

*Т.М Шналь к.т.н. (Національний університет „Львівська політехніка”),
Р.В.Пархоменко (Львівський інститут пожежної безпеки МНС України)*

ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ СІРЧАНОГО В'ЯЖУЧОГО ДИЦИКЛОПЕНТАДІЄНОМ І ЙОГО ЗНАЧЕННЯ В ПІДВИЩЕННІ ТЕРМОСТІЙКОСТІ СІРЧАНИХ КОМПОЗИТІВ

В статті наведено результати досліджень модифікування сірчаного в'язучого дициклопентадієном. Аналіз результатів дозволив обґрунтувати оптимальний робочий інтервал температур для модифікування сірки. Встановлено залежність міцності затверділої розплавленої маси модифікованої сірки від температури та часу реакції сополімеризації сірки з дициклопентадієном (ДЦПД).

Основою виготовлення полімерсірчаних композицій є модифікування сірки для отримання стабільної полімерної модифікації, яка відрізняється від кристалічної більш високими фізико-механічними та фізико-хімічними характеристиками при температурних і агресивних впливах навколишнього середовища [1].

Одним із основних методів отримання полімерної модифікації сірки є нагрівання її в розплавленому стані. Відомо, що ромбічна сірка плавиться при температурі 112,8 °С, при цьому утворюється світло-жовта рідина. В такому стані вона має циклічну структуру (циклооктасірка S₈) у вигляді короноподібного кільця [2]. При підвищенні температури розплавленої маси до 159 °С відбувається різке пониження в'язкості сірки, а при подальшому нагріванні в'язкість розплавленої маси знову зростає. Аномальна поведінка розплавленої маси пояснюється зміною молекулярної структури і взаємним перетворенням її модифікацій, яке відбувається під час нагрівання. Такі переходи є зворотними (А.Тобольський, Е.Ейзенберг, 1959). При 120-159 °С розплавлена сірка складається переважно із стабільних молекул циклооктасірки і її в'язкість понижується із зростанням температури, як у звичайних рідин. Різке зростання в'язкості розплавленої маси пояснюється тим, що при 159 °С відбувається розчеплення циклічних молекул сірки S₈ з утворенням бірадикалів ·S₈· (за Ю.Г.Полтавцевим, Ю.В. Титенком, 1975). Останні рекомбінуються або атакують кільцеві молекули, які є ще не розгорнутими, утворюючи при цьому полімерні ланцюжки (за G.Gee, 1952), досягаючи максимальної довжини (10⁶ атомів сірки) в точці максимальної в'язкості. При подальшому охолодженні полімерні ланцюжки знову згортаються в кільцеві молекули.

Нестабільність полімерних ланцюгів сірки обумовлена їх високою реакційною здатністю, пониженою міцністю зв'язку S-S в даній модифікації сірки, в порівнянні з іншими, а також легким переходом ланцюгової структури в циклічну, яка має 8 атомів.

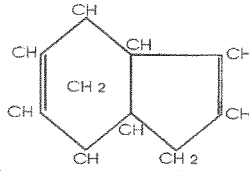
Із даного випливає, що для досягнення стабільності полімерних ланцюгів сірки, необхідно максимально загальмувати процеси кристалізації та реверсії сірки полімерної в сірку кристалічну. Для цього необхідно модифікувати структуру сірки шляхом введення в її розплавлену масу стабілізуючих та пластифікуючих добавок, які понижують швидкість кристалізації завдяки утворенню тривимірних структур, таких як вулканізований каучук.

Оцінкою ефективності впливу модифікаторів сірки при виробництві сірчаного в'язучого для мастик та бетонів є швидкість кристалізації. Дослідження закономірностей кристалізації полімерної сірки та експрес-метод визначення ступеня кристалізації викладені в роботі [3].

Із закордонних джерел інформації, в основному патентів, відомо, що як модифікатор сірки використовується ДЦПД. Оскільки він є хорошим змочувачем інертних матеріалів, які

вводяться в склад сірчаних мастик і бетонів, є антипіреном, немає неприємного запаху і відносно недорогий [4].

Для досліджень був вибраний ДЦПД також і через те, що він виготовляється в Україні, а саме на Баглейському коксохімічному заводі (Дніпродзержинськ). Кам'яновугільний ДЦПД (ТУ 14-6-137-66) отримують під час переробки фракції сирого бензолу. Формула ДЦПД – $C_{10}H_{12}$, структура має вигляд:



ДЦПД – це безколірна або світло-жовта рідина, яка не має часток в завислому або осілому стані, розчиняється в метиловому та етиловому спиртах і ефірі. Щільність його 978 - 986 $кг/м^3$, температура: твердіння - $+5\text{ }^\circ\text{C}$, кипіння - $170-175\text{ }^\circ\text{C}$, внаслідок чого він розкладається на мономер.

Для порівняльного аналізу при дослідженні кристалізації, крім ДЦПД, використовувались також червоний фосфор, гексахлорпарациллол (ГХПК) та продукти, які утворюються під час миття бензолу і є техногенними відходами. Дозування модифікаторів складало 5% від маси сірки. Аналіз досліджень показав, що сірка кристалізується повністю до рівноважного ступеня кристалічності протягом 20 годин, тим часом модифікатори понижують швидкість і розплавлена маса сірки досягає рівноважного ступеня кристалізації при $x = 0,2-0,35$ і кристалізація припиняється. Таким чином, сірка на основі модифікаторів, які досліджувались, після затверднення є аморфно-кристалічним полімером зі стійкою структурою (рис.1). При введенні в розплавлену масу сірки ГХПК досягається максимальний рівноваговий ступінь кристалізації при $x = 0,6$, але з часом сірка поволі кристалізується, що є свідченням нестійкої структури при використанні як модифікатора ГХПК.

Із графіка (рис.1) видно, що мінімальний ступінь кристалізації масо при введенні в розплавлену масу ДЦПД та червоного фосфору. Відомо, що сірка з фосфором реагує дуже повільно [5] і реакція проходить при високій температурі ($250\text{ }^\circ\text{C}$), тому в подальших дослідженнях використовувався ДЦПД.

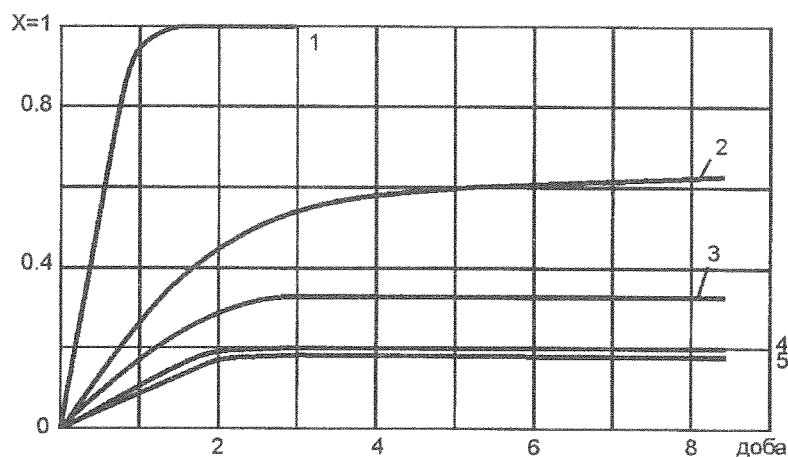


Рис. 1. Кінетика кристалізації розплавленої маси сірки залежно від виду модифікатора і часу реакції: 1 – сірка без модифікатора; 2 – гексахлорпарациллол; 3 – продукти, що утворюються під час миття бензолу; 4 – дциклопентадієн; 5 – червоний фосфор.

Ймовірність реакції сополімеризації сірки з ДЦПД було підтверджено методом ДТА. На термограмі (рис.2) видно, що перехід S_α в S_β починається поблизу температури плавлення сірки і при 170 °С маємо перехід S_λ в S_μ . При введенні в розплавлену масу 5% ДЦПД температура, при якій відбувається перехід S_β в S_λ , зміщується вліво і далі відбувається процес полімеризації сірки.

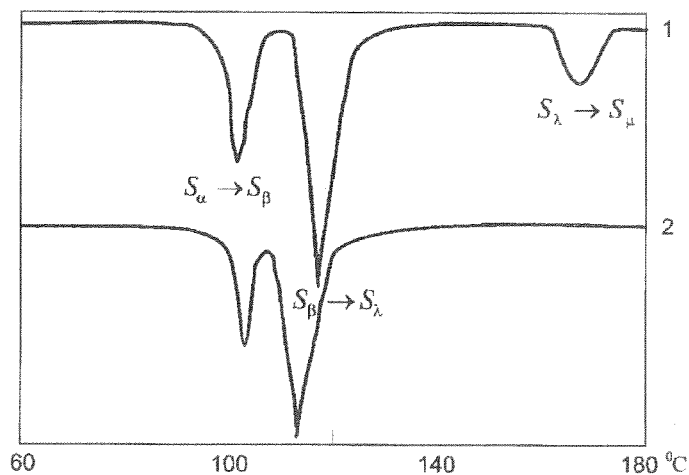


Рис.2. Криві ДТА: 1 – орторомбічна сірка; 2 – сірка + 5% дициклопентадієна.

Найбільш важливим технологічним фактором під час модифікування сірки є в'язкість розплавленої маси, яка залежить від температурно-часового режиму, виду і вмісту модифікатора. В'язкість розплавленої маси визначає ефективність перемішування в'язучого з мінеральними складовим суміші при найбільш низькій температурі.

З метою обґрунтування оптимальних технологічних параметрів, при яких модифікована сірка буде характеризуватися найбільш прийнятними показниками, з точки зору в'язучого для виготовлення мастик і бетонів, було вивчено залежність в'язкості розплавленої сірки, в складі якої є ДЦПД, температури і часу реакції сополімеризації сірки з ДЦПД. Вивчення в'язкості системи „сірка+ДЦПД” проводилось методом капілярної віскозиметрії з використанням віскозиметра ВПЖ-1, який був поміщений в рідинний термостат. Підтримання необхідної температури розплавленої маси сірки здійснювалось автоматичним пристроєм, який був забезпечений контактним термометром. Контроль температури в термостаті здійснювали контрольним термометром з ціною поділки 0,5 °С. Загальний вигляд установки для визначення в'язкості розплавленої маси сірки показано на рис.3.

На графіках (рис. 4) показано залежність кінематичної в'язкості сополімера „сірка+ДЦПД” від вмісту ДЦПД, температури і часу протікання реакції сополімеризації. Аналіз результатів дозволив обґрунтувати робочий інтервал температур в межах 130-145 °С як оптимальний для модифікування сірки. При температурі 130 °С і нижчій час реакції сополімеризації значно зростає; при температурі 145 °С і вищій – зменшується. В обидвох випадках зростає в'язкість розплавленої маси, що при введенні наповнювача негативно вплине на однорідність суміші.

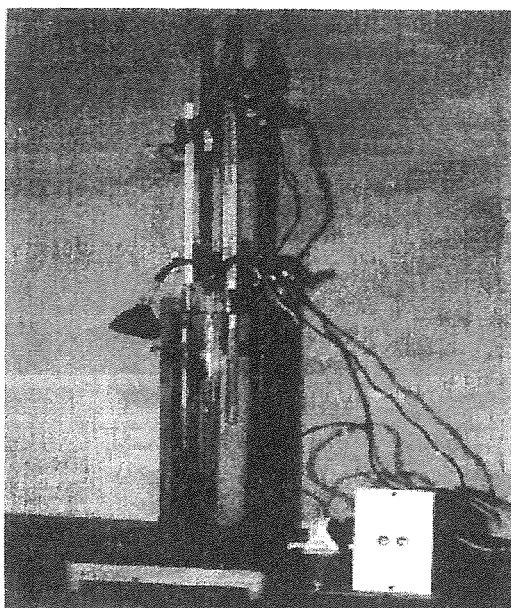


Рис.3. Загальний вигляд установки для визначення в'язкості розплавленої маси сірки за допомогою віскозиметра ВПЖ-1.

На основі встановлених залежностей побудовано узагальнюючий графік (рис.5), який дозволяє вибрати найбільш ефективний час повної сополімеризації сірки з ДЦПД з врахуванням оптимальної в'язкості при перемішуванні модифікованої сірки з мінеральними інертними компонентами.

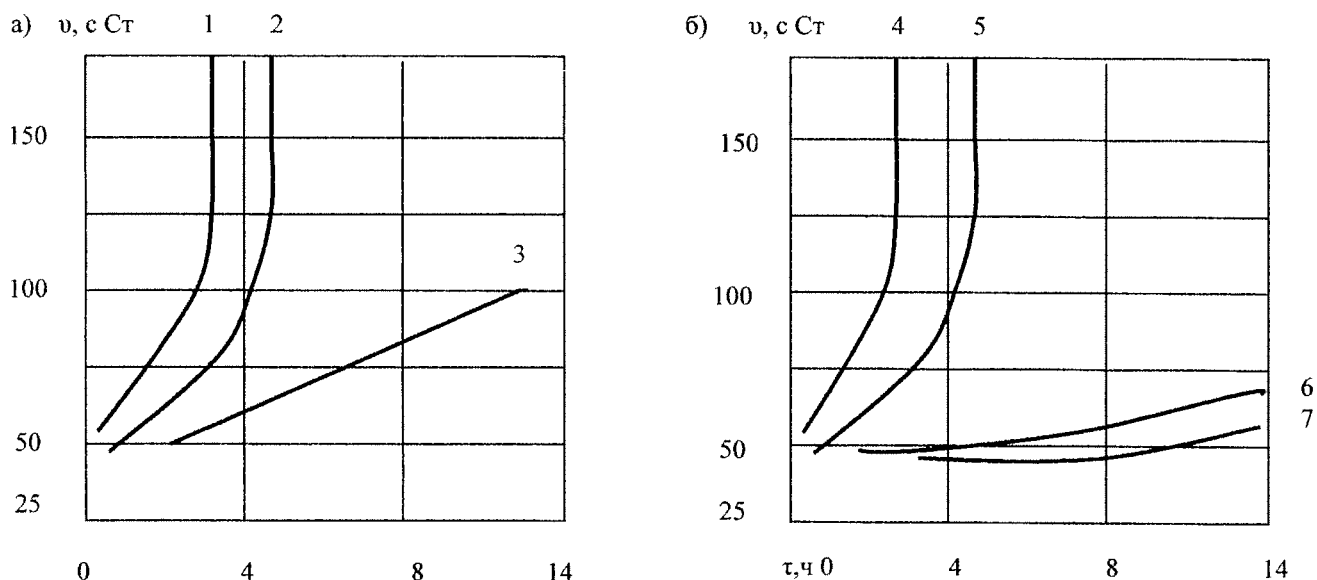


Рис.4. Залежність кінематичної в'язкості сополімера „сірка+ДЦПД” від вмісту ДЦПД, часу протікання реакції при температурах 145, 140, 130 °С (а) і при температурі 140 °С (б): 1 – 10% ДЦПД, 145 °С; 2 – 5%, ДЦПД, 140 °С; 3 – 3% ДЦПД, 135 °С; 4 – 10% ДЦПД, 140 °С; 5 – 5%, ДЦПД, 140 °С; 6 – 3% ДЦПД, 140 °С; 7 – 1,5% ДЦПД, 140 °С.

$\lg \tau, \text{ч}$

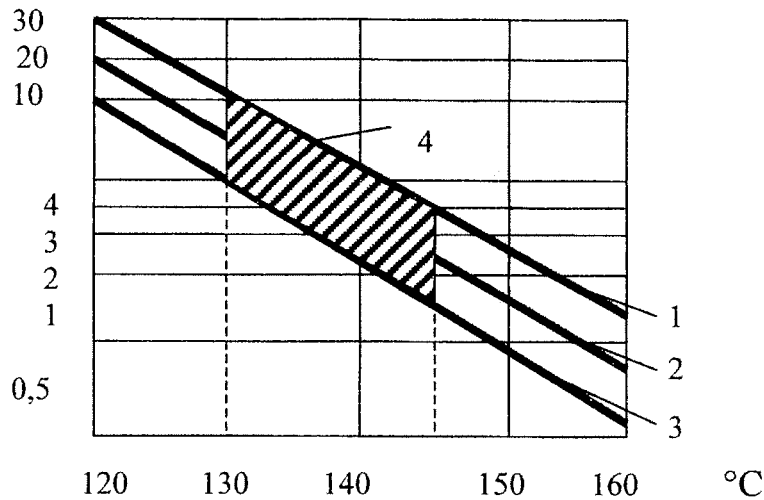
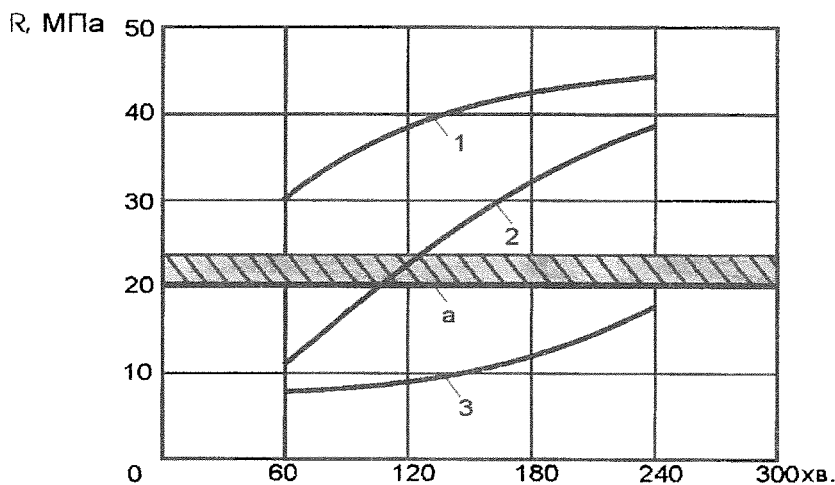


Рис.5. Залежність часу повної сополімеризації сірки і ДЦПД від температури і вмісту ДЦПД, мас. %: 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 7,5; 4 – переважна область температурно-часового режиму процесу модифікування сірки.

Однак, не тільки в'язкість розплавленої маси регламентує оптимальність технологічних параметрів процесу сополімеризації (модифікування сірки), а також і кінцева міцність затверділої розплавленої маси модифікованої сірки. Прямими механічними випробуваннями зразків розміром 0,02 x 0,02 x 0,08 м немодифікованої і модифікованої 5% ДЦПД сірки у віці 7 діб, встановлено залежність міцності від температури і часу реакції сополімеризації.

Аналіз графіків (рис.6-8) показує, що міцність зразків як при стисненні, так і при розтягненні внаслідок згинання збільшується з ростом температури і часу протікання реакції сірки з ДЦПД. При збільшенні вмісту ДЦПД і температури час протікання реакції зменшується, але одночасно зменшується і міцність зразків.



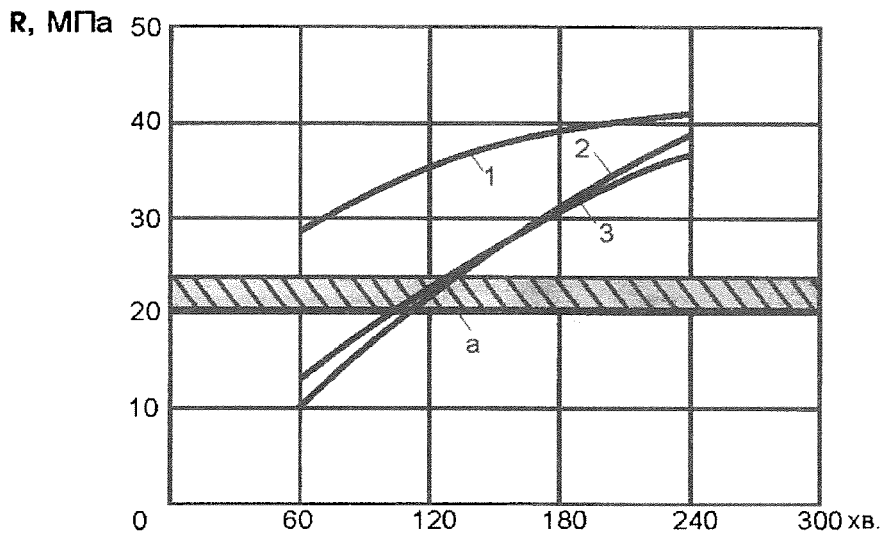


Рис. 7. Залежність межі міцності при стисненні сополімера „сірка+ДЦПД” від часу, температури реакції і вмісту ДЦПД: 1 – 2,5% ДЦПД, 145 °С; 2 – 5% ДЦПД, 135 °С; 3 – 7,5% ДЦПД, 130 °С; а – область межі міцності при стисненні сірки без додавання ДЦПД.

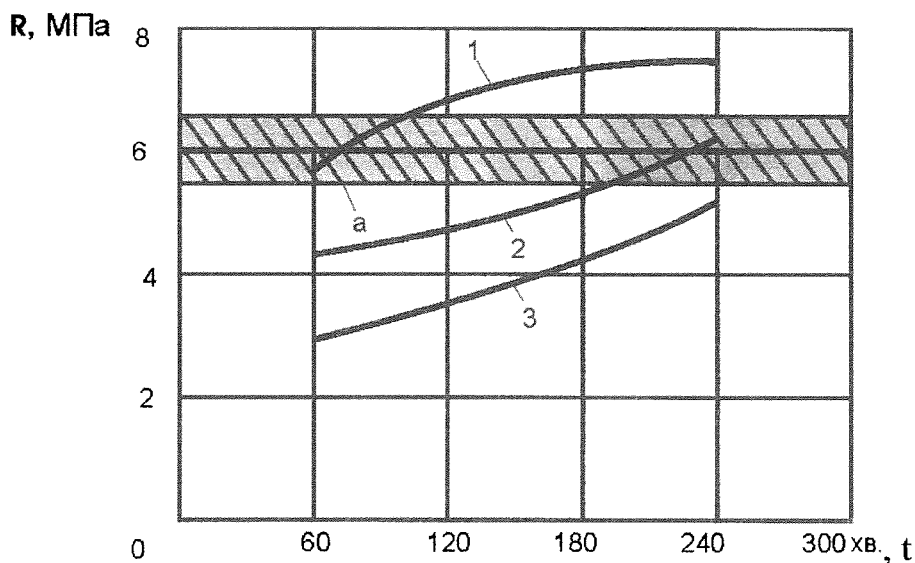


Рис. 8. Залежність межі міцності при згинанні сополімера „сірка+ДЦПД” від часу і температури реакції при вмісті ДЦПД 5% за масою: 1 – 145 °С; 2 – 135 °С; 3 – 120 °С; а – область межі міцності при стисненні сірки без додавання ДЦПД.

Висновки

1. Встановлено, що оптимальна міцність і час модифікування сірки визначаються температурою розплавленої маси, і чим температура вища, тим менша тривалість процесу.

2. Для оптимальної в'язкості розплавленої маси, з точки зору ефективності змочування інертних компонентів і перемішування суміші в межах 50 – 70 сСт, температурний інтервал для випадку, який розглядається, складає 130-145 °С.

3. Технологія модифікування сірки складається з двох роздільних процесів: хімічного модифікування сірки проведенням реакції сополімеризації з модифікатором, в даному випадку з ДЦПД, і фізико-хімічного модифікування введенням в розплавлену масу сірки тонкодисперсного структуроутворюючого мінерального наповнювача з метою отримання кінцевого продукту – сірчаної мастики, яка є основою для виготовлення сірчаних бетонів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Орловский Ю.И. *Бетоны, модифицированные серой: Дис... д-ра техн. наук: 05.23.05.* – Харьков, ХИСИ, 1992. – 529 с.
2. Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н., Нахманович А.С., Усов В.А. *Реакции серы с органическими соединениями.* – М.: Наука, 1979. – С.19.
3. Щукин В.И. *Кристаллизация пластической серы. Автореф. дис. канд. техн. наук.* – Львов, ЛПИ, 1984. – 18 с.
4. Dichl L. *Dicyclopentadiene (DCPD). Modified Sulphur and Its Use as a Binder, Qustring Sulphur Concrete as an Exemple // Proceedings of the International Symposium On New Uses for Sulphur and Pyrites. Madrid, Spain. Published by the Sulphur Institute, London, p.p. 202 – 214 (1976).*
5. Лекае В.М., Елкин Л.Н. *Физико-химические и термодинамические константы элементарной серы.* – М.: МВУССО РСФСР, 1964. – 162 с.

УДК 699.887.3

В.В.Кошеленко (Львівський інститут пожежної безпеки МНС України)

СОЦІАЛЬНО-ЕКОНОМІЧНИЙ ПІДХІД ДО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ БЕЗПЕКИ ОБ'ЄКТІВ БУДІВНИЦТВА

У статті представлено результати досліджень щодо забезпечення радіаційної безпеки об'єктів будівництва на основі економіко-соціальних показників.

Проблема. Процес розвитку людства супроводжується поступовим віддаленням людини від природи, заміною природи штучним середовищем. Це веде до кризи техногенної цивілізації, основу якої складає протиріччя між людиною і природою, з одного боку, і штучним середовищем і людиною – з іншого.

Актуальність. Єдиний вихід з цього становища – це вирішення (людиною) задачі адаптації штучного середовища до природного шляхом мінімізації величини шкідливих факторів, що впливають, на навколишнє середовище.

Мета роботи. Для сучасного етапу розвитку суспільства необхідна економічна оцінка ефективності вжитих захисних заходів.

Методика дослідження. Антропогенні джерела впливають на людину, живу природу і продуктивні сили суспільства. Витрати на компенсацію їхнього впливу завдають економічних збитків суспільству. Економічний аналіз дає можливість порівняти між собою витрати на захисні заходи і відповідну вигоду, яка оцінюється за недопущеними і ліквідованими збитками. Первинний ефект виявляється в зниженні впливу антропогенних факторів на навколишнє середовище, а кінцевий соціально-економічний ефект дає оцінку захисних заходів. Соціальний ефект виявляється в зниженні захворюваності населення, покращенні умов праці і відпочинку. При цьому виникає необхідність переведення будь-яких