділенням теплоти. Регулювання температури полегшується проведенням поліконденсації в дисперсному середовищі. Доцільно також проводити реакцію в присутності диспергуючого засобу, щоб одержати продукт реакції у вигляді водної дисперсії, а не в формі компактної маси, яка внаслідок практично нерозчинності полімеру ускладнювала б послідовні операції обробки полімеру.

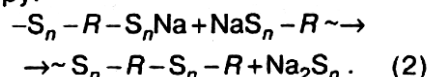
В якості дисперсійного засобу застосовувався CaO , який у водному середовищі утворював суспензію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [11]. В промисловому виробництві тіколових в якості диспергуючих засобів часто використовується магію гідроксид, а також дрібнодисперсні оксиди, гідро-

ксиди або карбонати лужноземельних металів [5].

Під час утилізації ХОВ на прикладі 1,2-дихлоретану і натрію сульфідів перебігають наступні реакції, які забезпечують ріст полімерного ланцюга:

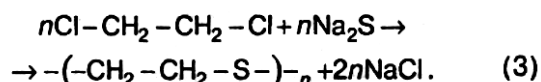


Характерна відмінність цього процесу від класичних реакцій поліконденсації полягає в тому, що полімери з високою молекулярною масою ($2\text{--}5 \cdot 10^5$) одержують тільки при застосуванні надлишку натрію полісульфіду [6]. Надлишок неорганічного полісульфіду забезпечує одержання макромолекули з кінцевими групами $-\text{S}_n\text{Na}$, взаємодія яких між собою призводить до зростання молекулярної маси полімеру:



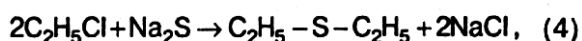
Завдяки реакціям між ланцюговим обміну, що перебігають в умовах процесу поліконденсації за механізмом нуклеофільного заміщення між полісульфідними зв'язками різних полімерних молекул з кінцевими $-\text{SH}$ групами, а також з неорганічним полісульфідом, з сфери реакції видаляються полімерні фрагменти з гідроксильними кінцевими групами. Останні є інгібіторами росту ланцюга і можуть утворюватись в результаті побічної реакції — гідролізу галогенних кінцевих груп органічного мономеру лужним полісульфідом або натрію гідроксидом, що міститься в сульфидовмісних лугах [7, 8].

Під час реакції відбувається поліконденсація ХОВ з натрію моноссульфідом, що присутній в розчині:

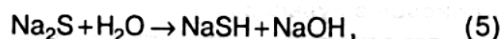


Перебігає також значна кількість побічних реакцій:

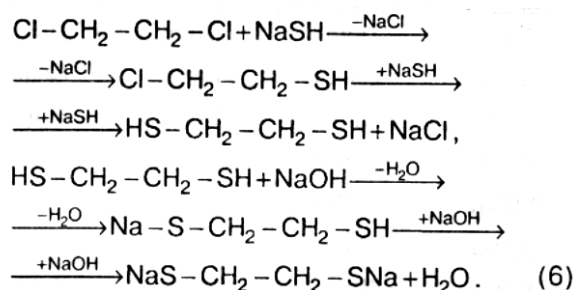
утворення тіоефірів:



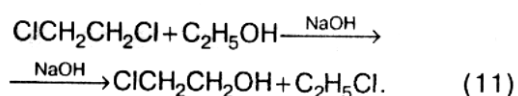
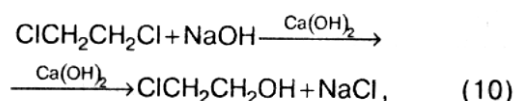
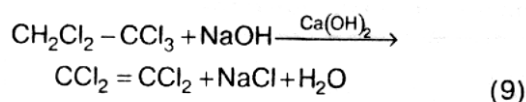
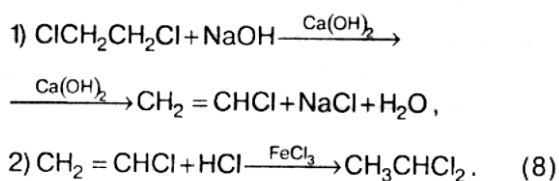
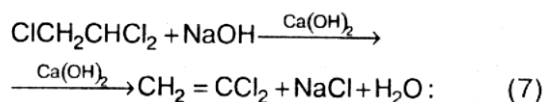
гідроліз сульфиду натрію:



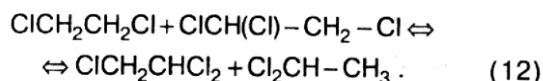
утворення хлормеркаптанів, дитіолів і їхніх натрієвих солей:



1,1-дихлоретилен, 1,1-дихлоретан, перхлоретилен та етиленхлоргідрин можуть утворюватися як побічні продукти за рахунок лужного дегідрохлорування (7)–(11):



Можливий також перебіг реакції обміну з утворенням 1,1-дихлоретану:



Реакції (5)–(12) призводять до гальмування росту полімерного ланцюга [10].

Поліконденсація ХОВ проводилась в скляному реакторі, обладнаному мішалкою, термометром і зворотнім або прямим холодильником. Для підтримки необхідної температури реактор поміщався в водяний термостат.

У розчині сульфидовмісних лугів розчинялась задана кількість натрію або калію тетрасульфіду, кальцію оксид та етиловий спирт. До нього повільно під час перемішування прили-

валися ХОВ. Температура процесу (83–90°C) регулювалася подачею ХОВ у реактор та температурою води у термостаті.

Випробувався також метод поліконденсації ХОВ з калію полісульфідом, нанесеним на високодисперсний кремнезем (марки А-380) у безводному середовищі. Співвідношення $\text{K}_2\text{S}_4:\text{SiO}_2 = 2:1$, обумовлене обмеженою можливістю нанесення тетрасульфиду лужного металу на поверхню SiO_2 без втрати активної поверхні нижче 10–50 м²/г. Проведення поліконденсації в таких умовах, дозволяло уникнути перебігу побічних реакцій (4)–(12) та одержати практично чистий, зшитий полімер високої молекулярної маси, наповнений оксидом кремнію [9].

Після припинення реакції поліконденсації залишок непрореагованих ХОВ відганявся і аналізувався за допомогою газової хроматографії. Зміна складу ХОВ визначався відповідно до ТУУ–24.1.-31256759-005-2004 за допомогою хроматографа Carlo Erba GC 8000 series з детектором іонізації в полум'ї.

Одержана дисперсія полімеру у воді промивалася, проводилася коагуляція мінеральною кислотою. Полімер відділявся за допомогою вакуум-фільтрування, промивався і висушувався. В експериментах 1–3 одержувався смолоподібний олігомер чорного кольору з сильним неприємним запахом. В умовах четвертого досліді одержувався каучукоподібний полімер також чорного кольору. У п'ятому досліді одержувався кристалічний порошок коричневого кольору без запаху.

Зміна складу ХОВ до переробки та залишку органічної фази після реакції наведена в табл. 1. В табл. 2 наведені співвідношення компонентів, параметри процесів і вихід полімерних продуктів. Зміна концентрацій компонентів ХОВ та вихід тіолових високомолекулярних сполук (ТВМС) в процесі поліконденсації в експериментах 1–5 наведені на рис. 1–5. (ЧХВ-чотиріхлористий вуглець; Σx — залишок неідентифікованих поліхлорованих висококиплячих ХОВ).

На підставі даних, наведених в табл. 1, та проміжних точок експерименту з зміни концентрації складових ХОВ під час реакцій з сульфідами в досліді № 1–5 були побудовані криві зміни концентрацій компонентів ХОВ (1,2-ДХЕ, 1,1,2,2-тетрахлоретану, 1,1,2-ТХЕ та неідентифікованого залишку поліхлорованих ХОВ Σx) від часу реакції. Додатково на графіках наведена крива зміни концентрації 1,1-дихлоретану як залишкового компоненту в продуктах реакції та зростання вмісту тіолових високомолекулярних сполук (ТВМС) від часу реакції в умовах синтезів, приведених в табл. 2.

Таблиця 1.

Зміна складу ХОВ після конденсації з сульфідами

| Найменування компонента ХОВ | Склад ХОВ, % мас. до обробки | Склад ХОВ, % мас. після обробки | | | | |
|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | | Дослід № 1 | Дослід № 2 | Дослід № 3 | Дослід № 4 | Дослід № 5 |
| Вінілхлорид | 0,0003 | Сліди | Відс. | Відс. | Відс. | Відс. |
| алліл хлористий | 0,0039 | Сліди | Сліди | Сліди | Відс. | Сліди |
| транс-1,2-дихлоретилен | 0,0009 | Сліди | Відс. | Відс. | Відс. | Відс. |
| ЧХВ | 0,0215 | 0,1505 | 0,148 | 0,1519 | 0,1402 | 0,128 |
| бензол | 0,01 | 0,0681 | 0,0732 | 0,0760 | 0,070 | 0,068 |
| хлороформ | 0,0134 | 0,092 | 0,005 | 0,01 | Сліди | 0,0469 |
| 1,1,2-трихлоретилен | 0,019 | 0,949 | Відс. | Відс. | Відс. | 0,037 |
| 1,2-ДХЕ | 16,4 | Відс. | Відс. | Відс. | Відс. | 3,045 |
| перхлоретилен | 0,418 | 2,926 | 0,922 | 1,146 | Сліди | 1,490 |
| 1,1,2-трихлоретан | 36,61 | Відс. | Відс. | Відс. | Відс. | 14,936 |
| 1,1,2,2-тетрахлоретан | | | | | | |
| етиленхлоргідрин | 2,034 | Відс. | Відс. | Відс. | Відс. | 0,8036 |
| (ЕХГ) | 0,444 | 3,108 | 0,203 | 0,078 | 0,0632 | 3,030 |
| 1,1-дихлоретан | 0,16 | 79,708 | 54,520 | 97,9 | 57,839 | 65,219 |
| Σх | 43,865 | 12,999 | 44,0292 | 0,5120 | 41,887 | 11,035 |
| 1,1-дихлоретилен | Відс. | Відс. | Сліди | 0,126 | Відс. | 1,160 |

Таблиця 2.

Співвідношення компонентів, параметри процесів і вихід полімерних продуктів

| Сульфідомісні луги, % | Сульфідуючий агент % | СаО, % | Етиловий спирт, % | ХОВ, % | Співвіднош. ХОВ : Na ₂ S ₄ (K ₂ S ₄) | Каталізатор % | Час реакції, хв | Конверсія ХОВ, % | t°C | Вихід ВМС, % |
|-----------------------|--|--------|-------------------|--------|---|----------------------------------|-----------------|------------------|-----|--------------|
| 52,6 | Na ₂ S ₄ 21,1 | 10,5 | 5,3 | 10,5 | 1:2 | 0 | 160 | 85,91 | 83 | 26 |
| 40 | Na ₂ S ₄ 32 | 8 | 4 | 16 | 1:2 | «Імідостат О» 0,22 | 150 | 55,32 | 87 | 62 |
| 32 | Na ₂ S ₄ 32,5 | 12,8 | 6,4 | 16,3 | 1:2 | «Імідостат О» 0,41 | 75 | 98,79 | 90 | 49 |
| 16,6 | K ₂ S ₄ 42,3 | 6,6 | 6,6 | 21,2 | 1:2 | «Імідостат О» 0,46 | 120 | 57,86 | 83 | 70,4 |
| 0 | K ₂ S ₄ 20 | 0 | 0 | 66,7 | 3:1 | SiO ₂ (А-380) 13,3 | 240 | 69,09 | 83 | 13,4 |

В досліді № 1, що проводився без каталізатора міжфазного переносу, сумарна конверсія ХОВ складала 85,91%. При цьому кількість сполук, що залишалась у пробі (або утворювалась під час побічних реакцій) — в основному 1,1-дихлоретану, збільшилось в сумі до 85,92%. Вихід ТВМС при цьому не перевищив 26% (рис. 1, крива 6).

В той же час, у досліді № 2, проведеного з використанням каталізатора міжфазного пе-

реносу «Імідостату О» (табл. 2) сумарна конверсія складала 55,22%. Кількість залишкових і побічних продуктів в порівнянні з дослідом № 1 зменшувалась і складала 55,32%. В той же час, вихід ТВМС для досліді № 2 зростав до 62%, тобто приблизно в 3 рази. Це говорить про ефективність використаного каталізатора міжфазного переносу в процесі конденсації ХОВ і сульфідів в гетерогенному водно-органічному середовищі.

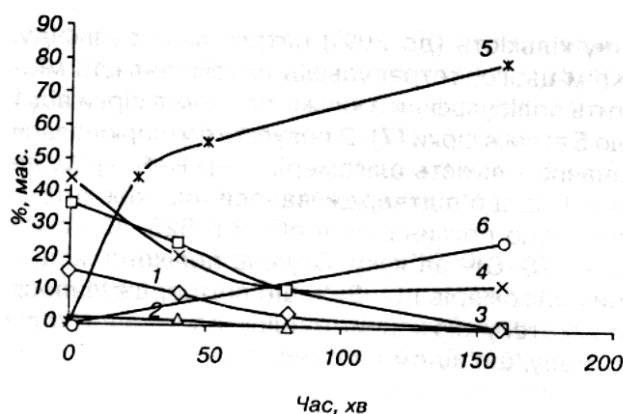


Рис. 1. Зміна концентрацій компонентів ХОВ та вихід ТВМС в процесі поліконденсації в досліді №1: 1 — 1,2-ДХЕ; 2 — 1,1,2,2-тетрахлоретан; 3 — 1,1,2-ТХЕ; 4 — залишок неідентифікованих поліхлорованих ХОВ (Σx); 5 — 1,1-дихлоретан, 6 — вихід ТВМС

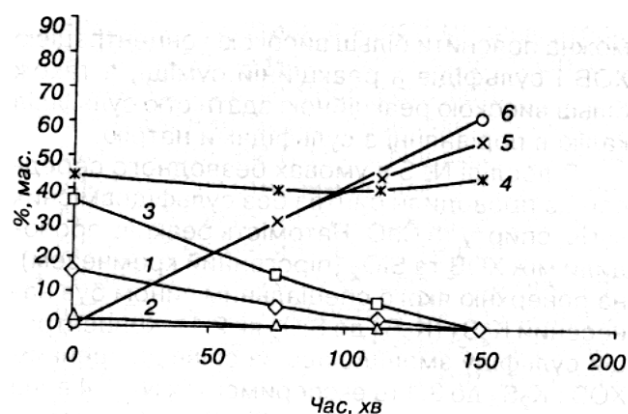


Рис. 2. Зміна концентрацій компонентів ХОВ та вихід ТВМС в процесі поліконденсації в досліді №2: 1 — 1,2-ДХЕ; 2 — 1,1,2,2-тетрахлоретан; 3 — 1,1,2-ТХЕ; 4 — залишок неідентифікованих поліхлорованих ХОВ (Σx); 5 — 1,1-дихлоретан, 6 — вихід ТВМС

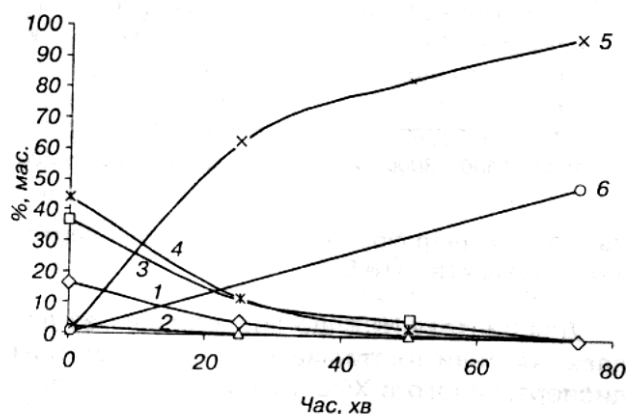


Рис. 3. Зміна концентрацій компонентів ХОВ та вихід ТВМС в процесі поліконденсації в досліді №3: 1 — 1,2-ДХЕ; 2 — 1,1,2,2-тетрахлоретан; 3 — 1,1,2-ТХЕ; 4 — залишок неідентифікованих поліхлорованих ХОВ (Σx); 5 — 1,1-дихлоретан, 6 — вихід ТВМС

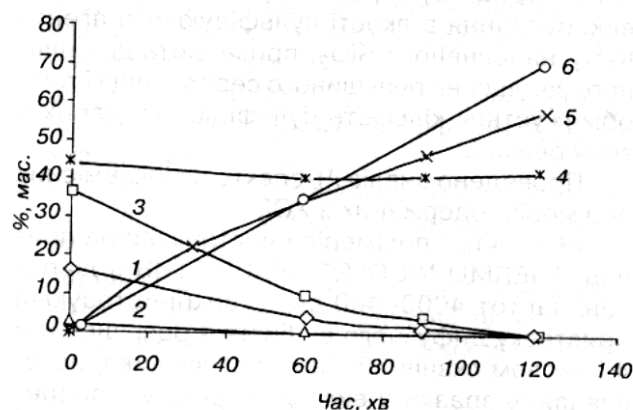


Рис. 4. Зміна концентрацій компонентів ХОВ та вихід ТВМС в процесі поліконденсації в досліді №4: 1 — 1,2-ДХЕ; 2 — 1,1,2,2-тетрахлоретан; 3 — 1,1,2-ТХЕ; 4 — залишок неідентифікованих поліхлорованих ХОВ (Σx); 5 — 1,1-дихлоретан, 6 — вихід ТВМС

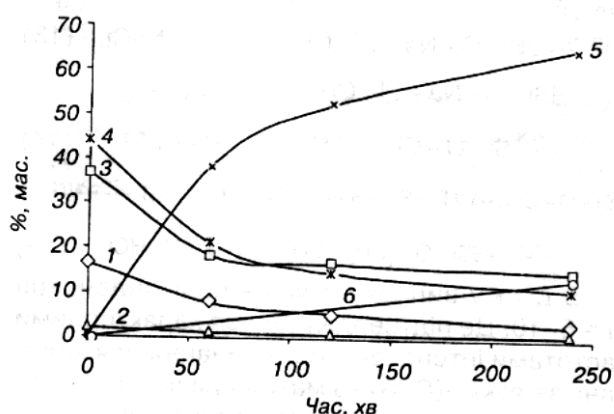


Рис. 5. Зміна концентрацій компонентів ХОВ та вихід ТВМС в процесі поліконденсації в досліді №5: 1 — 1,2-ДХЕ; 2 — 1,1,2,2-тетрахлоретан; 3 — 1,1,2-ТХЕ; 4 — залишок неідентифікованих поліхлорованих ХОВ (Σx); 5 — 1,1-дихлоретан, 6 — вихід ТВМС

Якщо розглянути результати дослідів № 3 і № 4, для яких була зменшена кількість використаних сірчистих лугів (в досліді № 4 зменшувалася в 2 рази кількість диспергатора в порівнянні з дослідом № 3), при цьому збільшувалася кількість сульфідів та ХОВ в реакційній масі на 30%. В результаті дослідів одержано наступний результат: сумарна конверсія ХОВ в досліді № 3 досягла 98,79% — найвища з усіх дослідів, що пояснюється оптимальним співвідношенням всіх компонентів реакції. Кількість побічних та залишкових продуктів в досліді № 3 зросла до 97,7%. Вихід ТВМС не перевищив 49%. На відміну від досліду № 3 в досліді № 4 одержано меншу сумарну конверсію — 57,86%, кількість залишкових і побічних продуктів теж зменшилась до 55,32%. Вихід ТВМС в експерименті виявився найбільшим і склав 70,4%. Це

можна пояснити більш високою концентрацією ХОВ і сульфідів в реакційній суміші, а також більш високою реакційною здатністю сульфідів калію в порівнянні з сульфідами натрію.

В досліді № 5 в умовах безводного середовища проводили синтез без сульфидовмісних лугів, спирту та CaO. Натомість реакцію проводили між ХОВ та SiO₂ (пірогенний кремнезем), на поверхню якого спеціальним чином був нанесений K₂S₄ (K₂S₄ до SiO₂ як 2:1). Концентрація сульфиду зменшилась за співвідношенням ХОВ : K₂S₄ до 3:1 (в експериментах № 1–4 вона складала ХОВ:Na,K₂S₄ 1:2). Однак сумарна конверсія ХОВ склала 69,09%, тобто суттєво не зменшилась, і співставима з конверсіями в синтезах № 1–4.

Вихід ТВМС в експерименті № 5 склав тільки 13,4%. Це пояснюється зменшенням концентрації сульфідів в 2,5 рази. Зменшення ж концентрації сульфідів обумовлено тим, що використання в якості сульфидуючого агента K₂S₄, наповненого SiO₂, призводить до сильного загущення реакційного середовища і тому обмежується кількість сульфідів, введених в зону реакції.

Проведено аналіз ІЧ-спектрів сірковмісних полімерів, одержаних з ХОВ.

ІЧ-спектри полімерів реєстрували на приладі THERMO NICOLET NEXUS FT-IR в діапазоні частот 4000–400 см⁻¹, використовуючи приставку дифузного відбиття з розрішенням 4 і числом сканів 50. Для аналізів використовувались зразки у вигляді порошку, попередньо розбавлені у KBr у співвідношенні 180:20 (зразок : KBr, мг).

Після аналізу ІЧ-спектрів тіюколоподібних полімерів, одержаних в синтезах № 3 і № 5 (рис. 6), можна сказати наступне: по ІЧ-спектру смоли, одержаному в синтезі № 3 будова молекули загальної формули $-(R-S_n-)_m$, підтверджувалося частотами поглинання коливань $-(C-S)-$ в області 611–798 см⁻¹, що відповідає як валентним, так і деформаційним коливанням $-(C-S)-$ у сульфідах різної будови [11]. При цьому твердження, що ці сполуки є полісульфідами, для яких ступінь полісульфідності $n = 2-4$ є те, що в ІЧ спектрах цих сполук, є характеристичні частоти поглинання коливань $-(S-S)-$ в області ІЧ 528–450 см⁻¹.

Додатковим твердженням про будову високомолекулярної сполуки, добутої в синтезі № 3, є поглинання в області 1270–1427 см⁻¹, що відповідає за деформаційні коливання $-(C-H)-$ зв'язку складних олігомерних продуктів з сіркою і залишковим хлором типу Cl-R-S_n-R-OH, які можуть утворюватись внаслідок реакцій лужного гідролізу (реакція 11).

Синтез № 3 проводився в гетерогенному середовищі водного розчину, що містить зна-

чну кількість (до 20%) натрію моноссульфіду. Крім цього, тетрасульфід натрію завжди містить полісульфіди з кількістю атомів сірки від 1 до 5 атомів сірки [7]. В результаті утворювалася значна кількість олігомерів з $[-(R-S_n-)]_m$, де $n = 1-2$, що підтверджувалося низькою інтенсивністю поглинання в області 528–450 см⁻¹ для $-(S-S)-$ зв'язку. Ступінь поліконденсації цих олігомерів $m = 2-3$, що підтверджувалося в'язкотекучою консистенцією одержаного олігомеру, що відомо з літератури [5–6].

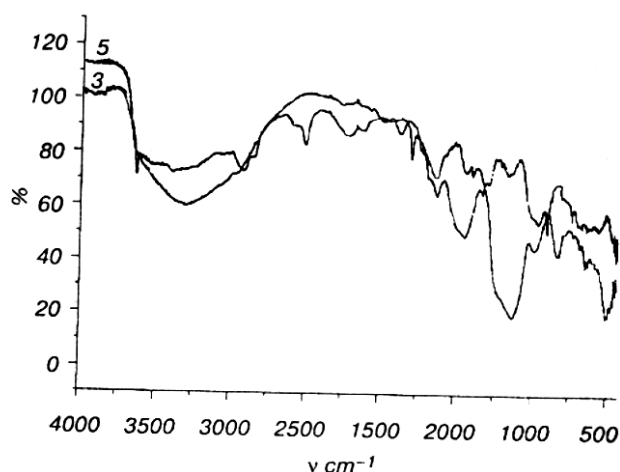
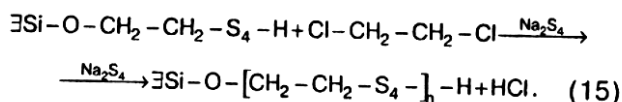
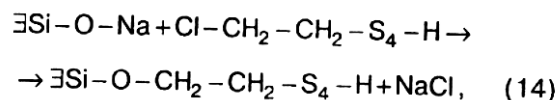
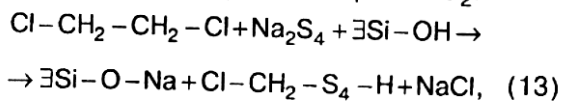


Рис. 6. ІЧ-спектр сірковмісних полімерів, одержаних в досліді № 3 і № 5.

Для синтезу №5, що проводився без додавання води і каталізатора, в присутності диспергованого в ХОВ тетрасульфиду калію, нанесеного на пористий SiO₂ марки А-380, йшло утворення більш високомолекулярного тіюколоподібного полімеру (кристалічний порошок).

Можна передбачити протікання наступних реакцій з участю твердої поверхні SiO₂:



В цьому випадку ступінь поліконденсації $m = 5-10$. Це підтверджувалося характерними частотами інтенсивного поглинання для коливань зв'язку $-(C-S)-$ з максимумами в області 611–798 см⁻¹, інтенсивність яких значно вища, ніж для продукту № 3. Утворення мономерних і димерних органосульфідів і тіоспиртів в умовах досліді № 3 підтверджувалося інтенсивною частотою поглинання в області 2508–2597 см⁻¹, характерного для коливань $-(S-H)-$ зв'язку

тіоспиртів і органосульфідів. До цього можна додати інтенсивне поглинання в області 2850–2925 см^{-1} , що відповідає за валентні коливання $-(\text{C}-\text{H})-$ зв'язку органосульфідів і тіоспиртів, в продукті синтезу № 3. В продукті дослід № 5 вони відсутні, що підтверджувалося ІЧ-спектром.

Поглинання в області 1230–1270–1432 см^{-1} пробі продукту № 3 відповідають за валентні коливання в $\text{CH}-$ і CH_2 -групах, що безпосередньо з'єднані з атомами сірки та OH -групою.

Таким чином, за результатами аналізу ІЧ-спектра можна зробити загальний висновок: будова поліорганосульфідів, одержаних з ХОВ та сульфідів лужних металів, сильно відрізняється за складом продуктів в залежності від компонентів реакційної суміші та умов процесу. Для гетерогенного процесу, що здійснювався в умовах 2-х фазної системи водно-лужного розчину сульфідів та органічної фази ХОВ, в присутності каталізатору між фазного переносу перебігає значна кількість побічних процесів. В результаті побічних реакцій утворюються низькомолекулярні тіоспирти, органосульфідів, а також циклічні тіоефіри (дослід № 3). Молекулярна маса одержаного в цьому випадку полімера невисока, ступінь поліконденсації не перевищує 2–4.

В той же час для гетерогенного процесу в синтезі № 5, де поліконденсація здійснювалася шляхом реакції між тонко дисперсним порошком K_2S_4 , нанесеним на пористий SiO_2 із хлорорганічними відходами у безводному середовищі, характерне проходження реакції поліконденсації до більш високих ступенів ($m = 5-10$) з утворенням високомолекулярного тіоколу.

За результатами виконаної роботи можна зробити наступні висновки:

- Можна переробляти концентровані (100%) рідкі хлорорганічні відходи виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду з конверсією 55–98%.
- Досліджений спосіб дає можливість одержувати з відходів, що на даний час спалюються, дешеві та нетоксичні сірковмісні полімерні продукти з виходом 26–70%, які можуть

використовуватися в якості модифікатора асфальтобетонних і бітумних композицій, що збільшувало їхню морозостійкість.

- Досліджений метод дозволяє одночасно сумісно утилізувати сульфідовмісні відходи виробництва етилен-пропілену (сірковмісні луги), для яких на сьогоднішній день відсутній ефективний метод утилізації.
- За низького розходу каталізатора міжфазного переносу «Імідостату О», що складає 0,5–1% від маси ХОВ, дає можливість перетворити до 98% ХОВ на малотоксичні продукти.

ЛІТЕРАТУРА

1. Воронов М. Г., Татарова Л. А., Трофимова К. С., Верхожина Е. Н., Халиуллин А. К. Переработка промышленных хлор- и серосодержащих отходов // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. 9 (№ 3). 403 с.
2. Федоров Л. А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М.: Наука, 1993. 266 с.
3. Федоров Лев А. В Уфе знают про диоксины // Проблемы химической безопасности. Химия и жизнь. «UCS-PRESS», 2001.
4. Халиуллин А. К., Султангареев Р. Г., Халиуллина О. А. и др. // Журнал органической химии. 1994. № 30. С. 1825.
5. Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков. М: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959. 488 с.
6. Синтетический каучук / Под. Ред. И. В. Гармонова. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1983. 474 с.
7. Bertozzi E. R. // Rubb. Chem. Techn. 1968. v. 44, № 1. P. 115.
8. Gobran R. H., Berenbaum M.B. In: Polymer Chemistry of Syntetic Elastomers / Ed. J. P. Kennedy, E. G. Tornqvist. London, 1969. v. 2. 805 p.
9. Патент України № 2006 09335 від 28.08.2006.
10. Патент України № 2006 03302 від 27.03.2006.
11. Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Каплан З. Г. Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений. Л.: Химия, 1967. 206 с.