

фракції С₉ темні нафтополімерні смоли характеризуються високою ненасиченістю (величиною бромного числа), що дозволяє здійснювати подальшу модифікацію ТНПС з метою одержання нафтополімерних смол з функційними групами.

Список літератури: 1. *Кукс И. В., Дошлов О. И., Лубинский М. И., Дошлов И. О., Ёлишин Н. А.* Современные тенденции применения тяжелой смолы пиролиза в производстве анодной массы//Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт № 6 Год: 2010 Стр.: 33-36 2. *Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М.* Химия и технология нефтеполимерных смол – М.: Химия, 1999. – 312с. 3. *Naumburg K.* - Rora a Uhlie ,1968, v. 10, N 2, p. 69-73. 4. *Рипка Г. М.* Каталітичні комплекси – каталізатори синтезу нафтополімерних смол // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, хімічна технологія і застосування. – Львів, 2000. - №414. – С.104-106. 5. *Мокрий Є. М., Дзіняк Б. О., Рипка Г. М.* Застосування каталітичних комплексних систем для одержання нафтополімерних смол з мономерів фракції С₉ // VI науково-практична конференція “Нафта і газ України-2000”. –Івано-Франківськ, 2000. –С.164-165.

Надійшла до редколегії 20.12.2012

УДК 678:67.08:544.4

Одержання темних нафтополімерних смол каталітичною співполімеризацією важкої смоли піролізу з фракцією С₉ продуктів піролізу дизельного палива / Гнатів З. Я., Никулишин І. Є., Піх З. Г., Рипка А. М., Ворончак Т.О. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2012. - № 68 (974). – С. 176-179. – Бібліогр.: 5 назв.

Исследован процесс каталитической сополимеризации тяжелой смолы пиролиза с фракцией С₉ продуктов пиролиза дизельного топлива с целью получения темных нефтеполимерных смол (ТНПС). Получены зависимости свойств ТНПС от условий проведения реакции, установлены оптимальные условия процесса.

Ключевые слова: тяжелая смола пиролиза, С₉ фракция, каталитическая сополимеризация.

Catalytic copolymerization of heavy pyrolysis pitch with С₉ fraction of diesel fuel pyrolysis to obtain dark petroleum resins (DPS) has been investigated. The dependences of the DPS' properties on the reaction conditions have been determined, and the optimal process conditions have been defined.

Keywords: heavy pyrolysis pitch, С₉ fraction, catalytic copolymerization

УДК 71.080.60

В. П. МЕЖИБРОЦЬКИЙ, техн. директор ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва», Івано-Франківськ;

В. Л. СТАРЧЕВСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф., зав. каф., НУ «Львівська політехніка»;

Л. П. ОЛІЙНИК, канд. хім. наук, доц., НУ «Львівська політехніка»

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПОРОШКОВОГО N, N'- ДИТІОДИМОРФОЛІНУ

Наведено результати отримання порошкоподібного N, N'- дитіодиморфоліну та впливу добавок поверхнево-активних речовин на зниження пилоутворення ДТДМ. В якості адгезійних добавок використовували 50% водні розчини пропінолу, поліетиленгліколів (ПЕГ) із молекулярними масами 200, 300, 400 і 2000, які розпилювались над пастою ДТДМ безпосередньо перед сушінням. Показано залежність концентрації ДТДМ у повітрі від типу і концентрації адгезійної добавки. Встановлено, що всі дослідженні добавки знижують пилоутворення порошкоподібного ДТДМ при їх концентрації 0.1-2.0% по відношенню до ДТДМ, а після їх концентрації 1.5% вміст ДТДМ у повітрі знаходиться нижче ГДК..

Ключові слова. N, N'- дитіодиморфолін, адгезія, поверхнево-активні речовини, пилоутворення.

Вступ

Найбільш широке і багатотонажне використання N-N' – дитіодиморфоліну обумовлене підвищеними характеристиками гумових виробів, одержаних шляхом зшивки каучуків різної природи сіркою N-N' – дитіодиморфоліну [1,2]. Полімерна композиція, яка включає N-N' – дитіодиморфолін, використовується для виготовлення гум, зокрема, ущільнювачів кілець для польових трубопроводів. Застосування N-N' – дитіо-диморфоліну, як

зшиваючого реагента, дозволяє одержувати більш гомогенні гуми за рахунок хорошої його розчинності в каучуках при виготовленні сумішей. Деталі, виготовлені із застосуванням N-N' – дитіодиморфоліну, є стійкими, мають хороші характеристики щодо дії агресивного середовища в умовах роботи широкого температурного інтервалу, не крихкі з підвищеною міцністю. Також N-N' – дитіодиморфолін використовують як добавку до гумових сумішей для виготовлення морозостійких прокладок – амортизаторів рельсових кріплень в залізниці, метрополітенах, міських масивах. В якості вулканізуючої групи N-N' – дитіодиморфолін використовують в суміші для виготовлення ущільнюючих деталей. Дана суміш має підвищений опір до розриву і стиранню гуми, зберігаючи високі фізико – механічні властивості. N-N' – дитіодиморфолін як донор сірки є ефективним для виготовлення гумових матеріалів, стійких до теплового старіння та твердіння, тому широко використовується для виготовлення шин. Він сприяє утворенню термостабільних вулканізаторів, підвищує стійкість гумових сумішей до передчасної вулканізації і дозволяє при одночасному введенні з сульфенамідом знизити кількість сірки для вулканізації в 5-10 раз [3].

Як джерело сірки N-N' – дитіодиморфолін використовується для росту кристалів CdS [4] з напівпровідниковими властивостями. Дані продукти мають хорошу стабільність та високу електронегативну хемілюмінісценцію.

N-N' – дитіодиморфолін також використовують в якості каталізатора сульфідкування ріпакової олії [5]. Досліджено навантажувальну здатність наноплівки ріпакової оливи на металевих поверхнях від типу каталізатора сульфідкування. Показано, що мастила які сульфідовані в присутності N-N' – дитіодиморфоліну надають поверхням більшу навантажувальну здатність, ніж в присутності дифенілсечовини, при цьому ефект зростає із збільшенням вмісту хімічно зв'язаного сульфуру від 0 до 20%.

В роботі [6] авторами досліджено активність аміновмісних сполук в донорно – акцепторних системах тверднення анаеробних композицій. Запропоновано для прогнозування активності аміновмісних сполук.

Активність N,N – дисульфід морфоліну в окисно – відновних реакціях з пероксидами пов'язано з достатньо низьким окисно – відновним потенціалом цієї сполуки. Це дає можливість створювати окисно – відновні системи сульфідморфоліном пероксид бензоїлу, здатні з високою швидкістю генерувати вільні радикали при достатньо низьких температурах.

Встановлена можливість застосування ДТДМ [7] в якості прискорювача розкладання ініціатора полімеризації – перекису бензоїлу в анаеробних композиціях. Показана доцільність використання перексиду бензоїлу та вводом динітрилоксиом (N' окису) в анаеробні композиції для підвищення адгезійної міцності клейових з'єднань металів, фіксації болтових різьбових з'єднань.

ДТДМ використовується як відбілювач в миючих засобах, також він є ембріотоксичний [8].

На основі наведених даних можна робити висновок, що N,N' – дитіодиморфолін викликає великий інтерес дослідників, обумовлений будовою, властивостями та галузями його застосування. Виходячи з цього виникає необхідність вивчення синтезу даної сполуки та вдосконалення технологічного процесу його виробництва.

Мета роботи.

Розробка основ технології отримання порошкоподібного N, N'- дитіо-диморфоліну та результатів впливу добавок поверхнево- активних речовин на зниження його пилоутворення.

Методика експерименту

Визначення концентрації пилу N, N'- дитіодиморфоліну в повітрі.

Визначення концентрації пилу N, N'- дитіодиморфоліну в повітрі (або запиленості повітря робочої зони) проводили згідно методичних вказівок «Измерение концентрации аэрозолей преимущественно фиброгенного действия », затверджених 18 листопада 1987 р. за №4436-87 [12].

Згідно цих рекомендацій повітря повинно подаватись на попередньо зважений фільтр, виготовлений із гідрофобного матеріалу (АФА –ФП-10 або АФА ФЦ-20 згідно ТУ 957186-76) протягом 30 хв, причому площа всмок-тування повітря повинна бути розміщена під прямим кутом до потоку запи-леного повітря. Після 30 хв роботи фільтр знову зважували. Концентрацію ДТДМ у повітрі визначали за формулою:

$$C_0 = \frac{m_1 - m_0}{V_n} \times 1000, \text{ мг/м}^3,$$

де m_1 – маса фільтра після проведення вимірювань;

m_0 – маса фільтра до проведення вимірювань;

V_n - об'єм повітря, приведений до нормальних умов, що пройшов через фільтр.

Результати та обговорення

У 1977 на Україні було введено в дію виробництво ДТДМ, яке складалось із стадій синтезу, одноразової промивки суспензії продукту, його фільтрації, гранулювання, сушіння та фасування [9]. Вихід продукту скла-дав 72-75% від теоретично можливого. Це виробництво характеризувалось низьким виходом та якістю ДТДМ, великою кількістю стічних вод, які скидались на очищення, неритмічністю виробництва, бо воно залежало від привозної сировини (монохлористої сірки) та запиленістю виробничих приміщень, які пов'язані із дисперсністю ДТДМ після сушіння. Тому проблема удосконалення виробництва ДТДМ з метою збільшення виходу продукту, зменшення кількості побічних продуктів та збереження довкілля була актуальною.

Існуюча схема виробництва N, N'- дитіодиморфоліну дозволяла виробляти гранульований ДТДМ, який відповідав вимогам технічних умов [10]. Для цього у пасту ДТДМ додавали 6% розчин гелю поліакриламід у розрахунку 0.1% на поданий сухий ДТДМ.

У грануляторі відбувається формування циліндричних гранул ДТДМ діаметром 2-3мм та висотою 20-40мм. Після сушіння гранул їх фасують в тару і направляють споживачам.

Недоліком цієї схеми виробництва є те, що ДТДМ перед використанням необхідно подрібнити до порошкоподібного стану, що в свою чергу, приво-дить до непродуктивних втрат ДТДМ, пов'язаних із його дрібнодисперсні-стю та утворенням частинок пилу. Враховуючи токсичність ДТДМ, робота з ним вимагає підвищених вимог до санітарного стану приміщень та додатко-вих міроприємств, пов'язаних з охороною праці . Тому для забезпечення нормальних умов праці при роботі з порошкоподібним ДТДМ необхідно зменшити його пилоутворення.

Зменшення пилоутворення ДТДМ можна досягнути, вводячи до нього різного роду адгезійні добавки [12-14], які за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії (вандербальсівських сил, водневих зв'язків, інколи утворенням хі-мічних зв'язків або дифузії) можуть зв'язувати молекули ДТДМ у агломе-рати. В якості таких добавок використовуються аміни, поверхнево-активні речовини , багатоатомні спирти тощо.

Нами було досліджено вплив добавок поверхнево-активних речовин на зниження пилоутворення ДТДМ. Зазначимо, що порохоповітряна суміш ДТДМ вибухонебезпечна, нижня границя вибухання складає 20,8 г/м³ , тем-пература самозаймання порошку, що знаходиться у завислому стані - 67 °С, а гранично допустима концентрація ДТДМ у повітрі робочої зони, згідно 3-го класу безпеки – 5 мг/м³ [10]. В якості адгезійних добавок використову-вали 50% водні розчини пропінолу, поліетиленгліколів (ПЕГ) із молеку-лярними масами 200, 300, 400 і 2000, які розпилювались на пасту ДТДМ безпосередньо

перед сушінням. Зазначимо, що всі вони випускаються на нашому заводі. Результати експериментів наведено в табл.

Як видно із отриманих експериментальних даних, всі досліджені добавки знижують пилоутворення порошкоподібного ДТДМ при їх концентрації 0.1-

Таблиця - Залежність концентрації ДТДМ у повітрі (мг/м³) від типу і концентрації адгезійної добавки

№п/п	0.1%*	0.2%*	0.5%*	1.0%*	1.2%*	1.5%*	2.0%*
Пропінол	16.0	14.2	11.5	9.6	8.1	5.0	3.5
ПЕГ-200	12.1	10.6	6.1	4.5	3.8	3.2	2.8
ПЕГ-300	14.2	12.4	7.1	5.2	4.5	3.6	2.9
ПЕГ-400	14.1	11.7	7.6	5.1	4.4	3.6	2.8
ПЕГ-2000	14.4	12.1	8.4	5.8	4.6	3.9	3.1

*- концентрації добавок подано у % до маси ДТДМ, що піддавався обробці

2.0 % по відношенню до ДТДМ, причому після їх концентрації 1.5% вміст ДТДМ у повітрі знаходиться нижче ГДК [10]. Враховуючи те, що пропінол та ПЕГ-2000 є дорожчими, ніж ПЕГ 200-400, а найкращі результати отримані при використанні ПЕГ-200, починаючи з його вмісту 1%, нами запропоновано його застосування для зменшення пилоутворення ДТДМ у приміщеннях робочої зони у вигляді 50% водного розчину, який подається через розпилювальні форсунки на пасту ДТДМ безпосередньо перед його сушінням.

Висновки:

На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що всі досліджені добавки знижують пилоутворення порошкоподібного ДТДМ. Аналізуючи дані щодо залежності концентрації ДТДМ у повітрі від типу і концентрації адгезійної добавки встановлено, що при їх концентрації 1.5% вміст ДТДМ у повітрі знаходиться нижче ГДК. Оскільки пропінол та ПЕГ-2000 є дорожчими, ніж ПЕГ 200-400, а найкращі результати отримані при використанні ПЕГ-200, починаючи з його вмісту 1%, запропоновано його застосування для зменшення пилоутворення ДТДМ у приміщеннях робочої зони у вигляді 50% водного розчину.

Список літератури: 1. M. C.Throdahl. Vulcanization Characteristics of N,N'-Dithioamines in Furnace Black Stocs [Text]./ M. C.Throdahl and M. W. Harman. // Ind. Eng. Chem., Vol. 43,No.2.P.421-429.(1951). 2. Taghael Ganjali S. Synthesis and characterization of diaminodisulfide derivatives and their use as accelerator in curing process of rubber compounds. [Text]. /TAGHVAEI Ganjali S., Majidian N., Beyg Zadeh A., Sobhan Manesh K., Fotouhi F.//Iranian journal of polymer science and technology (persian). June-july 2007; 20(2 (ISSUE NO. 88)):179-186. 3. Межиброцький, В. П. Вплив співвідношення компонентів на вихід і якість N, N'-дитіодиморфоліну [Текст] / В. П. Межиброцький, В. Л. Старчевський // Хімія, технологія речовин та їх застосування. -Л.: Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2008. - С. 68-69. 4. Ming Chen. A novel route to CdS nanocrystals with strong electrogenerated chemiluminescence. [Text] /Ming Chen, Lijia Pan, Zhuangqun Huang, Jieming Cao, Youdou Zheng and Haiqian Zhang //Materials Chemistry and Physics Volume 101, Issues 2-3, 15 February 2007, Pages 317-321. 5. Г. О. Сіренко. Вплив каталізатора сульфидування на навантажувальну здатність мастильних наноплівочок ріпакової оливи на металевих поверхнях. [Текст] / Г. О. Сіренко, О. В. Кузишин, Б. Л. Литвин // Фізика і хімія твердого тіла. Т.10, №1(2009) С.189-192. 6. Д. В. Гусев. Активність аміновмісних сполук в донорно – акцепторних системах тверднення анаеробних композицій. [Текст] / Д. В. Гусев, О. Ю. Полоз, А. М. Григор'єв, Ю. Р. Ебіч. //Вопросы химии и химической технологии, 2009, №4 С.106 – 109. 7. Д.В. Гусев. О. Г. Александров.Застосування азот- та азот сірковмісних сполук в анаеробних композиціях. [Текст] / Д. В. Гусев, О. Ю. Полоз, Ю. Р. Ебіч, О. Г. Александров.. //Вопросы химии и химической технологии, 2008, №4 С.62 – 70. 8. M. C. Garel. Binding of 21 Thiol Reagents to Human Homoglobin in Solution and in Intact Cells. [Text] / M. C. Garel, Y.Beuzard, J. Thilet, C. Domenget, J. Martin, F. Galacteros. Fnd J.Rosa.//Eur. J.Biochem. 123, 513-519 (1982). 9. Постоянный технологический регламент №14 производства . N, N'- дитиодиморфолина гранулированного, утвержденный 24.06.1983. Ивано-

Франковск.118с. **10.** ТУ У24.1-32257423-121:2005. N, N'- дитіодиморфолін гранульований. Івано-Франківськ.2006. 13с. **11.** Методические указания «Измерение концентрации аэрозолей преимущественно фиброгенного действия », утвержденные Министерством здраво-охранения СССР 18.11.1987г., №443687. Москва.1988.36с. **12.** Зимон А. Д. Адгезия пыли и порошков. [Текст] М., Химия. 1976. -431с..**13.** Дерягин Б. В. Адгезия твердых тел. [Текст] / Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. - М.: Химия, 1973. -339с..**14.** Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. [Текст] М., Химия. 1974. -256С.

Надійшла до редколегії 20.12.2012

УДК 71.080.60

Технологія отримання порошкового N, N'- дитіодиморфоліну/ Межиброцький В. П., Старчевський В. Л., Олійник Л. П. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2012. - № 68 (974). – С. 179-183. – Бібліогр.: 14 назв.

Приведены результаты получения порошкообразного N, N'-дитиодиморфолина и влияния добавок поверхностно-активных веществ на снижение пылеобразования ДТДМ. В качестве адгезионных добавок использовали 50% водные растворы пропинолу, полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молекулярными массами 200, 300, 400 и 2000, которые распылялись над пастой ДТДМ непосредственно перед сушкой. Показана зависимость концентрации ДТДМ в воздухе от типа и концентрации адгезионной добавки. Установлено, что все исследованные добавки снижают пылеобразование порошкообразного ДТДМ при их концентрации 0.1-2.0% по отношению к ДТДМ, а после их концентрации 1.5% содержание ДТДМ в воздухе ниже ПДК.

Ключевые слова: N, N'-дитиодиморфолин, адгезия, поверхностно-активные вещества, пылеобразования.

The results of powdered N, N'-dytiodymorpholine and the influence of additives of surfactants to reduce the dust of DTDM are presented. 50% aqueous solutions of propinol and polyethylene glycol (PEG) with molecular masses of 200, 300, 400 and 2000 were used as adhesive additives, which were sawn over DTDM pasta just before drying. The dependence of DTDM concentration in the air on the type and concentration of adhesive additives has been shown. It was found that all studied supplements reduces dust formation of powdered DTDM at concentrations of 0.1-2.0% relative to DTDM, and DTDM content in the air is below MDC after their concentration of 1.5%.

Keywords: N, N'-dytiodymorpholin, adhesion, surface-active substances, dust.

УДК 666.61/.63 : 044.18

О. Ю. ФЕДОРЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»;

М. А. ЧИРКІНА, канд. техн. наук, , НУЦЗУ, Харків;

Ю. Є. ШАПОВАЛОВА, магістрант, НТУ «ХП»

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ ЩІЛЬНОСПЕЧЕНОЇ КЕРАМІКИ В УМОВАХ ЕНЕРГООЩАДНОЇ ТЕРМООБРОБКИ

Визначені умови низькотемпературного синтезу щільноспеченої кераміки та розроблено технологічні принципи виготовлення виробів широкої номенклатури за швидкісних і тривалих умов енергоощадної термообробки.

Ключові слова: спікання, фазоутворення, оксидні композиції

Вступ. Постановка проблеми та аналіз попередніх досліджень

Особливістю традиційних технологій щільноспеченої кераміки є висока енергоємність та використання імпортованих польовошпатових концентратів виробництва Росії, Туреччини, Фінляндії, Індії, що суттєво здорожує виробництво. Аналіз структури собівартості виробництва показує, що більше половини виробничих витрат складають витрати на паливо і сировину [1]. Беручи до уваги той факт, що потреба українських підприємств в природному газі і польовошпатові сировині задовольняється, в основному, за рахунок імпорту, а також враховуючи стійку тенденцію зростання цін [2], можна зробити висновок про те, що пріоритетними напрямками розвитку виробництва щільноспеченої кераміки є впровадження енергозберігаючих технологій, переорієнтація на використання власних сировинних ресурсів

© О. Ю. ФЕДОРЕНКО, М. А. ЧИРКІНА, Ю. Є., ШАПОВАЛОВА, 2012