

УДК 661.214.23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ СЕРЫ

Д.А. СКИПУНОВ, Н.В. МОТИН, Ж.Н. ЧАУКИНА, И.В. ВАЛЮШИС-АМБОЛТ, В.И. НЕДЕЛЬКИН

ООО «Газпром ВНИИГАЗ»; МГУТУ им. К.Г. Разумовского

В последнее десятилетие (за исключением 2007-2008 гг. — периода роста спроса и соответственно цен) в России и в мире наблюдается превышение производства над потреблением восстановленной из нефти и природного газа серы. В России избыток продукта стараются реализовать на внешних рынках. Однако рост конкуренции и неблагоприятная конъюнктура в мире могут привести к накоплению нереализованной избыточной серы на складах. В таких условиях актуальным становится поиск дополнительных направлений использования серы. Модифицированную серу можно использовать в производстве строительных материалов — ёмкой и интенсивно развивающейся отрасли.

Модифицированную серу получают преимущественно реакцией серы в расплаве с различными модификаторами, из которых наиболее востребованы циклические диеновые углеводороды.

Модифицированная сера — твёрдое, прочное вещество, имеющее однородную структуру; предполагается, что она состоит из элементной серы, преимущественно в β -форме, и полимерных соединений серы с органическим модификатором. По своим свойствам она существенно отличается от исходных компонентов, обладает повышенными механическими характеристиками. Таким образом, согласно [1], модифицированную серу можно отнести к полимерно-композитным материалам.

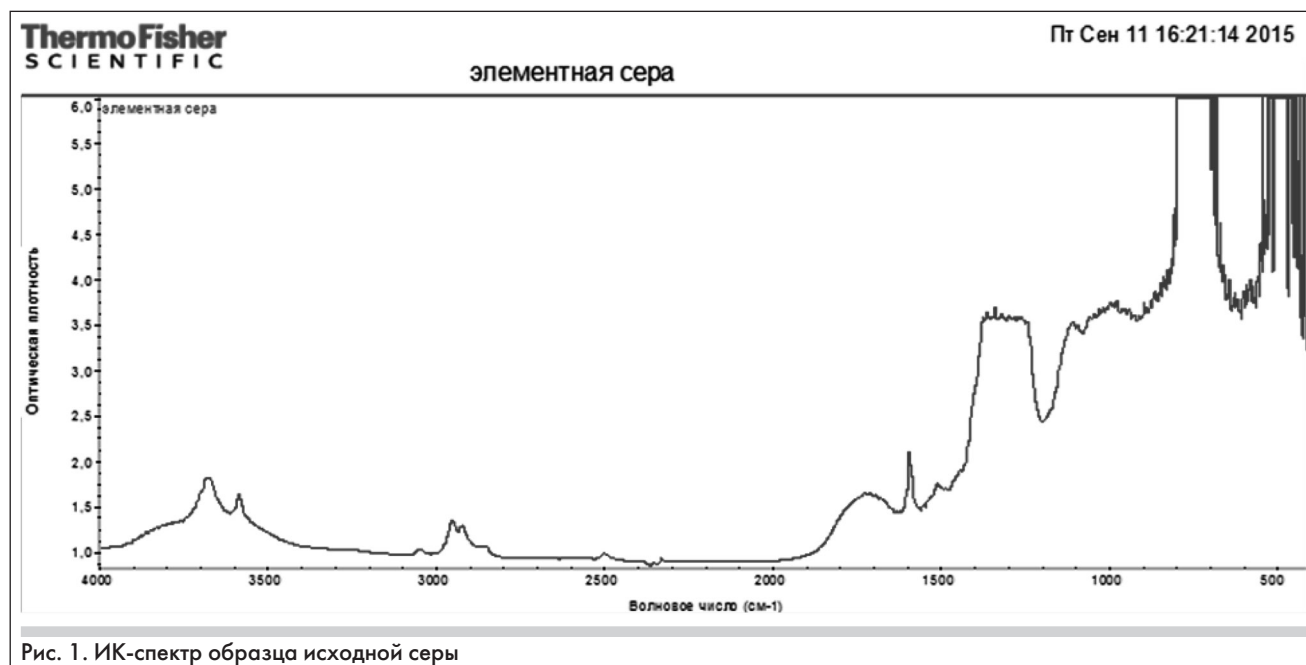
Важная характеристика модифицированной серы как полимерно-композитного материала — стабильность свойств во времени, зависящая от содержания сероорганических полимерных структур.

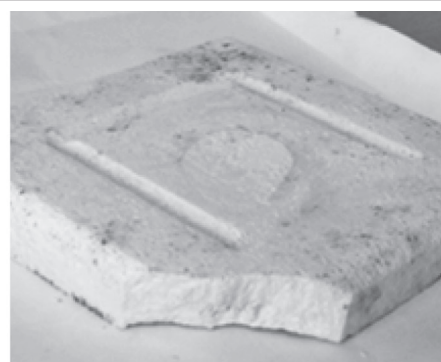
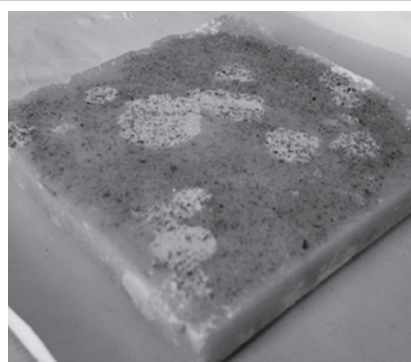
Известно [2-5], что полимерная форма серы нерастворима в органических растворителях. Содержание нерастворимой части характеризует полноту образования полимерных соединений в сере. Поэтому содержание высокомолекулярных соединений можно оценить по массовой доле нерастворимой части после экстракции толуолом непрореагировавшей элементной серы из образцов.

Поскольку состав примесей в исходной сере зависит от способа её получения, то целесообразно исследовать её спектральные характеристики. В распоряжении авторов была гранулированная сера марки Р, произведённая на нефтеперерабатывающих заводах. По своим свойствам товарная сера должна соответствовать требованиям ГОСТ 127.1-93.

Качественный состав серы исследовали с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектр расплавленного образца исходной серы представлен на рис. 1.

Поглощение в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ характерно для СН-связи, что свидетельствует о наличии в сере следовых количеств насыщенных углеводородов, неизбежно остающихся в процессе переработки углеводородного сырья и последующего получения серы. Для чистой серы характерно существенное





Через 18 ч после плавления доля полисульфидов — 3,1%

Через 36 ч доля полисульфидов — 1,5%

Рис. 2. Образец исходной серы после переплавки

поглощение в области $1800\text{--}400\text{ см}^{-1}$, что затрудняет более подробный анализ её соединений с повышенной сульфидностью и смесей серы с другими веществами с помощью ИК-спектроскопии.

В связи с наличием в сере органических примесей изучили поведение серы в процессе, аналогичном получению модифицированной серы, исключая добавление модификатора. С этой целью расплав серы выдержали при 140°C в течение 15 мин, после чего серу оставили остывать до комнатной температуры. На поверхности образца наблюдали образование дисперсных включений чёрного цвета — карсул. По данным работы [6], эти частицы представляют собой продукт взаимодействия серы с примесными углеводородами (рис. 2).

Для оценки устойчивости полученного образца немодифицированной серы было исследовано наличие в образце нерастворимой полимерной фракции через 18 и 36 ч после плавления. Результаты представлены на рис. 2.

Через 18 ч после окончания опыта визуально можно было наблюдать наличие в образце двух форм серы — ромбической и моноклинной, светлые и тёмные участки соответственно. Через 36 ч большая часть серы трансформировалась в устойчивую при обычных условиях ромбическую кристаллическую α -форму. При этом доля нерастворимой полимерной фракции в образце снижается с 3,9% сразу после остывания до 3,1 и 1,5% через 18 и 36 ч соответственно после остывания из-за деполимеризации.

Наличие нерастворимого остатка в образцах позволяет заключить, что при температуре 140°C в массе расплава происходит образование полимерной серы. Однако такие полисульфиды неустойчивы и в течение двух суток происходит их деполимеризация, о чём свидетельствует наблюдаемое снижение доли нерастворимой части и изменение формы нерастворимой фракции от пластичной к коагулированным частицам.

Следовательно, имеющиеся в данном образце в качестве примесей органические соединения не могут стабилизировать полимерную фракцию серы от деполимеризации.

Полученные экспериментальные результаты примечательны, так как полностью подтверждают данные [2], согласно которым в расплаве серы наблюдается равновесие:



где S_λ — аморфная жидкая модификация серы, растворимая в сероуглероде. Состоит из неплоских восьмичленных циклов; S_μ — полимерная модификация серы, аморфная, тёмно-красная, нерастворимая в сероуглероде, состоит из нерегулярно расположенных зигзагообразных цепей; S_π — аллотропная модификация, присутствующая в малых количествах в жидкой сере. Ограниченно растворима в сероуглероде, состоит из цепных восьмичленных молекул или из молекул циклогексасеры.

Пользуясь описанной методикой экстракции, авторы получили 3,9% мас. нерастворимой части в образце после плавления при 140°C и остывания до комнатной температуры, что хорошо согласуется с литературными данными и подтверждает достоверность метода анализа (в [2] содержание S_μ 4,1% мас.).

Необходимо отметить, что по результатам такого анализа, в исходной гранулированной сере полимерная фракция отсутствует и она полностью растворима в толуоле.

Таким образом, моноклинную β -форму и полисульфиды в модифицированной сере необходимо стабилизировать, чему способствует использование добавок-модификаторов — преимущественно непредельных соединений с реакционноспособными двойными связями.

Для повышения прочности и стабильности серы её термическую обработку при 140°C в дальнейшем проводили с добавлением реакционноспособного модификатора — 5-этилиден-2-норборнен (далее ЕНВ) в количестве 2% от массы серы. В отсутствие серы ЕНВ не претерпевает изменений в таком температурном режиме. Однако при введении ЕНВ в расплав серы происходит его сополимеризация с серой по радикальному механизму с образованием высокомолекулярных соединений (ВМС) — органичес-

ких полисульфидов. Полученный таким образом композит содержит элементную серу, полимерную серу, органический полисульфид пространственно-го сетчатого строения.

Предварительные исследования стабильности модифицированной серы и способов стабилизации композита

Органические полисульфиды в составе модифицированной серы способны подвергаться деструкции под воздействием окружающей среды. Об этом свидетельствует снижение содержания нерастворимой полимерной фракции в композите, что негативно сказывается на механических характеристиках материала. При разрушении ВМС происходит кристаллизация серы и уменьшение в объёме в связи с переходом из β - в α -форму. Данный эффект выражается в наблюдаемом разрушении материала.

Известно [7,8], что наиболее распространённым типом деструкции является окислительная. Кроме того, ввиду неустойчивости полисульфидных связей, в модифицированной сере могут также протекать и физические типы деструкции — механическая и термическая. Однако эти процессы имеют место в процессе получения материала.

Вероятно, деструкция ВМС в модифицированной сере, как и синтез, происходит по свободно-радикальному механизму. При этом разрушение катализируется на свету. Это предположение подтверждается также и данными [2], согласно которым УФ облучение и радиация ускоряют переход S_n в S_8 благодаря разрыву длинных цепей.

Авторами была проведена серия экспериментов по исследованию стабильности свойств модифицированной серы во времени и влиянию некоторых стабилизаторов на них (на примере содержания ВМС). Согласно [8], ингибированию радикально-цепного окисления способствуют замещённые фенолы, ароматические амины, органические серосодержащие соединения типа тиоэфиров, фотостабилизаторы. К образцам серы, модифицированной ENB в количестве 2%, были добавлены различные по способу защиты от деструкции стабилизаторы в количестве 0,5% мас.:

- технический углерод — ингибитор фотохимической деструкции, светостабилизатор;
- гидрохинон — ингибитор свободно-радикальных окислительных процессов γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) — стабилизатор β -формы серы (по литературным данным [9]);
- олиго(амино-окси)фениленсульфид — ингибитор радикальных процессов, имеющий сродство к сере за счёт присутствия полисульфидной группы в молекуле.

Образцы модифицированной серы находились на открытом хранении. Производилась регулярная оценка содержания нерастворимой полимерной фракции в образцах на протяжении двух месяцев с периодичностью 14 сут.

Сводные результаты представлены на рис. 3.

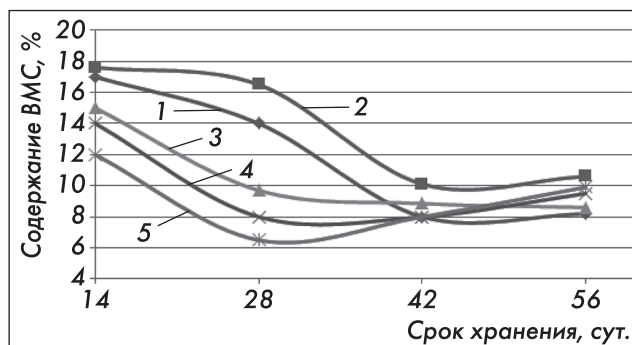


Рис. 3. Изменение содержания ВМС серы с ENB с течением времени при использовании различных стабилизаторов
1 — исходный образец; 2 — углерод; 3 — гидрохинон; 4 — фениленсульфид; 5 — силан

Из графика (см. рис. 3) видно, что содержание полисульфидов во всех образцах снижается. При этом максимальное снижение наблюдается для исходного образца. Стабилизаторы позволяют несколько компенсировать падение содержания ВМС, что может быть использовано при разработке технологии получения модифицированной серы. Углерод, относительно других исследованных стабилизаторов, показал лучшие результаты. Кроме того, он является наиболее доступным стабилизатором, его используют в промышленности в качестве ингибитора фотоокислительного старения полимеров.

Дополнительно были изучены свойства образцов модифицированной серы, полученной на пилотной установке, при этом модификатором служил дициклопентадиен (далее DCPD) в количестве 2%. В качестве стабилизатора был использован технический углерод, показавший лучшие результаты. Образцы были подвергнуты испытаниям, в которых оценивалось изменение содержания нерастворимой полимерной фракции в композите с течением времени.

Результаты испытаний представлены на рис. 4.

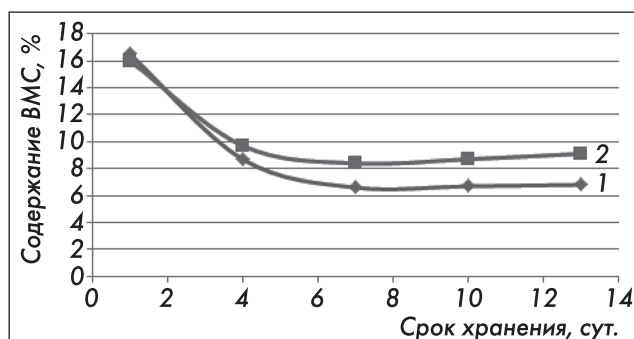


Рис. 4. Изменение содержания ВМС серы с DCPD с течением времени при использовании технического углерода:
1 — модифицированная сера; 2 — модифицированная сера + C

На графике (см. рис. 4) видно снижение содержания органических полисульфидов. При этом наиболее

резкое снижение происходит в течение первого месяца хранения на открытой площадке, после чего содержание полимерной фракции стабилизируется. Похожие результаты наблюдались и для лабораторных образцов модифицированной серы (см. рис. 3). Для образцов без стабилизаторов снижение происходит примерно на 50-60%, что позволяет выдвинуть предположение о наличии периода полураспада ВМС в составе композитов. Использование стабилизатора позволяет снизить процент деструкции.

Как видно из рис. 4, при использовании стабилизатора в количестве до 0,2% процент деструкции снижается с 60 до 40%, что позволяет сохранить более высокое содержание полисульфидов в модифицированной сере.

Перспективный способ стабилизации вулканизатов, имеющих сходство с материалом в настоящем исследовании, описан в [8]. В композицию предлагается вводить дезактиваторы — вещества по свойствам и химической структуре схожие с ускорителями вулканизации (например, цинковая соль меркаптобензимидазола). Действие дезактиватора заключается не в ингибировании процессов окисления, а в стимулировании повторного образования поперечных связей, мостиков между макромолекулами. Подтверждено, что дезактиваторы действуют и при комнатной температуре, при этом прочность вновь образованных связей (на примере серных мостиков) принимается несколько большей по сравнению со сшивками, образовавшимися в процессе вулканизации. В молекуле дезактиватора необходимо наличие С-SH-группы, связанной с двумя атомами азота или атомом азота и атомом кислорода.

Для проверки этих данных был приготовлен образец модифицированной серы, полученной с использованием тиурама-Д в качестве ускорителя, а в качестве модификатора — ЕНВ в количестве 0,5%.

Из данных рис. 5 видно, что при хранении в течение 8 мес. сокращение содержания ВМС в образце составило не более 20%. Подобно стабилизаторам вулканизатов ведут себя АГМ-9 и фениленсульфид (см. рис. 3), способствуя некоторому явному увеличению содержания ВМС в материале со временем.

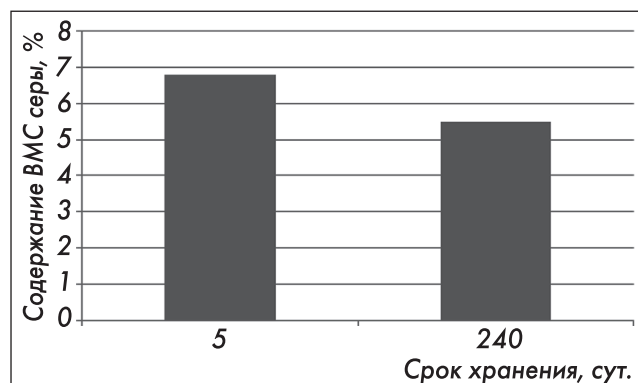


Рис. 5. Изменение содержания ВМС серы с ЕНВ с течением времени при использовании тиурама-Д

В [8] также указывается на то, что элементная сера сама является стабилизатором, ингибирующим процессы окисления, разрушая перекиси, а также радикальные реакции неокислительного типа. Отмечено действие серы как термостабилизатора.

Таким образом, необходим дальнейший подбор дополнительного стабилизатора, который в сочетании с серой проявил бы синергетический эффект, и позволил сохранить положительные свойства материала в течение длительного времени.

В результате проведенных исследований установлена стабильность органических полисульфидов в образцах серы, модифицированной 5-этилиден-2-норборненом и дициклопентадиеном во времени и определено, что доля полимерной составляющей в композите уменьшается на 50% в течение 30-40 дней.

Показано, что стабилизирующий эффект на композит оказывают технический углерод и стабилизаторы вулканизатов — тиурам-Д и олиго(амино-окси)фениленсульфид в соотношении 3:1. Стабилизаторы вулканизатов способствуют постепенному восстановлению сшивок и возрастанию доли полисульфидов в модифицированной сере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. Кн. 1 / Под ред. Дж. Любина: Пер. с англ. — М.: Машиностроение, 1988. — 448 с.
2. Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н., Нахманович А.С., Усов В.А. Реакции серы с органическими соединениями — Новосибирск: Наука, 1979. — 368 с.
3. Meyer B. Elemental sulfur // Chemical Reviews, — 1976. — V. 76, № 3. — P. 367-388.
4. Tobolsky A.V. Polymeric sulfur and related polymers // Journal of polymer science: part C. — 1966. — № 12. — P. 71-78.
5. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. — М.: Химия, 1992. — 272 с.
6. Susman S., Rowland S.C., Volin K.J. The purification of elemental sulfur // J. Materl. Res. — 1992. — V. 7, № 6. — P. 1526-1533.
7. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. — М.: Химия, 1968. — 545 с.
8. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. — Л.: Химия, 1972. — 544 с.
9. Пат. 4164428 США, (МПК): C01B17/02, C04B28/36. Plasticized sulfur composition/Simic M. (US), заявл. 02.03.1978, опубл. 14.08.1979.