

Міністерство освіти і науки України
Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля
Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне)

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

Соколенко Надія Михайлівна

УДК 66.011 : 661.185.22

ДИСЕРТАЦІЯ
ХІМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ
РЕЧОВИН НА ОСНОВІ ФЕНОЛУ

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і тексти інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Н.М.Соколенко

Науковий керівник – **Попов Євген Вадимович**, доктор технічних наук,
професор

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради

/Л.В. Кравченко/

Сєвєродонецьк – 2021

АНОТАЦІЯ

Соколенко Н.М. Хімія та технологія аніонних поверхнево-активних речовин на основі фенолу. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 - технологія продуктів органічного синтезу – Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, Сєверодонецьк, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вивченню реакції сульфометилування фенолу та розробленню придатної для промислової реалізації технології ПАР, за властивостями подібних відомим аніонним багатофункціональним ПАР. Це дозволить розширити невеликий діючий асортимент відомих вітчизняних диспергаторів.

Визначено оптимальні параметри процесу: мольне співвідношення вихідних компонентів фенол:формальдегід:сульфіт натрію:вода дорівнює 1:1,5:0,5:18. Кількість каталізатора (ЦТМАБ) 2ККМ водного розчину, що складає $1,84 \cdot 10^{-3}$ моль/л. На першому етапі при температурі 60 °С проводять витримку протягом 2 годин, потім реакційну масу витримують при температурі 90 °С протягом 3 годин.

Розроблена технологія та запропонована принципова технологічна схема, що дозволяє отримати ПАР двох видів: порошок коричневого кольору (Диспергатор СМФ-90) і водний розчин.

Показано, що за рахунок використання міжфазного каталізатору, наприклад, цетилтриметиламоній броміду, температуру сульфометилування можна зменшити до 90°С.

Наведено результати вивчення поверхнево-активних властивостей продуктів синтезу, які доводять, що отримані продукти є багатофункціональними аніонними ПАР. Досліджено токсиколого-гігієнічні характеристики синтезованих ПАР. Запропонована сфера використання продуктів сульфометилування фенолу у промисловості: в якості

диспергатора при подрібненні барвників та пігментів; в якості диспергатора та стабілізатора емульсій при виготовленні водоемульсійних, латексних фасадних фарб; в якості вирівнювачів при колоруванні текстильних виробів; в якості стабілізатора, пластифікатора бетонних сумішей у виробництві будівельних матеріалів.

Ключові слова: технологія, фенол, формальдегід, сульфід натрію, цетилтриметиламоній бромід, сульфометилювання, міжфазний катализ, диспергатор, поверхнево-активна речовина.

ABSTRACT

N. Sokolenko. Chemistry and technology of anionic surfactants based on phenol. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of technical sciences on a specialty 05.17.04 - technology of products of organic synthesis - Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk, 2021.

The dissertation is devoted to the study of the reaction of sulfomethylation of phenol and the development of a surfactant technology suitable for industrial realization, according to the properties similar to the known anionic multifunctional surfactants. This will expand a small range of known domestic dispersants.

The analysis of literature sources concerning methods of obtaining water-soluble substances on the basis of phenol and formaldehyde condensation products is carried out.

Based on the analysis of literature sources, the main research ideas are proposed, the purpose and objectives of the work are formulated.

The possibility of accelerating the sulfomethylation reaction of phenol at low temperatures by catalysis was studied. To study the effect of catalysts on the process of sulfomethylation of phenol in an aqueous medium used nonionic surfactant - emulsifier oxyethylated isononylphenol ("Neonol AF-9-12") and

cationic surfactant - Quaternary ammonium salt of cetyltrimethylammonium bromide (CTMA). Good catalytic activity of CTMAB is shown.

The optimal process parameters are determined: the molar ratio of the starting components phenol: formaldehyde: sodium sulfite: water is equal to 1: 1.5: 0.5: 18; The amount of catalyst (CTMAB) 2KKM aqueous solution equal to $1.84 \cdot 10^{-3}$ mol/l. In the first stage at a temperature of 60 ° C hold for 2 hours, then the reaction mass is kept at 90 ° C for 3 hours.

It is shown that one of the main characteristics of the finished product is the polymer composition - the ratio of high molecular weight (HMW) and low molecular weight (LMW) fractions. The optimal value of the ratio of HMW/LMW, equal to 1.4-1.5 at which the obtained surfactants on the surface-active properties are close to the anionic Dispersant NF.

The technology is developed and the basic technological scheme is offered, which allows to obtain two types of surfactants: brown powder (Disperser SMF-90) and aqueous solution.

It is shown that by using an interfacial catalyst, such as cetyltrimethylammonium bromide, the sulfomethylation temperature can be reduced to 90 °C.

The results of studying the surface-active properties of the synthesis products are presented, which prove that the obtained products are multifunctional anionic surfactants. Toxicological and hygienic characteristics of synthesized surfactants were studied. The field of application of phenol sulfomethylation products in industry is proposed: as a dispersant in grinding dyes and pigments; as a dispersant and stabilizer of emulsions in the manufacture of water-emulsion, latex facade paints; as equalizers at dyeing of textile products; as a stabilizer, plasticizer of concrete mixes in the production of building materials.

Key words: technology, phenol, formaldehyde, sodium sulfite, cetyltrimethylammonium bromide, sulfomethylation, interfacial catalysis, dispersant, surfactant.

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Публікації у наукових виданнях, які включено до міжнародних наукометричних баз даних:

1. N. Sokolenko. Studying the process of phenol sulfomethylation in the technology of water soluble surfactants / N. Sokolenko, E. Ruban, Ye. Popov // Technology audit and production reserves. – 2019. – № 1/3(45). – P. 27–29. (Міжнародна індексація Index Copernicus).

2. Соколенко Н.М. Вивчення умов процесу конденсації фенолу, формальдегіду та сульфіту натрію в технології водорозчинних поверхнево-активних речовин / Соколенко Н.М., Попов Є.В. // Вісник СХУ ім. В.Даля. – 2019. – №.8 (256). – С.81–85.

(Міжнародна індексація Index Copernicus).

3. N. Sokolenko. Study of the toxicological characteristics of water-soluble surface-active substances obtained based on phenol, formaldehyde and sodium sulphite / N. Sokolenko, E. Ruban, V. Ostrovka, O. Moroz, Ye. Popov, H. Sedych // Technology audit and production reserves. – 2020. – № 1/3(51). – P. 44–47.

(Міжнародна індексація Index Copernicus).

4. N. Sokolenko. Technology of obtaining water-soluble surface-active substances by the method of phenol sulfomethylation / N. Sokolenko, Ye. Popov, K. Fastovetska // Eastern-european journal of enterprise technologies. – 2020. – Vol.4, № 6(106). – P. 45–53

(Міжнародна індексація Scopus).

Публікації у фахових наукових виданнях України:

5. Соколенко Н.М. Использование фенольных сточных вод коксохимических производств в технологии пластифицирующих добавок для бетона / Соколенко Н.М., Попов Е.В., Рубан Э.В., Фастовецкая Е.В. // Вісник СХУ ім. В.Даля. – 2016. – №.5 (229). – С.14–18.

Патент України:

6. Патент України на корисну модель UA124835 (2017), МПК (2018.01) C08G8/00, C08G10/00 - Спосіб одержання диспергатора / Соколенко Н.М., Попов Є.В., Ісак О.Д. // опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8 (2018)

Матеріали та тези доповідей на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях:

7. Соколенко Н.М. Безвідходні технології диспергаторів-суперпластифікаторів на основі відходів коксування вугілля / Соколенко Н.М., Попов Є.В. // Збірник матеріалів V Міжнародної науково-практичної конференції «Хімія, Біо- і Нанотехнології, Екологія та Економіка в Харчовій та Косметичній Промисловості»: Тез. доповід., 17-18 жовтня 2017-го. – Харків: НТУ «ХП», 2017. – С. 201-203

8. Соколенко Н.М. Використання відходів коксування вугілля для синтезу поверхнево-активних речовин / Соколенко Н.М., Островка Я.В., Попов Є.В. // Матеріали V Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молодь: наука та інновації»: Тез. доповід., 28-29 листопада 2017-го. – Дніпро: ДонНУ, 2017. – Том 10. – С. 105–106

9. Соколенко Н.М. Утилізація відходів суміші динітроантрахінонів в синтезі барвника сірчастого коричневого Ч з використанням диспергатору ФС / Соколенко Н.М., Мороз О.В., Попов Є.В. // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів»: Тез. доповід., 23-27 квітня 2018-го. – Рубіжне: видавець О. Зень, 2018. – С. 132-134

10. Sokolenko N. Technology of plasticizing additives for concrete using phenolic wastewater of cokechemical plants / Sokolenko N., Popov E.V // Book of Abstracts Conference of Y oung Scientists at EastWest Chemistry Conference:

Abstracts of the report, 10-11 October 2018. – Lviv: Lviv Polytechnic National University, 2018. – P. 69

11. Бакшеева Н.В. Изучение методов сульфометилирования фенола для безотходной технологии получения анионоактивных ПАВ / Бакшеева Н.В., Соколенко Н.М., Попов Є.В. // Матеріали VI Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молодь: наука та інновації»: Тез. доповід., 15-16 листопада 2018-го. - Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2018. – Т.10. – С. 128-130

12. Соколенко Н.М. Використання забруднених фенолом стічних вод у виробництві поверхнево-активних речовин / Соколенко Н.М., Попов Є.В. // Матеріали V Всеукраїнської науково-практичної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів - 2019»: Тез. доповід., 22-26 квітня 2019-го. – Рубіжне: видавець О. Зень, 2019. – С. 92-94

13. Чернікова В. А. Пластифікуючі добавки для бетонів на основі феноло-формальдегідної смоли / Чернікова В. А., Соколенко Н.М. // Матеріали V Всеукраїнської науково-практичної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів – 2019»: Тез. доповід., 22-26 квітня 2019-го. – Рубіжне: видавець О. Зень, 2019. – С. 28-30

14. Соколенко Н.М. Вивчення технології отримання нових водорозчинних поверхнево-активних речовин на основі фенолу та формальдегіду у водному середовищі з використанням відходів виробництва / Соколенко Н.М., Попов Є.В. // Матеріали X Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Наукова весна – 2019»: Тез. доповід., 25 – 26 квітня 2019-го. – Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2019. – Т.10. – С. 133-134

15. А. Розширювач для виробництва свинцевих акумуляторів / Малий А., Соколенко Н.М // Матеріали VI Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів»: Тез. доповід., 13-17 квітня 2020-го. – Рубіжне: видавець О. Зень, 2020. – С. 43-44

16. Стегайлов І.О Розробка технології суперпластифікатора бетонних сумішей на основі відходів коксохімічних виробництв/ Стегайлов І.О., Соколенко Н.М. // Матеріали VI Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів»: Тез. доповід., 13-17 квітня 2020-го. – Рубіжне: видавець О. Зень, 2020. – С. 83-84

17. Соколенко Н.М. Дослідження процесу синтезу аніоноактивних СПАР методом непрямого сульфування фенолу із нафтогазової сировини / Соколенко Н. М., Островка В. І., Попов Є. В. // Матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості»: Тез. доповід., 18–23 травня 2020-го. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2020. – С. 283-285

Навчальний посібник:

18. Технологічні основи утилізації та рекуперації твердих промислових та побутових відходів : навчальний посібник (для студентів напряму 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», спеціальності 101 «Екологія» та 183 «Технології захисту навколишнього середовища») / Рубан Е.В., Островка М.В., Куцька Н.Б., Соколенко Н.М., Будрик О.І. ; під загал. ред. проф. Попова Є.В. — Сєверодонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2018.— 312 с.

Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозіумах, семінарах тощо:

Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорені на: V Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молодь: наука та інновації» (Дніпро, 2019); IV Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів» (Рубіжне, 2018); V Міжнародній науково-практичній конференції «Хімія, Біо- і Нанотехнології, Екологія та

Економіка в Харчовій та Косметичній Промисловості» (Харків, 2017); VI Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молодь: наука та інновації» (Дніпро, 2018); Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference (Lviv, 2018); X Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Наукова весна – 2019» (Дніпро, 2019); V Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів - 2019» (Рубіжне, 2019); X Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2020); VI Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів» (Рубіжне, 2020).

ЗМІСТ

ВСТУП		14
РОЗДІЛ 1	ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	21
1.1	Характеристика поверхнево-активних речовин	21
1.2	Сировинна база для отримання аніонактивних поверхнево-активних речовин	25
1.3	Методи отримання сульфованих продуктів конденсації фенолу та формальдегіду	28
1.4	Вплив калалізаторів на реакцію сульфометилування фенолу у водному середовищі	36
1.5	Мета і основні завдання роботи	41
РОЗДІЛ 2	ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	43
2.1	Вихідні речовини	43
2.2	Методика отримання диспергаторів на основі продуктів сульфометилування фенолу	45
2.2.1	Методика отримання продукту методом сульфометилування фенолу у водному середовищі	45
2.2.2	Методики аналітичного контролю реакцій	45
2.2.3	Методика отримання сухого продукту сульфометилування фенолу	46
2.3	Методики аналізу продуктів сульфометилування фенолу	46
2.3.1	Визначення масової долі сухих речовин	46
2.3.2	Визначення загальної масової частки сірки в продуктах сульфометилування	46
2.3.3	Визначення масової частки неорганічної сірки в продуктах сульфометилування фенолу	46
2.3.4	Визначення масової частки органічної сірки в продуктах сульфометилування фенолу	47

		11
2.3.5	Визначення ступеню сульфування ПАР	47
2.3.6	Виділення низькомолекулярної (НМФ) та високомолекулярної (ВМФ) фракцій з продукту сульфометилювання фенолу	47
2.3.7	Визначення полімерного складу продукту сульфометилювання фенолу	49
2.4	Методики визначення поверхнево-активних властивостей продуктів сульфометилювання фенолу	50
2.4.1	Методика визначення стабілізуючої здатності	50
2.4.2	Методика визначення поверхневого натягу водних розчинів ПАР сталагмометричним методом	51
2.4.3	Визначення ККМ водних розчинів сталагмометричним методом	52
2.4.4	Визначення диспергуючої здатності продуктів сульфометилювання фенолу	52
2.4.5	Визначення півноутворюючої здатності продуктів сульфометильвання фенолу	54
2.4.6	Визначення впливу продуктів сульфометилювання фенолу на реологічні властивості суспензій барвників	54
РОЗДІЛ 3	ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	55
3.1	Сульфометилювання фенолу у водному середовищі	55
3.1.1	Вибір оптимальних технологічних умов сульфометилювання фенолу	56
3.1.2	Вивчення властивостей отриманих продуктів сульфометилювання фенолу	62
3.1.3	Висновок до розділу 3.1	71
3.2	Каталітичне сульфометилювання фенолу у водному середовищі	74

		12
3.2.1	Вплив каталізаторів на процес сульфометилування фенолу	75
3.2.2	Визначення оптимальної кількості каталізатору	79
3.2.3	Поверхнево-активні властивості продуктів каталітичного сульфометилування фенолу	79
3.2.4	Вивчення піноутворюючих властивостей отриманих ПАР	81
3.2.5	Імовірний механізм дії четвертиної амонієвої солі ЦТМАБ на процес сульфометилування фенолу	82
3.3	Поверхнево-активні властивості продуктів сульфометилування фенолу	84
3.3.1	Вивчення диспергуючої здатності	85
3.3.2	Вплив продуктів сульфометилування фенолу на реологічні властивості суспензій	88
3.4	Висновки до 3 розділу	90

РОЗДІЛ 4 ТЕХНОЛОГІЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ – ДИСПЕРГАТОРА СМФ-90, НА ОСНОВІ СУЛЬФОМЕТИЛЮВАННЯ ФЕНОЛУ

4.1	Основні показники якості синтезованого Диспергатора СМФ-90	92
4.2	Розробка технології синтезу Диспергатора СМФ-90 з оптимальним співвідношенням полімерних фракцій	94
4.3	Принципова технологічна схема	95
4.4	Особливості технологічної схеми	100

РОЗДІЛ 5 ПРОМИСЛОВЕ ЗАСТОСУВАННЯ ДИСПЕРГАТОРУ СМФ-90 – ПРОДУКТУ СУЛЬФОМЕТИЛЮВАННЯ ФЕНОЛУ

5.1	Диспергатор СМФ-90 для виробництва водно-дисперсійних фарб	102
-----	--	-----

		13
5.2	Диспергатор СМФ-90 – добавка до бетонних сумішей	103
5.3	Диспергатор СМФ-90 – вирівнювач, при фарбуванні текстильних виробів	106
	ВИСНОВКИ	107
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	110
	ДОДАТКИ	126

ВСТУП

Поверхнево-активні речовини (ПАР) мають широкий спектр застосування в різних галузях промисловості і в побуті. Світове виробництво ПАР в даний час обчислюється мільйонами тонн в рік [1]. Сфера їх використання значно розширилася. Вони широко застосовуються для виробництва миючих засобів, засобів що очищають, фарб, покриттів, паперу, засобів для догляду за шкірою, у виробництві текстильних виробів і т.ін. Поверхнево-активні речовини нового покоління мають і більш широкий спектр дії. Сучасні ПАР надають змочувальну, емульгуючу, розчиннюючу, антистатичну, антисептичну і косметичну дію, змінюють в'язкість рідких середовищ, сприяють утворенню піни і мають ряд інших властивостей.

Сучасний ринок ставить високі вимоги до якості синтетичних поверхнево-активних речовини (СПАР) – віддає перевагу багатофункціональним виробам [2]. Серед великої кількості СПАР лідерами вважають аніонні поверхнево-активні речовини. Це пов'язано з їх низькою вартістю, доступністю сировини та широким спектром їх дії [3].

Поверхнево-активні речовини (ПАР) широко використовуються в якості диспергаторів, дефлокулянтів, змочувачів і стабілізаторів. Ці речовини характеризуються високою поверхневою активністю і не призводять до погіршення якісних показників оброблюваних продуктів. Такі продукти застосовуються у виробництві органічних барвників, використовуються в якості текстильно-допоміжних речовин, для стабілізації латексів, для зниження гігроскопічності мінеральних добрив, в будівельній індустрії як компоненти пластифікуючих добавок.

Одержання нових багатофункціональних, низькотоксичних аніонних поверхнево-активних речовин, пошук сировинної бази для їх отримання є одним із перспективних шляхів розширення існуючого асортименту ПАР.

Слід відмітити, що аніонні ПАР, які можуть виконувати різні функції, а саме одночасно бути диспергаторами та стабілізаторами як водних так і не водних дисперсних систем в хімічній промисловості застосовують при виготовленні випускних форм барвників та пігментів (як водних дисперсій так і порошкових форм), широко використовують в галузях легкої промисловості, у частковості - для кольорування тканин, паперу, шкіри [4]. В будівництві застосовують у якості пластифікаторів бетонних сумішей, для регулювання плинності та рухливості бетону, що дозволяє при заливці уникнути пустот і отримати монолітну конструкцію; підвищувати властивість адгезії бетонних сумішей з металевою арматурою і між компонентами бетону; скорочувати розміри пір в бетоні, що дозволяє підвищити довговічність, міцність і водопроникність застиглого складу та інше. Слід відмітити, що асортимент аніонних багатофункціональних ПАР обмежений [5], тому вивчення можливості синтезу ПАР з подібними властивостями становить науково-практичний інтерес.

Сучасний ринок диктує нові вимоги до якості і методів отримання нових ПАР, а саме: підвищення їх ефективності, розширення сировинної бази за рахунок використання відходів виробництв, спрощення і здешевлення технології, зниження токсичності та посилення уваги до охорони навколишнього середовища [6].

Актуальність теми.

Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) мають широкий спектр застосування в різних галузях промисловості та побуті. Вони надають змочувальну, емульгуючу, розчинюючу, антистатичну, антисептичну і косметичну дію, змінюють в'язкість рідких середовищ, сприяють утворенню піни і мають ряд інших властивостей. СПАР широко застосовуються у виробництві органічних барвників та пігментів, в якості текстильно-допоміжних речовин, для стабілізації латексів, для зниження гігроскопічності мінеральних добрив, у будівельній індустрії як компоненти пластифікуючих добавок та ін.

Асортимент аніонних багатофункціональних ПАР обмежений, тому вивчення можливості синтезу ПАР з подібними властивостями, пошук сировинної бази для їх отримання становить науково-практичний інтерес. Властивості ПАР, їх поверхнева активність визначаються будовою молекули, наявністю однієї або декількох полярних SO_3H - груп, які дисоціюють у водному розчині з утворенням довголанцюгових аніонів. Гідрофобна частина молекули, зазвичай, представлена алкілароматичними радикалами. Найбільш поширеним методом введення групи SO_3H в органічні сполуки є сульфування сірчаною кислотою або її похідними. Технологія характеризується значною тривалістю процесу, енерговитратами, утворенням великого об'єму токсичних для навколишнього середовища відходів. Ці фактори обумовлюють пошук і розробку нових, більш ефективних методів введення сульфогрупи в ароматичні сполуки. Найбільш придатною та доступною вітчизняною сировиною для одержання ПАР з диспергуючими та стабілізуючими властивостями є фенол та формальдегід. Проведення реакції сульфометилювання фенолу у водному середовищі дає можливість використання феноловмісних відходів хімічних виробництв, що сприяє зменшенню кількості промислових стічних вод. Використання сульфїту натрію в якості сульфуючого агента, замість сірчаної кислоти, дозволяє покращити умови праці на підприємстві, зменшити корозійне навантаження на обладнання, а також уникнути утворення токсичних відходів.

Тому вивчення умов сульфометилювання фенолу у водному середовищі з метою отримання продуктів поліконденсації з широким полімерним складом, які б володіли поверхнево-активними властивостями і створення основ технології одержання диспергатора є актуальним, комплексним науково-технічним завданням. Наявність речовин з такими властивостями значно розширить області практичного застосування уже відомих ПАР, дозволить скоротити використання ПАР з низькою біодеструкцією.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри екології та технології полімерів Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. Окремі частини роботи виконано в рамках господарських договорів з підприємствами: ТОВ «Торговий дім «Українські смоли»» (договір № 1/19 від 08.04.2019р.), ПП «Інтергазсинтез» (договір про співпрацю № 2/19 від 02.05.2019р; договір на виконання науково-дослідних робіт № Н-1/2019 від 22.06.2019 р. за темою «Розробка технології поверхнево-активних речовин промислового призначення для виробництва лакофарбних матеріалів»).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи - розробка технології синтезу багатофункціональних ПАР методом сульфометилювання фенолу у водному середовищі на базі вітчизняної сировини та пошук шляхів їх практичного використання.

Завдання досліджень:

- визначити вплив основних технологічних параметрів (температури, співвідношення реагентів, часу реакції, дії каталізаторів) на перебіг процесу сульфометилювання фенолу у водному середовищі;
- вивчити фізико-хімічні та поверхнево-активні властивості синтезованих продуктів та їх водних розчинів;
- розробити принципову технологічну схему одержання ПАР методом сульфометилювання фенолу у водному середовищі;
- на основі вивчення властивостей та випробувань експериментальних зразків ПАР, визначити можливі галузі практичного застосування.

Об'єкт дослідження – технологія одержання багатофункціональної ПАР.

Предмет дослідження – процес сульфометилювання фенолу у водному середовищі.

Методи дослідження. Продукти реакцій ідентифікували за допомогою високоефективної рідинної хроматографії, газо-рідинної хроматографії,

тонкошарової хроматографії, гел'хроматографії, фотоколориметрії. Дослідження поверхнево-активних властивостей отриманих продуктів проводили методами вивчення стабілізуючої здатності, піноутворення, поверхневого натягу їх водних розчинів. Вивчали їх диспергуючу здатність та реологічні властивості дисперсних систем.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше синтезовано нові поверхнево-активні речовини методом сульфометилювання фенолу у водно-лужному середовищі в присутності міжфазного каталізатора, які одночасно володіють диспергуючими та стабілізуючими властивостями.

Вивчено вплив складу продуктів сульфометилювання на поверхнево-активні властивості. Визначено оптимальне співвідношення полімерних фракцій в отриманих продуктах, при яких вони мають кращі стабілізаційні властивості.

Запропоновано технологію отримання ПАР методами некаталітичного та каталітичного сульфометилювання фенолу у водному середовищі.

Практична значимість отриманих результатів. Встановлено оптимальні умови процесу сульфометилювання фенолу у водному середовищі, що дозволяють отримати ПАР з властивостями диспергаторів та стабілізаторів водних дисперсій.

Розроблена технологія та принципова технологічна схема отримання диспергатора.

Проведено випробування одержаних на підприємстві ТОВ «Торговий дім «Українські смоли» (м. Рубіжне, Україна) експериментальних зразків аніонних ПАР (Диспергатор СМФ-130, Диспергатор СМФ-90) з позитивними висновками на підприємстві ПП «Інтергазсинтез» (м. Рубіжне, Україна) в якості диспергатора при виготовленні зразків воднодисперсійної фарби, на підприємстві ДП "Хімтекс" (м. Херсон) в якості вирівнювачів забарвлень при фарбуванні целюлозних матеріалів, на підприємстві ПАТ «Компанія «Ельба»» (м. Київ, Україна) в якості пластифікуючих добавок до бетонних сумішей. На підприємстві ТОВ «Торговий дім «Українські

смоли» (м. Рубіжне, Україна) прийнято до впровадження результати роботи.

Запропоновано практичні галузі застосування отриманих ПАР: в лакофарбній, текстильній та будівельній промисловості.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел та патентної інформації щодо закономірностей хімічних процесів отримання поверхнево-активних речовин на основі фенолу методом сульфометилування, загальній постановці завдань досліджень, плануванні й особистому виконанні експериментальних досліджень та узагальненні їх результатів. Самостійно виконано експериментальні дослідження реакції сульфометилування фенолу у водному середовищі каталітичним і не каталітичним методом, отримання нових ПАР на основі сульфометильованого фенолу.

Внесок автора у вирішення задач, які виносяться на захист, є основним.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи були представлені і обговорені в матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій: V Міжнародній науково-практичній конференції «Хімія, Біо- і Нанотехнології, Екологія та Економіка в Харчовій та Косметичній Промисловості» (Харків, 2017); V Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молодь: наука та інновації» (Дніпро, 2017); IV Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів» (Рубіжне, 2018); Conference of Young Scientists at East-West Chemistry Conference (Lviv, 2018); VI Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молодь: наука та інновації» (Дніпро, 2018); V Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів - 2019» (Рубіжне, 2019); X Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Наукова весна – 2019»

(Дніпро, 2019); VI Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів» (Рубіжне, 2020); X Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2020).

Публікації. Основний зміст дисертації відображено у 18 наукових публікаціях з них: 5 статей у наукових фахових виданнях України [123, 125, 128, 129, 133] (1 – у виданні, включеному до міжнародної наукометричної бази «Scopus», 3 - у виданні, включеному до міжнародної наукометричної бази «Index Copernicus»), 11 – у матеріалах міжнародних та вітчизняних конференцій [134-144], 1 – патент на корисну модель [145], 1 – співавтор навчального посібника (для студентів напряму спеціальності 101 «Екологія» та 183 «Технології захисту навколишнього середовища») [146].

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (п'яти розділів), висновків, списку використаних джерел (146 найменувань) та 6 додатків. Зміст основної частини викладений на 109 сторінках друкарського тексту, містить 23 рисунки і 12 таблиць. Загальний обсяг дисертації - 139 сторінок.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Характеристика поверхнево-активних речовин

Поверхнево-активні речовини (ПАР) — хімічні речовини, молекули або йони яких концентруються під дією молекулярних сил (адсорбуються) біля поверхні розділу фаз і знижують поверхневу енергію. У вужчому значенні поверхнево-активними речовинами здебільшого називають речовини, що знижують поверхневий натяг на межі поділу: рідина (вода) — повітря (пара), рідина (вода) — рідина (олія), рідина — тверда поверхня [7-10].

Поверхнево-активні речовини — зазвичай амфіфільні органічні сполуки. Через таку будову вони розчинюються як у неполярних жирах і органічних розчинниках, так і в полярних середовищах (воді).

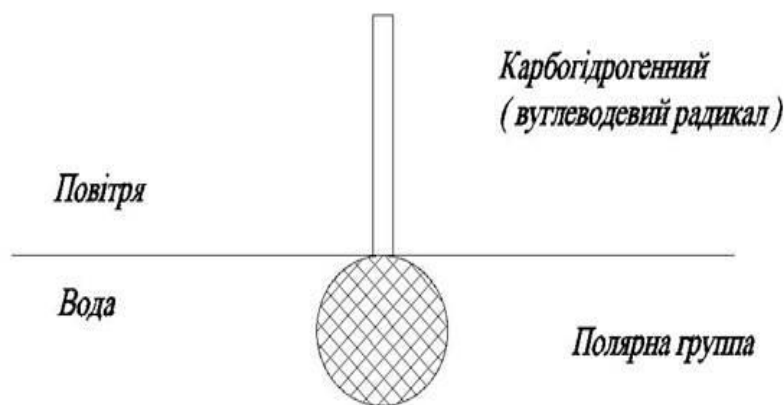


Рис. 1.1 Будова поверхнево-активних речовин

Залежно від природи полярної групи і її здатності до електролітичної дисоціації молекули ПАР поділяють на іонні (іоногенні) і неіонні (неіоногенні). Іонні ПАР дисоціюють у воді на іони, при цьому, якщо поверхневою активністю володіють аніони, ПАР називають аніонними (аніоактивними) [11].

Поверхнева активність аніонних ПАР починає проявлятися при довжині вуглеводневого гідрофобного ланцюга C_8 і зі збільшенням

довжини ланцюга збільшується аж до повної втрати розчинності ПАР у воді. Залежно від структури проміжної функціональної групи і гідрофільності полярної частини молекули довжина вуглеводневої частини може доходити до С18. Бензольне ядро відповідає приблизно 4 атомам С, перфторирована метиленова група CF_2 -приблизно 2,5-3 метиленовим групам [12,13].

За характером адсорбції і механізму стабілізації дисперсних систем ПАР ділять на два класи [11]:

- До першого класу відносяться низькомолекулярні сполуки дифільного характеру, тобто сполуки, що мають гідрофільну групу («голову») (одну або декілька полярних груп, наприклад, —OH , —COOH , $\text{—SO}_3\text{H}$, $\text{—OSO}_3\text{H}$, —COOMe , —NH_2) і гідрофобний «хвіст» (як правило, аліфатичний ланцюг, який іноді включає ароматичну групу). Концентрація таких речовин в поверхневому шарі дозволяє їм розташуватися так, що всередину, у бік водної фази вони обернені гідрофільними фрагментами, а назовні — об'ємистими аліфатичними замісниками, які утворюють гідрофобний поверхневий шар. Взаємодії у цьому шарі мають суто Ван дер Ваальсову природу і тому істотно слабші, ніж у разі поверхневого шару, утвореного молекулами води і пронизаного сіткою водневих зв'язків. Отже, надмірна поверхнева енергія такого шару з гідрофобних радикалів буде значно нижча, ніж у разі поверхневого водного шару. Це означає, що такі йони концентруватимуться в поверхневому шарі.

- До другого класу відносяться високомолекулярні сполуки, в яких чергуються гідрофільні і гідрофобні групи, рівномірно розподілені по всій довжині полімерного ланцюга. Для всіх високомолекулярних ПАР характерна лінійна будова ланцюга. Зшиті полімери погано «працюють» в якості ПАР. Молекули речовин другого класу побудовані симетрично. Внаслідок цього їх поведінка на межі розділу не залежить від орієнтації молекул відносно поверхні рідини, в якій вони розчинені. По відношенню

до поверхні води вони інактивні, не змочують поверхню води і не розчиняються в ній. Від них слід відрізняти високомолекулярні ПАР, які побудовані з двох або трьох відрізків, кожний з яких складається з гідрофільних і гідрофобних блоків мономерів. За механізмом адсорбції і емульгуючими властивостями такі речовини слід відносити до поверхнево-активних речовин першого класу [14].

За механізмом дії на поверхневі властивості розчинів ПАР поділяють на чотири групи.

До першої групи належать поверхнево-активні речовини, на межі рідина — газ і перш за все на межі вода — повітря, які не створюють колоїдних частинок ні в об'ємі, ні в поверхневому шарі. Це низькомолекулярні ПАР, істинно розчинні у воді речовини, наприклад, нижчі члени гомологічних рядів спиртів, кислот тощо. Знижуючи поверхневий натяг води до $50\text{—}30 \cdot 10^{-3}$ Н/м, вони полегшують її розтікання по слабкозмочуваних гідрофобних поверхнях у тонку плівку. Ці речовини слабкі піноутворювачі, що підвищують стійкість вільних двосторонніх рідких плівок у піні. Тому ПАР першої групи знайшли застосування в процесах флотації, в яких піна повинна бути нестійкою, такою, що легко руйнується. Найбільше застосування ПАР цієї групи мають як піногасники, що різко знижують стійкість піни.

До другої групи належать речовини, які проявляють поверхневу активність на межі двох рідин, що не змішуються, але колоїдних структур не утворюють. Такі речовини, адсорбуючись на поверхнях розділу, знижують вільну поверхневу енергію рідини або твердого тіла і тим полегшують процес утворення нової поверхні, зокрема в процесі диспергування. Тому ПАР другої групи називають диспергаторами. Вони застосовуються при розпилюванні рідин, емульгуванні, диспергуванні твердих тіл тощо. Диспергаторами можуть бути будь-які ПАР, що адсорбуються на поверхні частинок дисперсійного середовища і стабілізують високодисперсну суспензію. Тому у водних середовищах

диспергаторами служать гідрофілізуючі ПАР, частіше поверхнево-активні полімери.

Третю групу складають ПАР, що створюють гелеподібну структуру в адсорбційному шарі і в розчині. Такі речовини запобігають коагуляції частинок, стабілізують дисперсну фазу в дисперсійному середовищі, тому їх називають стабілізаторами. Механізм дії стабілізаторів полягає в тому, що, окрім виникнення структурно-механічного бар'єру для зближення частинок, зовнішня поверхня утвореної ПАР оболонки є гідрофільною, і агрегація не може відбутися унаслідок зіткнення зовнішніх поверхонь. Прикладами ПАР-стабілізаторів є глікозиди (сапонін), полісахариди, високомолекулярні речовини типу білків. Стабілізатори не тільки перешкоджають агрегації частинок, але й запобігають розвитку коагуляційних структур, блокуючи шляхом адсорбції місце зчеплення частинок і перешкоджаючи тим самим їх зближенню. Тому стабілізатори суспензій також є адсорбційними пластифікаторами. Останні знайшли широке застосування в гідротехнічному будівництві, керамічному виробництві, при спорудженні асфальтових доріг, в інженерній геології, сільському господарстві з метою поліпшення структури ґрунту [15-17].

Четверту групу ПАР складають мийні речовини, або детергенти, що займають перше місце за масштабами практичного застосування. Їх призначення — видаляти різного роду забруднення з поверхні шляхом переведення забруднюючих речовин у стан стабілізованої емульсії або суспензії. Ці поверхнево-активні речовини повинні володіти всім комплексом властивостей, характерних для трьох попередніх груп, тобто здатністю сильно знижувати поверхневий натяг, проявляти змочувальну, гідрофілізуючу дію і бути не тільки диспергаторами, але і сильними стабілізаторами емульсій і суспензій.

Предметом наших досліджень є багатофункціональні аніонні ПАР, які за механізмом дії володіють властивостями всіх чотирьох груп ПАР.

Це унікальні сполуки органічного синтезу, так як є водорозчинними

полімерами із декількома функціональними групами. Гідрофобною частиною їх дифільних молекул є короткі аліфатично-ароматичні ланцюги, а гідрофільною частиною – залишки сірчаної кислоти у вигляді сульфогруп [18].

Такі ПАР здатні одночасно виконувати кілька функцій, а саме: надавати гідрофільності поверхням твердих речовин, мігруючи по поверхнях твердих частинок барвників (пігментів) в процесі диспергування, адсорбуватися, проникати в поверхневі дефекти (гирла мікротріщин), та цим сприяти зниженню розмірів агрегатів і агломератів пігментних частинок з одночасною їх стабілізацією та поліпшенням їх колористичних властивостей. Вони, як правило, мають не високу поверхневу активність і завдяки цьому низьке піноутворення. В промисловості їх використовують у виробництві випускних форм барвників та пігментів [19-21], при колоруванні тканин, паперу, шкіри [22]. Вони є пластифікаторами бетонних сумішей [23], що застосовуються у житловому, промисловому будівництві та будівництві шосейних доріг [17].

Асортимент багатофункціональних ПАР невеликий. Найбільшого промислового значення набули Диспергатор НФ (Дінафтілметандісульфоокислий натрій) та аналогічні йому препарати-лігносульфонати (сульфітний луг), Диспергатор СС (продукт взаємодії 2-нафтол-6-сульфоокислоти з сумішшю о- і п-крезолів). Лідером по промислового виробництва та використанню серед них є Диспергатор НФ, але у зв'язку з низькою біодеструкцією Диспергатора НФ [24] в оточуючому середовищі вже багато років стоїть питання його заміни.

1.2 Обзор сировинної бази для отримання аніоноактивних поверхнево-активних речовин

Сировиною для виробництва водорозчинних аніоноактивних ПАР в основному служать продукти коксохімії (нафталін, лігносульфонат, фенол, та інші).

Оснoву багатьoх багaтофункцiональних аніoноактивних ПАР складають продукти полікoнденсації аліфaтичних альдегідів, в основному формальдегіду, з сульфoваними оргaнічними спoлуками [25].

Найбільш відомі багaтофункцiональні ПАР (диспергатори, стабілізатори) – це продукти конденсації нафталін сульфокислоти з формальдегідом. Продукти, що отримують з використанням в якості вихідної сировини нафталіну, використовують в якості агентів для очищення нафтових розливів [26], для стабілізації суспензій сирого керамограніту [27], в якості суперпластифікатору цементних сумішей [28,29], добавок до бетонних виробів [30] та інше.

Як відомо, виробництво нафталіну - один з елементів складного промислового комплексу, що об'єднує вугільну та металургійну галузі. Традиційно нафталін виділяють з кам'яновугільної смоли, одержуваної при переробці коксу на коксохімічних заводах. В Україні базуються лише 2 виробники, в Росії в промислових масштабах його виготовляють 8 підприємств [31]. Нафталін для України на сьогоднішній день є дорогою сировиною.

Також отримали широке використання в багатьох промислових областях лігносульфонати (сульфітні луѓи) – це продукти переробки целюлози [32, 33]. Продукти на основі сульфoванoгo лігніну використовують в якості диспергаторів в цементних добавках [34], добавках до бетону [35, 36], як диспергатор барвників [37], диспергатор водовугільної суспензії [38] та інше.

В Україні попит на лігносульфонат перевищує пропозицію. Україна виробляє тільки 4 марки лігносульфонату і змушена імпортувати як лігносульфонат, так і добавки до нього [39].

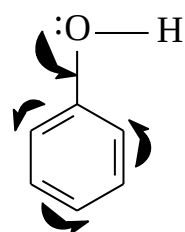
Спостерігається зниження кількості виробництва лігносульфонату та ПАР на основі нафталінових похідних у зв'язку з посиленням вимог екологів через їх низьку біодеструкцію [40]. Біорозпад ароматичних вуглеводнів грає важливу роль в очищенні навколишнього середовища і широко вивчається. Багато робіт присвячено пошуку методів

біорозкладності нафталіну [41-44] та лігніну [45, 46]. Тому актуальним є питання про їх заміну.

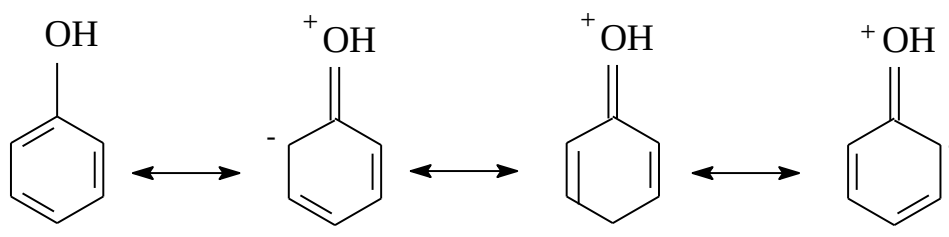
В останні роки змінилася сировинна база та методи виробництва СПАР. В якості вихідної сировини вивчають використання фенолу [47]. Методи виробництва полягають в спрощенні і здешевленні технології з врахуванням вимог до охорони навколишнього середовища, використанні відходів виробництв в якості вихідної сировини [6].

Цікавим, на наш погляд, є вивчення можливості використання фенолу, як вихідної речовини для отримання аніонних ПАР.

Феноли здатні вступати в хімічні реакції як по гідроксильній групі, так і по ароматичному кільцю [48]. Хімічні властивості фенолів, визначаються по існуванню статичного ефекту взаємодії між фенольним гідроксилем і ароматичним кільцем.



або:



Основні реакції електрофільного заміщення, характерні для фенолів: галогенування, сульфування, нітрування, нітרוзування, карбоксилювання, карбонування, реакції з сіркою і її сполуками, гідрування, деалкілювання, алкілювання [49-51].

Дослідження цих реакцій становить практичний інтерес у зв'язку з доступністю фенолу і можливістю синтезу на його основі водорозчинних нетоксичних сполук.

1.3. Методи отримання сульфованих продуктів конденсації фенолу та формальдегіду

Інтенсивно розвивається виробництво синтетичних ПАР, які містять сульфо- і сульфометильні групи, одержані при, відповідно, сульфуванні і сульфометилуванні фенолів і алкілфенолів різної будови, а так само іншої синтетичної органічної сировини [52].

Сульфовані продукти конденсації фенолу та формальдегіду отримують одним із таких способів [53]:

- сульфуванням новолачної феноло-формальдегідної смоли,
- сульфуванням фенолів перед поліконденсацією з формальдегідом,
- сульфометилуванням фенолу.

В процесі сульфування ароматичні сполуки стають водорозчинними. Це пов'язано з придбанням здатності до іонізації в водному середовищі у зв'язку з кислотними властивостями сульфогруп, що вводяться. Особливості будови ароматичних сульфокислот, що містять в молекулі одну або декілька полярних SO_3H груп, які дисоціюють у водному розчині з утворенням довголанцюгових аніонів, визначають їх поверхневу активність. Гідрофобна частина молекули, зазвичай, представлена алкілароматичними радикалами.

Найбільше поширення в хімічній практиці отримало сульфування сірчаною кислотою або її похідними [54].

Сульфування новолаків.

Реакція сульфування новолачної фенол-формальдегідної смоли (новолаку) (рис. 1.2) знайшла практичне застосування для отримання водорозчинних полімерних продуктів, що представляють промисловий інтерес як дубильні агенти, інгібітори корозії, водонерозчинні іонобмінні смоли [55].

Реакцію конденсації фенолів з формальдегідом та подальшим сульфуванням отриманої фенолальдегідної смоли (новолаку) сірчаною кислотою, взятої в невеликій кількості, можна записати наступним чином:

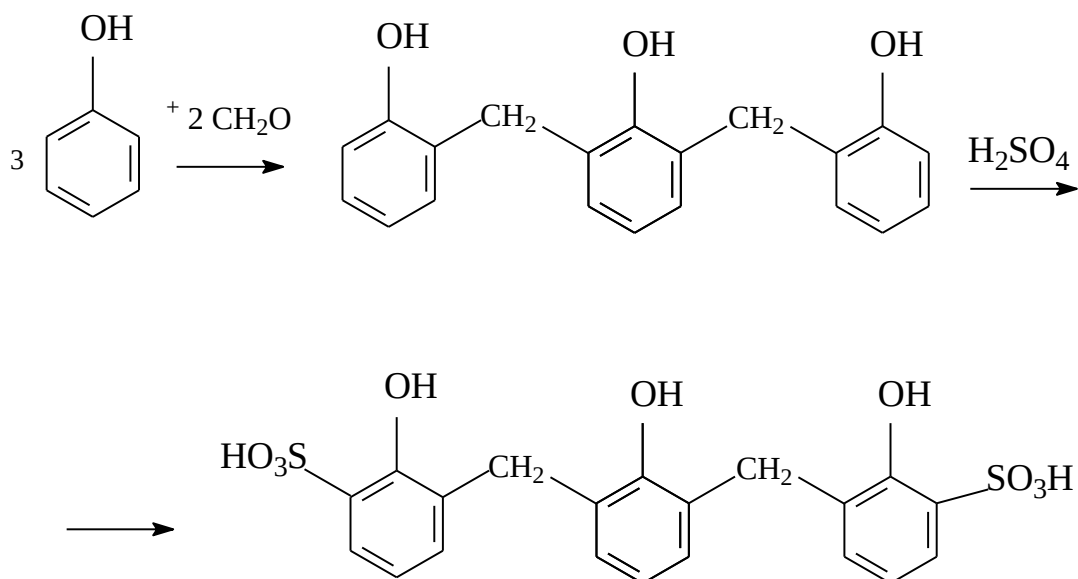


Рис. 1.2 Сульфування новолачної фенолоформальдегідної смоли (отримання сульфосінтана)

Сульфування смоли має на меті заміщення водню фенільних радикалів, які не беруть участі в процесі смолоутворення. У роботі [56] сульфування смоли новолачного типу проводили концентрованою сірчаною кислотою при температурі 120 °С протягом 4-8 год. Але в таких жорстоких умовах, сульфування феноло-формальдегіду супроводжується частковою деструкцією макромолекул, підвищується набухання смоли у воді, крихкість, а також помітно знижується стійкість до лужних середовищ. Продукти, що виходять при введенні сульфогруп в готові феноло-альдегідні смоли, характеризуються випадковою структурою, що не піддається стандартизації [57]. Такі смоли мають високе набухання у воді і низьку хімічну стійкість. В ході такої реакції отримують феноло-альдегідні катіоніти, які мають низьку ємність.

Реакцію також можна проводити в м'яких умовах при температурі 70-80 °С протягом 3 годин, що не викликає деструкцію макромолекул [56].

Отримані продукти названі Сульфосінтантами (рис. 2). Їх використовують в якості допоміжних дубильних речовин [58].

Сульфування фенолу перед поліконденсацією:

Феноли вступають практично в усі типові реакції електрофільного заміщення як з сильними, так і зі слабкими електрофільними агентами. Моносульфування фенолу сірчаною кислотою (рис. 1.3) призводить до утворення суміші орто- і пара-ізомерів гідроксibenзолсульфоїкислоти. При 20 °C в реакційній суміші міститься 49% орто-ізомеру і 51% пара-ізомеру, тоді як при 120 °C частка пара-ізомеру зростає до 96% [59]:

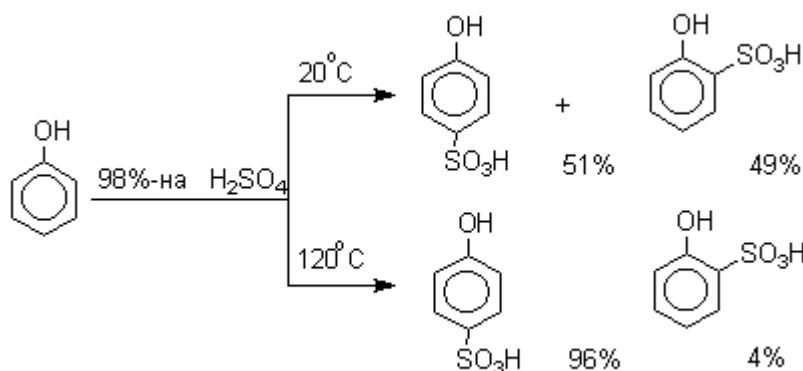


Рис. 1.3 – Сульфування фенолу сірчаною кислотою

Зміна в співвідношенні продуктів сульфування обумовлена оборотністю реакцій сульфування, коли в рівновазі переважає термодинамічно більш стабільний пара-ізомер. Сульфування в орто-положення протікає з більшою швидкістю, але орто-гідроксibenзолсульфоїкислота легко гідролізується на вихідні реагенти на відміну від пара-ізомеру, для якого швидкість гідролізу мала [60].

Сульфування використовують при отриманні ПАР, іонообмінних мембран і смол, біологічно активних речовин, барвників та ін. [61].

Сульфофеноли легко конденсуються з формальдегідом, утворюючи поліелектроліти. Найбільш звичайний випадок - конденсація п-

фенолсульфокислоти з формальдегідом. Ці речовини при конденсації дають відразу зшитий, нерозчинний матеріал, так як в результаті відщеплення сірчаної кислоти від частини фенол-сульфокислоти утворюється фенольне ядро. В результаті конденсації в лужному середовищі солей лужних металів п-фенолсульфокислоти (рис. 4) або п - крезол-ω-сульфокислоти за відсутності вільного фенолу або будь-якого іншого фенолу, в якому не заміщено 2 -, 4 -, 6-положення, виходять лінійні полімери [62]:

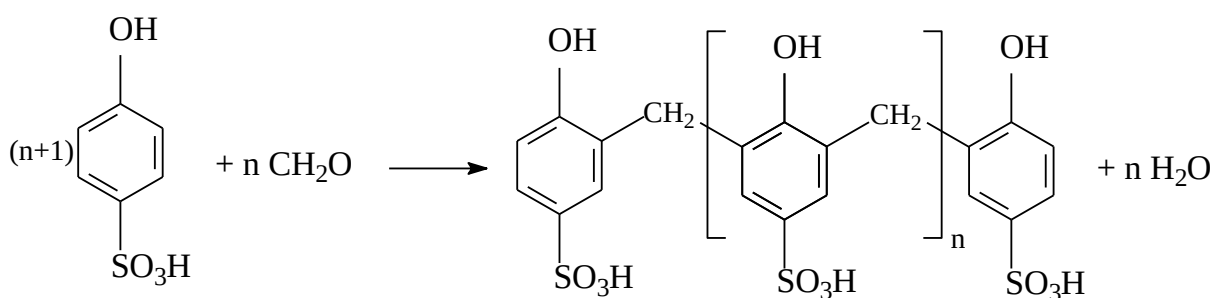


Рис. 1.4 – Поліконденсація п- фенолсульфокислоти з формальдегідом в лужному середовищі

В процесі конденсації п-сульфофенола або п-фенолсульфокислоти з формальдегідом отримують іонообмінні смоли, для яких характерна наявність в їх складі полярних груп. Така смола називається катіонообмінною або катіонітом.

Для використання сульфофенолформальдегідної смоли в якості катіоніту її перетворюють в натрієву сіль - Na-катіоніт:

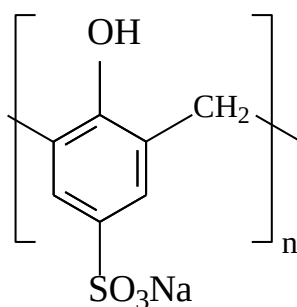


Рис. 1.5 - Na-катіоніт: натрієва сіль сульфофенолформальдегідної смоли

Відомий метод отримання сульфованого продукту феноло-формальдегідної конденсації (Синтану). Їх отримують конденсацією сульфованих фенолів з формаліном [63]. Отриманий продукт являє собою безбарвну, в'язку і розчинну у холодній воді масу, яка є хорошою синтетичною дубільною речовиною. Синтани можна отримувати із різних сульфофенолів і альдегідів. З цих синтетичних дубільних речовин особливе застосування мають Нерадол N (продукт конденсації технічного сульфованого крезолу з формальдегідом) та Нерадол ND (продукт конденсації нафталінсульфокислот з формальдегідом).

Сульфометилування фенолу

Удосконалення технології, пошук сировинної бази для отримання аніонних ПАР припадає на 70 роки. В якості вихідної сировини вивчають використання фенолу та формальдегіду.

Застосування в якості сульфо-агентів з'єднань сірчистої кислоти більш обмежене і менш повно висвітлено в хімічній літературі. У той же час утворення сульфокислот при взаємодії з солями сірчистої кислоти лежить в основі важливих органічних реакцій. Одна з таких реакцій – це синтез α -оксісульфокислот приєднанням бісульфиту до альдегідів і кетонів з подальшим отриманням сульфоалкільованих (реакція сульфоалкілювання) і, як окремий випадок, сульфометильованих (коли в якості альдегіду – формальдегід) ароматичних сполук фенольного ряду.

У багатьох випадках поліконденсацію і сульфометилування проводять одночасно.

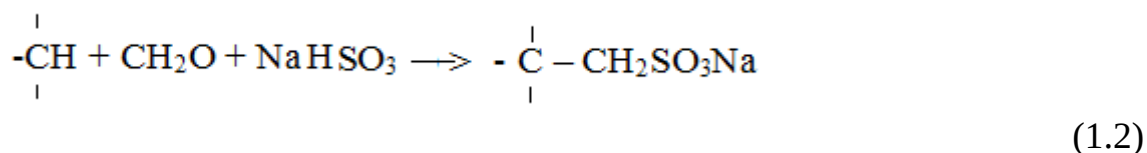
Описан метод отримання продуктів, що використовують як дубильні агенти, сульфометилуванням заздалегідь приготовленої водорозчинної феноло-формальдегідної новолачної смоли (мол. вага 800-1300) протягом 3 годин при 95 °С. Співвідношення реагентів для оптимального утворення дубильної речовини складало фенол: формальдегід: сульфід натрію 1: 0,4-1: 0,2-0,7 [61].

Бісульфітні з'єднання альдегідів, особливо формальдегіду, є найбільш дешевими і найбільш широко використовуваними сульфоалкілюючими агентами.

Продукти взаємодії формальдегіду з гідросульфідом натрію мають структуру оксіметансульфонату (реакція 1.1) [61]:



Загальна схема реакції сульфометилування органічних сполук бісульфітними похідними формальдегіду може бути представлена реакцією 2:



Хоча дійсний хід реакції може бути різним [61, 64].

В роботі [62] описується метод сульфометилування фенолу, шляхом обробки його сумішшю, що містить формальдегід, семиводний сульфід натрію, гідроксид натрію та воду. Обробка проводилася при температурі 95 °С протягом 6 годин. Отриманий розчин підкислювали і концентрували до кристалічного осаду. У даних умовах виходив моноссульфометильований фенол в кількості 28-37 ваг.% і значна кількість дисульфометильованого фенолу. Концентрований розчин запропоновано використовувати для отримання імпрегнуючих розчинів.

В даний час в літературі практично відсутня інформація про синтез нових багатофункціональних аніоноактивних ПАР на основі фенолу.

Описано декілька способів і технологій отримання водорозчинних ПАР на основі фенолу та формальдегіду.

Останніми дослідженнями встановлено, що найбільш придатним є метод сульфометилування з використанням сульфіту натрію у лужному середовищі.

Найбільш поширеним є метод отримання таких ПАР у декілька стадій.

В роботі [65] використовували в якості сировини бісульфіт натрію,

сульфіт натрію, фенол та формальдегід. Сульфометильовану фенолформальдегідну смолу отримували фенольним сульфометилуванням і конденсаційною полімеризацією. На першій стадії для отримання гідроксиметилсульфоната натрію оптимальними умовами були n (бисульфит натрію): n (сульфіт натрію): n (формальдегід) = 1: 1: 2,3, температура реакції 60 °C і час реакції 3 години. Оптимальними умовами для фенольного сульфометилування були n (гідроксиметилсульфонат натрію): n (фенол) = 0,7: 1, температура реакції 90 °C, час реакції 1 година і pH=9. Оптимальні умови конденсаційної полімеризації були n (гідроксиметилсульфонат натрію): n (фенол): n (формальдегід) = 0,7: 1: 1,2, pH=9, температура реакції 100 °C і час реакції 3 години. Недоліками цього методу є: багатостадійність процесу, довготривалість синтезу.

У роботі [66] представлені результати дослідження процесів і складу продуктів, отриманих послідовним впливом на фенол формальдегіду та сульфиту натрію. Стадію сульфометилування проводили при температурі 90 °C протягом 2,5 годин. Основними продуктами реакції є натрієві солі сульфокислот, що містять у своїй структурі фрагменти з метилольними групами, кількість яких залежить від умов синтезу. Недоліком цього методу показано, що отримано в основному мономери з деяким вмістом ди- і тримерів і повною відсутністю олігомерів. Отримані продукти запропоновано використовувати, як добавки до бетонних сумішей.

В роботі [67] описано отримання наповнювачів на основі фенолу, лігніну та формальдегіду. Метильована лігнін-новолачна смола була синтезована з використанням модифікованого метильованого лігносульфонату. Заміщення фенолу лігносульфонатом аммонія склало 30 ваг.%. Молярні співвідношення фенол:лігносульфонат та фенол-лігносульфонат:формальдегід були 1:0,27 та 1:0,76 відповідно. Синтез проводили в чотири етапи. Спочатку йшла реакція лігносульфонату, фенолу і щавелевої кислоти (0,5 ваг.% від відношення до фенолу) при температурі 100 °C. Потім додавали альдегід (37 ваг.%), продовжували

підігрів 90 хвилин. Після другого етапу відганяли воду. Смолу промивали водою. Недоліком цього методу є багато стадійність та вміст вільного фенолу у метильованому лігнін-новолаку, який перевищує вміст смоли лігнін-новолаку.

В роботі [68] описується метод отримання синтанов на основі фенолу і формальдегіду, методом одночасної конденсації і сульфування за методом запропонованим Reich G [69, 70]. Реакція проходила в лужному середовищі за рахунок їдкого натру, який утворюється при реакції формальдегіду з сульфідом натрію. Для конденсації брали молекулярне співвідношення фенол: формальдегід 1:0,5. Сульфометилювання проводили еквімолярною сумішшю формальдегіду і сульфіді натрію в молярному співвідношенні 0,42-0,45 моль на 1 моль фенолу. Додавання формальдегіду проводили в дві стадії. Частину формальдегіду необхідну для конденсації (0,5 моль) додавали в реактор при температурі 60-70 °С. Другу частину додавали при температурі 90-98 °С. Процес вели протягом 7-8 годин. Молекулярна вага отриманих продуктів становить 400-600. В якості фенольної сировини використовували сланцеві феноли.

Отримані водорозчинні продукти використовують в шкіряній промисловості в якості дубителів [71].

В роботі [56] наведено метод отримання сульфофенол-формальдегіду шляхом отримання смоли з фенолу і формальдегіду в присутності сульфіді натрію. У цьому випадку поряд з сульфофенолом утворюється і п-крезолсульфоокислота, яка також реагує з надлишком формальдегіду, перетворюючись в смолу. Отриману смолу обробляли сірчаною кислотою з метою усунення лужності середовища, підвищення ступеню конденсації макромолекул і додаткового сульфування фенольних груп. Проведення процесу конденсації фенолу і формальдегіду з одночасним сульфуванням призводить до утворення смоли зі ступенем набухання 112% в воді і 125% в 0,1 н розчині NaOH. Це обумовлено тим, що сульфогрупи, які знаходяться в п-положенні перешкоджають утворенню регулярної

тривимірної структури макромолекул. Наявність гідроксильних груп в структурі збільшує набухаємість сульфофеноло-формальдегідних смол в воді. Цим методом були отримані сорбенти марок КУ-1 (СРСР), вофатіти Р і D (Німеччина), цеокарб-215 і цеокарб-315 (Англія), амберліт IR1 b 100, дуоліт С-10 і С3, дауекс -3 (США), стайоніт FK, (Чехословаччина).

Таким чином, становить інтерес дослідження реакції сульфометилювання фенолу у водному середовищі з метою розробки оптимальної технології одержання нових ПАР. Використання сульфїту натрію в якості сульфуючого агента замість загальноприйнятої сірчаної кислоти дозволить покращити умови праці на підприємстві, а також зменшити корозійне навантаження на обладнання.

1.4 Вплив калалізаторів на реакцію сульфометилювання фенолу у водному середовищі

В наведених вище роботах, описані методи проведення лужної феноло-формальдегідної конденсації та сульфометилювання фенолу при невисоких температурах (60-90 °С) призводять до утворення водорозчинних продуктів, які представляють собою суміші, що складаються з мономерних продуктів синтезу, димерів, тримерів, залишків фенолу. Середня молекулярна вага отриманих продуктів становить 400-600 од. ПАР з таким складом не використовують в якості диспергаторів.

В промисловості використовують дефлокулянти (диспергатори) з більшим ступенем поліконденсації. Так, найбільш поширений аніонний Диспергатор НФ (дінафтілметандісульфоокислий натрій) складається з суміші продуктів поліконденсації, які мають від 5 до 9 нафталінових ядер [72]. Отримати продукти сульфометилювання фенолу з подібним полімерним складом, як видно з літературного огляду, без підвищення температури реакції не можливо. Більш потужним і менш ризикованим засобом прискорення реакції, ніж підвищення температури, часто

виявляється каталіз [73-81].

Механізм дії каталізатора принципово відрізняється від впливу температури на швидкість реакції. При підвищенні температури швидкість реакції зростає внаслідок збільшення концентрації активних молекул за рахунок поглинання енергії ззовні. Каталізатор джерелом енергії не є і концентрацію активних молекул змінити не може [75].

В системах, де органічний реагент знаходиться переважно в органічній фазі, а неорганічний - у водній, швидкість хімічної реакції визначається процесом дифузії реагентів через кордон розділу фаз. [74, 76, 78].

Для збільшення поверхні контакту між незмішуваними фазами необхідно інтенсивне перемішування. Однак на багато органічних реакцій процес перемішування не впливає. Реагенти так і залишаються в своїх фазах, важко реагуючи один з одним або зовсім не вступаючи в хімічну взаємодію. Для успішного проведення таких реакцій застосовують каталізатори міжфазного переносу (МФК) [73, 76, 77].

Міжфазним каталізмом (МФК) називають прискорення реакцій між хімічними сполуками, що перебувають в різних фазах. Як правило, це реакції між солями, розчиненими у воді або присутніми в твердому стані, з одного боку, і речовинами, розчиненими в органічній фазі, - з іншого, тобто процес, що йде в гетерогенних умовах. В якості каталізаторів (переносників) у системах «рідина - рідина» використовують четвертинні амонієві, фосфонієві або арсонієві солі [82], а в системах «рідина - тверде тіло» - макроциклічні комплекси: краун-полієфіри, криптандів тощо. Найбільшого поширення набули каталізатори міжфазного переносу такі як [73-75]: Тетрабутиламоній йодид (ТБАІ), Тетрабутиламоній бромід (ТБАБ), Тетрабутиламоній бісульфат (ТБАБС, "каталізатор Брендстрема"), бензілтріетіламмоній хлорид (ТЕБАХ, "каталізатор Макоші"), Тріоктилметиламмоній хлорид (томах, "каталізатор Старкса") [77, 83, 84].

В роботі [86] четвертинна сіль амонію виступає як агент алкілювання в трикомпонентних реакціях для синтезу бензотіазолів у воді.

При використанні в якості каталізаторів третичних амінів і четвертинних амонієвих основ проводять міжфазну поліконденсацію по безперервному методу і отримують високомолекулярні полімери [87].

Четвертинні амонієві основи (ЧАО) і аміни можуть брати участь в реакціях екстракції у вигляді вільних основ або солей. Екстракційна здатність цих сполук пов'язана з їх основністю, зумовленої наявністю у атома азоту рухомої неподіленої пари електронів, здатної утворювати координаційні зв'язки з молекулами інших з'єднань.

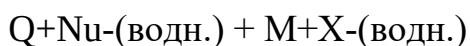
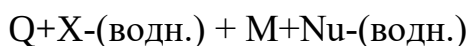
Четвертинні амонієві солі - добре розчинні у воді іонні сполуки. Вони є такими ж сильними основами, як гідроксид натрію [88]. При дії розчинів їдких лугів на четвертинні солі утворюються четвертинні амонієві основи, рівні по силі КОН і NaOH (тому р-ція равновесна).

Однак, важливою реакцією четвертинних амонієвих основ є їх термічний розклад при температурах 100 °C або вище - розкладання по Гофману (реакція елімінування) [73, 74, 75].

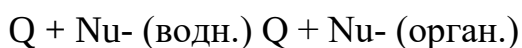
В літературі [74] описано механізм каталітичної дії четвертинних амонієвих солей.

Катіон четвертиної солі амонію називають "quat" і позначають Q^+ . Відповідну четвертинних амонієвих (онієву) сіль - як $Q^+ X^-$. Катіони Q^+ мають виражені ліпофільні властивості, які визначають хорошу розчинність $Q^+ X^-$ в розчинниках-вуглеводнях.

Після внесення каталізатора у реакційну масу, у водному середовищі пари $Q^+ X^-$ і $Nu-M$ беруть участь в обміні аніонами:



Далі відбувається перенесення іонної пари $Q^+ Nu^-$ (водн.) в органічну фазу:



У міру проникнення іонної пари $Q + Nu^-$ (водн.) через кордон розділу в органічній фазі відбувається реакція між іонною парою $Q + Nu^-$ (орган.) і реагентом RX з утворенням продукту реакції $R-Nu$ і пари $Q + X^-$ (орган.). В результаті міграції останньої з органічної в водну фазу регенерується міжфазовий каталізатор $Q + X^-$ (водн.). Тобто виникає замкнений цикл. Таким чином, по Старксу [77], ліпофільний катіон $Q +$ виконує транспортну функцію по відношенню до аніонів Nu^- і X^- , забезпечуючи човникові рейси відповідних іонних пар з фази у фазу. З огляду на важливість виконуваної функції і здатність до регенерації в ході міжфазного процесу, іонну пару $Q + X^-$ зазвичай називають каталізатором міжфазного переносу.

В останні роки все більше привертають увагу дослідників нові методи прискорення реакцій та отримання високомолекулярних сполук – це міжфазна та міцелярна поліконденсація або поліконденсація на кордоні розділу фаз.

Починаючи з другої половини ХХ століття, увагу дослідників привертають питання, пов'язані з кінетикою і механізмом органічних реакцій в присутності ПАР, які здатні прискорювати або сповільнювати хімічні реакції на кілька порядків [89-92, 100]. В даний час встановлено, що ефекти такого характеру викликані присутністю не окремих молекул, а міцел [93, 99, 105]. З цією обставиною пов'язане виникнення терміну «міцелярний каталіз». Інтерес до цієї проблеми викликаний головним чином тим, що тут виникають нові можливості як для регулювання швидкостей хімічних реакцій, так і для вивчення їх механізму.

Міцелярний каталіз – це явище, що полягає у впливі міцел поверхнево-активних речовин (ПАР) в розчині на константи швидкостей хімічних реакцій.

Утворення міцел відбувається при певній концентрації – критичній концентрації міцелоутворення (ККМ) [10]. ККМ – це концентрація ПАР, при якій в його розчині виникає велике число міцел, що перебувають в

термодинамічній рівновазі з молекулами (іонами), і різко змінюється ряд властивостей розчинів [94].

Описано способи проведення поліконденсації органічних сполук при відносно невисоких температурах при введенні в реакційну середу з'єднань, здатних орієнтувати молекули реагентів один до одного таким чином, що збільшується поверхня їх контакту. В роботі [95] показано, що в присутності емульгаторів, реакція сульфометилювання фенолу в лужному середовищі протікає з досить високою швидкістю при температурі 90-95 °С, збільшується вихід продуктів конденсації.

В присутності міцел ПАР швидкість реакцій збільшується або зменшується на 1-2 порядки, в окремих випадках швидкості збільшуються в 10^3 – 10^4 раз. Таке прискорення проходить при додаванні в реакційний розчин ПАР в кількості більше значення ККМ (зазвичай 10^{-4} – 10^{-2} моль/дм³) [96].

Зустрічаються публікації по проведенню різних реакцій в умовах міжфазного каталізу з одночасним застосуванням каталізатора і емульгатора системи. Авторами роботи [97] описано спосіб приєднання ацетооцтового і малонового ефірів до бутилового ефіру акрилової кислоти в умовах міжфазного каталізу (МФК) з краун-ефірами з одночасним застосуванням неіоногенного емульгатора ОС-20. Останній є енергійним диспергатором і стабілізатором емульсій типу "масло у воді". Вважають, що застосування неіоногенного емульгатора підвищує ступінь дисперсності емульсії і емульгатор тим самим сприяє підвищенню виходу продуктів реакції.

В роботі [98] вивчаються колоїдні властивості реакційних середовищ на основі поверхнево-активних речовин (ПАР) з органічними і неорганічними сполуками і водорозчинними полімерами, які володіють нуклеофільними властивостями. Для прискорення процесу гідролізу ефірів кислот фосфору використовують реакційне середовище на основі неіонної ПАР Неонолу і цетілтриметил амоній броміду. У цих середовищах, за

словами авторів, формуються полімер-колоїдні комплекси різної структури, які залежать від типу полімеру, ПАР, співвідношення змісту цих компонентів. Системи цікаві тим, що виникає можливість керувати їх властивостями в потрібному напрямку (прискорювати або сповільнювати хімічні реакції). Таким чином, при вдалому виборі каталізатора, можна домогтися отримання кінцевого продукту в м'яких умовах і з високим виходом.

1.5 Мета і основні завдання роботи

Проведений аналіз літературних джерел свідчить, що основна маса робіт по вивченню методів отримання водорозчинних ПАР присвячена дослідженню процесів і складу продуктів, отриманих послідовним або одночасним впливом на фенол формальдегіду і сульфїту натрію. Показано, що основні продукти реакцій є натрієвими солями сульфокислот, що містять у своїй структурі фрагменти з метилольних груп, кількість яких залежить від умов синтезу. Молекулярна маса продуктів також залежить від умов синтезу. Отримували, в основному, продукт, з деяким вмістом ді-, тримерів і повною відсутністю олігомерів. У роботах наведені найбільш ймовірні формули основних продуктів реакції. Отримані продукти у вигляді водних розчинів запропоновані в якості хімічних добавок до бетонних сумішей та як дубители шкіри.

Показано, що проведення синтезу органічних речовин в умовах міжфазного або міцелярного каталізу дозволяє знизити температуру та збільшити швидкість реакцій. Але кінетичні закономірності некаталітичного і каталітичного сульфометилування фенолу у водному середовищі в літературі не висвітлено.

На основі проведеного огляду літератури можна зробити висновок, що вивчення реакції сульфометилування фенолу у водному середовищі, з урахуванням літературних даних, дозволить отримати продукти

поліконденсації з полімерним складом, подібним відомим диспергаторам. Це буде мати не тільки теоретичне, а й практичне значення – доповнить невеликий діючий асортимент відомих диспергаторів.

Отже, метою даної роботи є розроблення основ ефективної і придатної для промислової реалізації технології продуктів сульфометилування фенолу, необхідних для виробництва ПАР.

Для досягнення поставленої мети вирішувались завдання з оптимізації умов процесів сульфометилування фенолу на основі дослідження закономірностей реакцій некаталітичного і каталітичного сульфометилування, а також вивчались властивості ПАР, синтезованих на їх основі.

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В даному розділі розглядаються властивості вихідних речовин, що використовують в процесі сульфометилювання фенолу, методики проведення експериментів, методики аналітичного контролю реакцій, методики дослідження властивостей отриманих продуктів.

2.1. Вихідні речовини

Для синтезу використовували наступні речовини:

Вода дистильована по ГОСТ 6709-72.

Фенол (Ф) (гидроксibenзол, карболовая кислота) по ГОСТ 23519-93. Комерційно доступний продукт марки «ч.д.а.»; безбарвні голчасті кристали, що рожевіють на повітрі через окислення; помірно розчинний у воді (6 г на 100 г води), в розчинах лугів, в спирті, в бензолі, в ацетоні. Щільність: 1,07 г/см³. Температура плавлення 40,5 °С. Температура кипіння 181,7 °С. Молекулярна маса 94,11 г/моль.

Формальдегід (ФА) (метаналь, мурашиний альдегід) по ДЕРЖСТАНДАРТ 1625-89. Використовувався комерційно доступний продукт у вигляді воднометанольного розчину формаліну (37% формальдегіду, 55% води, 8% метилового спирту). Формалін - безбарвна прозора рідина з різким подразнюючим запахом. Щільність розчину 0,8~1,1 г/см³. Температура кипіння – 19,2 °С. Молекулярна маса 30,03 г / моль.

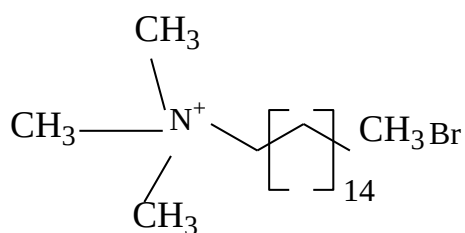
Сульфід натрію (СН) безводний по ГОСТ 5644-75. Комерційно доступний продукт марки «фото», сорт 1 із вмістом основної речовини 94 %. Безбарвна кристалічна речовина. Щільність 2,633 г/см³; температура плавлення 500⁰С. Насичений водний розчин солі має рН = 9. Розчинний у воді, при цьому з ростом температури розчинність спочатку зростає (в 100 г води): 14,29 г (при 0 °С), 26,10 г (при 20 °С), 36,99 г (при 40 °С), далі падає: 29,20 г (при 80 °С). Межа температури, після якої починається

зменшення розчинності і початок кристалізації - 33,4 °С. Утворює гептагідрат $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при кристалізації з водних розчинів нижче 33,4 °С. Гептагідрат сульфиту натрію має щільність 1,539 г/см³. Молекулярная масса: 126,037 г/моль.

Неонол АФ 9-12 по ТУ 2483-077-05766801-98. Комерційно доступний продукт є комплексною сумішшю оксіетильованих фенолів з алкільними групами і основою у вигляді пропіленів в тримерах. Відноситься до групи ефективних неіоногенних ПАР. Масляниста рідина, відтінок якої може змінюватися від безбарвного прозорого до жовтуватого. Нелетка речовина. Має хорошу розчинність в воді. Температура помутніння водного розчину концентрацією 10 г/дм³ = 83-89°С; концентрація водневих іонів (рН) водного розчину з концентрацією 10 г/дм³ = 6,0-8,0; масова частка води – не більше 0,5% . Формула: $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$, (n =12).

Цетилтриметіламонію бромід (ЦТМАБ) - білий кристалічний порошок, добре розчиняється у воді , молярна маса дорівнює 364,5 г/моль, вміст основної речовини > 99 %. ККМ (25°С) $9,2 \times 10^{-4}$ моль/л (або 0,09 г/л) [108].

Структурна формула:



2.2. Методика отримання диспергаторів на основі продуктів сульфометилювання фенолу

2.2.1 Методика отримання продукту методом сульфометилювання фенолу у водному середовищі

У скляну тригорлу колбу, обладнану механічною мішалкою, масляною банею для підігріву та регулятором температури поміщали відповідну масу вихідних компонентів. У разі синтезу при температурах 120-150 °С використовували лабораторний автоклав.

Реакційну масу витримували 2 години при 60 °С, потім підіймали температуру до заданого значення і вели реакцію конденсації з одночасним сульфометилюванням.

Співвідношення реагентів для синтезу брали фенол:формальдегід:сульфіт натрію:вода в межах 1:(1,1-1,5):(0,2-1,0):(17-19). Температурний інтервал стадії конденсації 90-150 °С.

2.2.2 Методики аналітичного контролю реакцій

Для здійснення контролю за ходом реакцій використовували метод відбору проб, аналізували вміст в них фенолу і формальдегіду найбільш зручними і простими методами.

Початок відбору проб реакційної суміші для аналізу проводили безпосередньо після моменту встановлення заданої температури за показами контрольного термометра.

Аналіз на вміст фенолу та формальдегіду проводили методом газорідинної хроматографії за допомогою хроматографу ЛХМ-7А з об'ємною швидкістю подачі газу (суміш азоту з гелієм у співвідношенні 1:1) - 90 см³/хв. відносною похибкою вимірювань ± 0,5%.

2.2.3 Методика отримання сухого продукту сульфометилювання фенолу

Отриманні в процесі конденсації рідкі зразки продукту сушили в сушарці при 80 °С до постійної ваги, розтирали в фарфоровій ступці і вивчали їх склад та властивості.

2.3 Методики аналізу продуктів сульфометилювання фенолу

2.3.1 Визначення масової долі сухих речовин

Масову долю сухих речовин в продуктах сульфометилювання фенолу визначали термогравіметричним методом – висушуванням наважки продукту при 110 ± 20 °С до постійної ваги.

2.3.2 Визначення загальної масової частки сірки в продуктах сульфометилювання фенолу

Загальну масову частку сірки визначали шляхом спалення проби сірковмісної ПАР [109] з подальшим титриметричним визначенням сірчаної кислоти, що утворилася [110].

2.3.3 Визначення масової частки неорганічної сірки в продуктах сульфометилювання фенолу

Масову частку неорганічної сірки визначали методом відділення органічних сполук і подальшим гравіметричним визначенням неорганічного сульфат-іона [111].

2.3.4 Визначення масової частки органічної сірки в продуктах сульфометилювання фенолу

Масову частку органічної сірки (в %) в продуктах сульфометилювання фенолу визначали як різницю масової частки загальної сірки та неорганічної сірки.

$$X = X_{з.с.} - X_{н.с.} \quad (2.1)$$

де, $X_{з.с.}$ – масова частка загальної сірки, %

$X_{н.с.}$ – масова частка неорганічної сірки, %.

2.3.5 Визначення ступеню сульфування ПАР

Ступень сульфування визначали розрахунковим методом за вмістом органічної сірки в зразках. Виразали кількістю сульфогруп на 1000 одиниць молекулярної маси. Розрахунок проводили за формулою:

$$S = 0,3125 \cdot X \quad (2.2)$$

де, X – вміст органічної сірки, %;

0,3125 – коефіцієнт перерахунку, отриманий при переході від відсоткової концентрації вмісту органічної сірки до кількості сульфогруп на 1000 одиниць молекулярної маси ПАР, на молекулярну масу сірки ($10/32 = 0,3125$)

2.3.6 Виділення низькомолекулярної (НМФ, Фракція 2) та високомолекулярної (ВМФ, Фракція 3) фракцій з продукту сульфометилювання фенолу

Окремо низькомолекулярну і високомолекулярну фракції отримувалася дробовим фракційним осадженням. Сухий продукт сульфометилювання (Диспергатор СМФ) в кількості 35 г вносили в

круглодонну колбу місткістю 2000 мл и додавали 700 мл дистильованої води. Після повного розчинення продукту додавали невеликими порціями протягом 10 хв 300 мл метилового спирту при постійному струшуванні. Після додавання усієї кількості метилового спирту отриманий розчин залишався на 24 години. Потім додавали невеликими порціями 50 мл бутилового спирту при постійному струшуванні. В результаті утворюється суспензія білого кольору, яку відстоювали протягом 48 годин. Після відстоювання розчин переносили в іншу колбу, а осад на стінках колби розчиняли дистильованою водою, висушували в сушильній шафі при температурі 80 °C і аналізували фракційний склад. Аналогічним чином з розчину продукту, що залишився, шляхом додавання чергової порції бутилового спирту виділяли наступні фракції.

З виділених фракцій готували водні розчини з різною концентрацією, та визначали їх оптичну щільність за допомогою спектрофотометру СФ-4 при довжині хвилі 275 нм в кюветах з товщиною робочого шару 20 мм відносно дистильованої води.

Отримані данні використовували для побудови калібрувальних графіків залежності оптичної щільності від концентрації водних розчинів фракції [112].

Для отримання калібрувальних графіків, наважку низькомолекулярної та високомолекулярної фракцій в кількості 0,2 г кожної, взяті з похибкою не більше 0,0002 г, переносили в мірну колбу місткістю 200 мл, розчиняли в дистильованій воді. Об'єм розчину в колбі доводили водою до мітки і ретельно перемішували. Потім, отриманий розчин послідовно, в кількості 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 мл переносили піпеткою в мірні колби місткістю 100 мл, доводили об'єм розчину до мітки дистильованою водою, перемішували і вимірювали оптичну щільність отриманих розчинів. За результат аналізу брали середнє арифметичне двох паралельних визначень, допустимі

розбіжності між якими не перевищували 0,5%. Вміст у % кожної з фракцій визначали за формулами:

$$C_1 = m_1 \cdot 100 / (m_1 + m_2); \quad (2.3)$$

$$C_2 = m_2 \cdot 100 / (m_1 + m_2); \quad (2.4)$$

де C_1 , C_2 - відповідно, вміст в % низькомолекулярної і високомолекулярної фракцій у складі продукту сульфометилювання фенолу;

m_1 , m_2 - відповідно, вміст в г/см³ низькомолекулярної і високомолекулярної фракцій, визначені по калібрувальному графіку.

2.3.7 Визначення полімерного складу продукту сульфометилювання фенолу

Під полімерним складом продукту сульфометилювання фенолу мається на увазі кількісний вміст низькомолекулярної і високомолекулярної фракцій.

Ідентифікацію проводили методом тонкошарової хроматографії [113].

Як стандарт для досліджень був обраний зразок продукту сульфометилювання фенолу з найкращими стабілізуючими властивостями, отриманий некаталітичним методом при температурі стадії конденсації 130 °C (Диспергатор СМФ-130).

0,1 мл 10% -вого водного розчину випробуваного продукту наносили на флуоресцентну хроматографічну пластинку "Silufol UU-254" на три плями. Платівку підсушували в сушильній шафі при температурі 80 °C протягом 5 хв, потім встановлюють в нахиленому положенні в хроматографічну камеру, щоб плями не занурювалися в елюент (бутиловий спирт: оцтова кислота: вода в співвідношенні 3: 2: 2).

Після досягнення розчинником верхнього кінця пластинку виймають, підсушують на повітрі і спостерігають світіння під ультрафіолетовою лампою. Розрізняються до 7 індивідуальних фіолетових плям: перші плями зверху – продукти, що утворюються при витримці 2 години при 60 °С (фракція 1), три наступні плями - низькомолекулярна фракція (НМФ або фракція 2), інші плями - високомолекулярна фракція (ВМФ або фракція 3).

Відзначають розташування фракції 1 (речовини, що утворюються після витримки 2 години при температурі 60 °С), низькомолекулярної (НМФ, фракція 2) і високомолекулярної (ВМФ, фракція 3) фракцій, вирізають відмічені ділянки пластинки, поміщають в сухі скляні стакани, додають піпеткою по 50 мл дистильованої води. Складною паличкою знімають шар силікагелю, розмішують, розчиняючи, таким чином, відповідну фракцію. Розчини фільтрують через фільтри "синя стрічка", попередньо промиті дистильованою водою на скляній воронці. Потім вимірюють оптичну щільність розчинів на спектрофотометрі СФ-4 в циліндричних кюветах товщиною шару 20 мм при довжині хвилі 275 нм.

2.4 Методики визначення поверхнево-активних властивостей продуктів сульфометилювання фенолу

2.4.1 Методика визначення стабілізуючої здатності

Стабілізуючу здатність зразків оцінювали стійкістю дисперсної системи, стабілізованої даною ПАР, тобто максимальною поверхнею, яку може стабілізувати ПАР при даній концентрації твердої фази (наприклад, частинок барвника). Цей фактор визначається здатністю ПАР адсорбуватися та утримуватись на поверхні частинок барвника. Вивчення стабілізуючої здатності напрацьованих нами зразків продуктів

сульфометилювання фенолу проводили по методиці [114], сутність якої полягає у визначенні концентрації ПАР, яка необхідна для стабілізації 50% частинок Індиго в суспензії після окислення його лейкоз'єднання. Чим вища стабілізуюча здатність ПАР, тим менша його кількість необхідна для стабілізації 50% суспензії Індиго.

2.4.2 Методика визначення поверхневого натягу водних розчинів ПАР сталагмометричним методом

Визначали поверхневий натяг водних розчинів продуктів сульфометилювання фенолу концентрацією від 0,1 до 0,5% при температурі 20 °С в порівнянні з аніонним ПАР - Диспергатором НФ, за допомогою сталагмометра.

Сталагмометр є товстостінною капілярною трубкою з розширенням в середині, нижній кінець капіляра плоско відшліфований. Вище і нижче розширення нанесені дві мітки, що обмежують певний обсяг. Під час роботи сталагмометр поміщали в термостатну камеру, де підтримувалася температура 20 °С, закріплювали в штативі у вертикальному положенні. Досліджувану рідину наливали в стакан, який піднімали так, щоб кінець капіляра занурився в рідину. За допомогою груші набирали рідину вище верхньої мітки, уникаючи утворення бульбашок повітря, і затискачем перекривали гумову трубку, надіту на верхній кінець сталагмометра. Опускали склянку на стіл, відкривали обережно затиск, і рідина починала капати з капіляра. При збігу рівня рідини з верхньої міткою починають рахунок крапель, а з нижньою - закінчують. Опит повторювали декілька раз (3-4) і брали середнє число крапель (розбіжність між окремими вимірами має бути не більше 1-2 крапель). Величину поверхневого натягу (σ) визначали за формулою:

$$\sigma = 72,75 \cdot n_b / n, \quad (2.5)$$

де n_b - середнє число крапель води що витекла зі сталагмометра;

n - середнє число крапель випробуваного розчину який витікає зі сталагмометра;

72,75 - динамічний поверхневий натяг води при температурі 20 °С.

2.4.3 Визначення ККМ водних розчинів сталагмометричним методом

Визначення ККМ отриманих продуктів сульфометилювання фенолу за цим методом ґрунтується на знаходженні точки зламу експериментальної ізотерми поверхневого натягу водного розчину ПАР. Будували графік залежності $\sigma = f(LgC)$. Крапку зламу знаходили по перетинанню прямих, проведених через лінійні ділянки кривої.

2.4.4 Визначення диспергуючої здатності продуктів сульфометилювання фенолу

Для контролю зміни розміру частинок барвника та оцінки ефективності диспергатора (його диспергуючої здатності) використані мікроскопічний та седиментаційний методи дисперсійного аналізу.

2.4.4.1 Приготування водних дисперсій барвника

Диспергування барвника проводили в лабораторному бісерному млині РТ-2 з частотою обертання ротора 3000 об/хв., ємністю стакану для подрібнення 20-100 см³. В якості мелючого тіла використовували скляний бісер розміром 0,8-1,0 мм у співвідношенні 1:1 до суспензії (по масі) при концентрації твердої фази 10% протягом 8 годин. Диспергували при оптимальній концентрації диспергатора, тобто 20 ваг.% від барвника. Контролювали зміну розміру частинок барвника мікроскопічним способом. Кінець диспергування визначали по досягненню розміру основної маси

частинок барвника $\eta = 1-2$ мкм, що відповідає основним вимогам до випускних форм барвників. Через кожні 30 хвилин диспергування відбирали проби суспензій для проведення дисперсійного аналізу седиментаційним методом.

2.4.4.2 Дисперсійний аналіз водних дисперсій барвника мікроскопічним методом

Розміри частинок вимірювали переглядом водної суспензії барвника під мікроскопом при 600х збільшенні за допомогою окулярного мікрометра, що представляє собою скляну шкалу або сітку з розподілами, вставлену в окуляр. Оцінку дисперсного складу суспензії барвника робили за такими градаціями: основна маса частинок; частинки, що зустрічаються в полі зору (поодинокі, більші кристали); окремі агрегати і агломерати [115].

2.4.4.3 Седиментаційний метод

Для отримання седиментаційних кривих в ротор центрифуги седіментографа СВ-3 завантажували 450 см³ дистильованої води, закривали кришкою і встановлювали його в термостат на вал приводу. Після виходу термостата на задану температуру через отвір в кришці термостата заливали попередньо приготовану 2%-ву суспензію барвника в кількості 50 см³, ретельно перемішували її перед цим. Одночасно з додаванням водної суспензії барвника включали діаграму. Суспензію барвника центрифугували при $n = 7000$ хв⁻¹ до виходу кривої накопичення осаду на постійні значення. За записаною на діаграмі седиментаційною кривою і вихідними даними (швидкості обертання ротора, швидкості руху діаграми, в'язкості дисперсійного середовища, щільності дисперсного барвника і дисперсійного середовища) за

методикою [116,117] розраховували найімовірніший радіус частинок. Будували криві розподілу частинок диспергованого барвника та оцінювали швидкість перетворень.

2.4.5 Визначення піноутворюючої здатності продуктів сульфометильвання фенолу

Для визначення піноутворюючої здатності 500 мл водного розчину випробуваної речовини (продукту сульфометильвання фенолу) поміщали в мірний циліндр місткістю 1000 мл і діаметром 60 мм. У циліндр 20 разів протягом 20 сек. опускали прикріплений до стрижня перфорований диск діаметром 55 мм і товщиною 5 мм, що містить 40 отворів діаметром 4,5 мм. Обсяг миттєво утвореної піни характеризує піноутворюючу здатність. Потім виміряли обсяг піни через 5, 10, 15 хвилин, отримуючи таким чином характеристику стійкості піни. Стійкість піни (Y , %), виражали кратністю піни: відношенням обсягу піни за вимірюваний проміжок часу (H_t) до обсягу піни зразу після збивання (H_0) за формулою:

$$Y = H_t / (H_0) \quad (2.6)$$

2.4.6 Визначення впливу продуктів сульфометилування фенолу на реологічні властивості суспензій барвників

Реологічні константи суспензій барвника визначали за допомогою ротаційного віскозиметра «Реотест-2» (НДР) з діапазоном зміни швидкостей деформації $0,1-1,3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Вимірювали механічні сили (напруга зсуву), дією яких в'язкі середовища приведені в рух. За виміряними значеннями напруги і швидкості зсуву визначали в'язкість дисперсії [118, 119].

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Некаталітичне сульфометилювання фенолу у водному середовищі

Як зазначалося раніше, основна маса літератури про реакції конденсації фенолу з формальдегідом пов'язана з отриманням водонерозчинних фенолоформальдегідних смол та матеріалів на їх основі (розділ.1). Інформація про отримання водорозчинних продуктів конденсації фенолу з формальдегідом носить інформативний характер. З літературних джерел відомо, що розчинність у воді відповідним продуктам надає введення в їх молекулу сульфогруп. В основному реакції сульфування проводять з використанням сірчаної кислоти. В цьому випадку реакція проходить в агресивному середовищі, а продукти конденсації фенолу і формальдегіду потребують подальшої нейтралізації лугом. В процесі реакції нейтралізації утворюються стічні води, що містять сульфати.

Запропоновано проводити реакцію сульфування з використанням менш агресивних сульфуючих агентів, наприклад сульфіту натрію, гідросульфіту, бісульфіту, та інші. В цьому випадку отримують водорозчинні продукти конденсації, які рекомендують використовувати в якості добавок до бетонних сумішей, дубителів шкіри. Відомо, що ці речовини отримують в лужному середовищі при різному співвідношенні реагентів та в інтервалі температур від 60 до 135 °C [66, 68]. Більш детальне вивчення технології отримання водорозчинних продуктів конденсації фенолу з формальдегідом, а також дослідження якості одержаних продуктів реакцій, відсутнє.

Дана глава присвячена вивченню можливості отримання водорозчинних продуктів конденсації фенолу з формальдегідом з властивостями поверхнево-активних речовин (ПАР), які можуть одночасно проявляти властивості диспергаторів та стабілізаторів водних дисперсних систем. Ступінь поліконденсації речовин з указаними вище властивостями лімітується

розміром молекул отримуваних ПАР. Дуже великі молекули не зможуть дифундувати в структуру твердих часток при їх диспергуванні (подрібненні).

Наше завдання отримати ПАР з таким полімерним складом, щоб вони могли адсорбуватися на міжфазних поверхнях, полегшувати деформацію та руйнування агрегатів твердих частин під час диспергування, і одночасно стабілізували систему, тобто запобігали мимовільним протіканням структурових змін в дисперсних системах (ефект Ребіндера [120]).

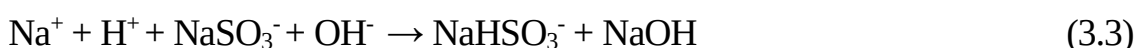
3.1.1 Вибір оптимальних технологічних умов сульфометилювання фенолу

Відомо, що поверхнево-активні речовини, які можуть одночасно проявляти властивості диспергаторів і стабілізаторів водних дисперсних систем, повинні мати вузький молекулярно - масовий розподіл і низький залишковий вміст фенолу [53].

Отримати ПАР, що відповідають одночасно цим двом вимогам - важко, тому що проведення реакції протягом тривалого часу (для максимального спрацювання фенолу) незмінно призводить до отримання ПАР з високою молекулярною масою і широким молекулярно-масовим розподілом.

Пошук оптимальних умов отримання ПАР з потрібними властивостями є важливим науково-практичним завданням.

В даній роботі вивчали можливість отримання ПАР методом сульфометилювання фенолу у водному середовищі. В якості сульфуючого агента було обрано сульфід натрію. Синтез проходив в лужному середовищі за рахунок їдкого натру, який утворюється при частковому гідролізі сульфіту натрію при розчиненні його в воді:



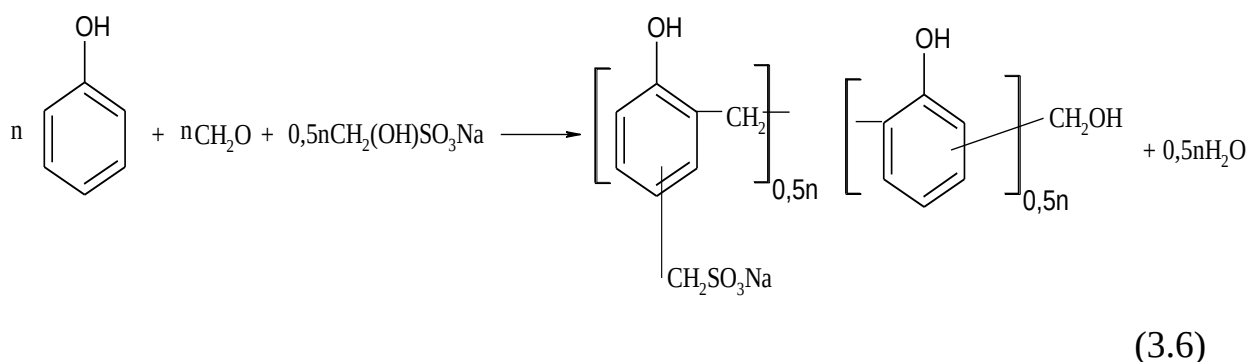
Продукти взаємодії формальдегіду з гідросульфідом натрію мають структуру оксіметансульфонату:



В загальному виді рівняння має вид:



Схематично рівняння реакції конденсації та сульфометилування фенолу можна записати наступним чином:



В склад найбільш поширених ПАР, які використовують в якості диспергаторів, входять як низькомолекулярні так і високомолекулярні речовини. Наприклад, Диспергатор НФ представляє собою суміш продуктів конденсації, в яку входять низькомолекулярна фракція (НМФ), яка містить 2-4 нафталінових ядра, високомолекулярна фракція (ВМФ), яка містить 5-9-ядерні сполуки, та непрореагувавший нафталін-2-сульфоокислий натр у певних співвідношеннях [122].

З метою вивчення впливу різних факторів на динаміку перетворень реагентів проводили сульфометилування фенолу при різних температурах та при різному мольному співвідношенні фенол(Ф): формальдегід (ФА): сульфід натрію: вода в межах 1: (1,1-1,5) : (0,2-1) : (17-19) [123].

Для отримання продуктів сульфометилування фенолу з широким полімерним складом спочатку завантажені реагенти витримували протягом 2 годин при температурі 60 °С для отримання мономерів, потім поступово піднімали температуру та проводили конденсацію в більш жорстких умовах при температурах від 90 °С до 150 °С протягом 2 годин.

Таблиця 3.1

Умови проведення сульфометилування фенолу

№ досліджу	Фенол, моль	ФА, моль	Сульфит натрію, моль	Вода, моль	Температура, °C
1	1,0	1,4	0,3	17	90
2	1,0	1,4	0,45	17	
3	1,0	1,4	0,3	17	100
4	1,0	1,4	0,45	17	
5	1,0	1,4	0,3	17	110
6	1,0	1,4	0,45	17	
7	1,0	1,5	0,2	19	120
8	1,0	1,4	1	19	
9	1,0	1,25	0,4	19	130
10	1,0	1,3	0,3	19	
11	1,0	1,47	0,45	17	
12	1,0	1,5	0,2	18	140
13	1,0	1,25	0,4	19	
14	1,0	1,25	0,4	19	150
15	1,0	1,1	0,4	19	
16	1,0	1,25	0,5	19	
17	1,0	1,3	0,5	19	
18	1,0	1,3	0,6	19	
19	1,0	1,4	0,4	19	
20	1,0	1,4	0,5	17	
21	1,0	1,5	0,5	17	
22	1,0	1,5	0,7	19	
23	1,0	1,5	0,3	18	

Отримані продукти реакцій охолоджували при розмішуванні до кімнатної температури та вивантажували.

Критерієм оцінки реакцій було обрано:

- 1) швидкість зменшення фенолу в реакційній масі;
- 2) динаміку утворення полімерних речовин (низькомолекулярної фракції) та високомолекулярної фракції;
- 3) поверхнево-активні властивості продуктів реакцій.

Після конденсації отриманих продуктів протягом двох годин при температурах 90-150 °С отримано продукти різної консистенції, різного складу та з різними властивостями (табл. 3.2).

Вміст вільного фенолу та кількість фенолоспиртів, що не вступили в реакцію сульфометилювання визначали методом хроматографічного аналізу.

Склад активної речовини визначали, як суміш мономерів, низькомолекулярної фракції та високомолекулярної фракції згідно з методикою. Вміст сухої речовини та кількість сульфатів визначали за методиками, наведеними в розділах 2.3.

Таблиця 3.2

Склад продуктів сульфометилювання фенолу та їх властивості

№ досліджу	Тем-пература °С	Масова доля, %					ВМФ/НМФ	Стаб. здатність, 10 ⁻³ г/дм ³	Зовнішній вигляд
		Фенол	Момери	НМФ	ВМФ	Сульфати			
1	90	15	77,6	14	8,4	0,3	0,6	15,3	рідина
2	90	14	74,5	14,1	11,3	1,2	0,8	14,0	рідина
3	100	11,5	70,93	15,3	13,77	0,3	0,9	13,0	рідина
4	100	10	67,2	15,6	17,16	0,8	1,1	12,4	рідина
5	110	9	34,8	16,3	48,9	1,2	3,0	10,2	рідина
6	110	9,4	32,35	16,5	51,15	1,2	3,1	10,2	рідина
7	120	-	-	-	-	-		-	Тв.реч.
8	120	9	17,19	16,9	65,91	3,5	3,9	10,0	рідина
9	130	9	8,9	17,1	74	3,5	4,3	9,8	рідина
10	130	8	9	17	74	0,5	4,3	9,6	рідина
11	130	5	9,1	14,9	76	1,2	5,10	9,7	рідина
12	140	-	-	-	-	-		-	Тв. реч
13	140	10	9	13	78	3,5	6,0	10,1	рідина

14	150	7	8,7	9,3	82	3,5	8,8	12,0	Густа маса
15	150	8	9,3	11,7	79	3,7	6,75	10,5	Густа маса
16	150	6	8,6	8,4	83	3,6	9,9	13,7	Густа маса
17	150	9	5,7	9,3	85	2,5	9,13	12,4	Густа маса
18	150	5	7,6	8,4	84	3,5	10,0	14,0	Густа маса
19	150	5	5,9	8,1	86	0,5	10,6	14,2	Густа маса
20	150	7	3,4	8,6	88	1,5	10,23	15,3	Густа маса
21	150	6	2,5	7,5	90	0,2	12,0	16,5	Густа маса
22	150	5	5,9	8,1	86	2,5	10,5	14,4	Густа маса
23	150	-	-	-	-	-		-	Тв.реч.

Як видно з табл.3.2 при вибраному співвідношенні реагентів активне перетворення мономерів в полімерні речовини починається тільки при 110-120 °С. Спостерігається значне зменшення кількості вільного фенолу (до 9-15%). Далі, при підвищенні температури реакцій, спостерігається поступове зменшення кількості фенолу (до 5%) та кількості утворених мономерів.

При температурах 140-150 °С відбувається різке збільшення ВМФ, при цьому кількість утворення мономерів та НМФ зменшується. Це призводить до утворення речовин густої консистенції. А недолік сульфиту натрію при надлишку формальдегіду (1,5 моль) сприяє, на наш погляд, полімеризації реакційної маси та отриманню твердих полімерних продуктів, не розчинних у воді (зразки 7, 12, 23).

В дослідах № 1-4 при температурі 90-100 °С отримані рідини темно-коричневого кольору з масовою часткою сухих речовин 20-24%. Це суміш мономерів, невеликої кількості (14-15,6%) низькомолекулярних речовин (НМФ) та високомолекулярних речовин (ВМФ) в кількості від 8,4 до

17,6%. Наявність великої кількості фенолу в зразках № 1,2 (90 °С) та такий полімерний склад продуктів реакції свідчить, на наш погляд, про недолік часу або температури для проведення реакції конденсації.

Таблиця 3.3

Зміна складу продуктів сульфометилування фенолу, отриманих в серіях дослідів при різних температурах на стадії конденсації

Темпера- тура, °С	Масова доля, %				Фракція 3 / Фракція 2	Стаб. здатність, 10^{-3} г/дм ³
	Фенол	Фракція 1	Фракція2	Фракція 3		
90	14,50	76,05	14,05	9,85	0,70	14,65
100	10,75	69,07	15,45	15,47	1,00	12,70
110	9,20	33,58	16,40	50,03	3,05	10,20
120	9,00	17,19	16,90	65,91	3,90	10,00
130	7,33	9,00	16,33	74,67	4,57	9,70
140	9,00	10,00	13,00	78,00	6,0	10,10
150	6,44	6,40	8,82	84,78	9,77	13,67

На рисунку 3.1 наведено склад продуктів сульфометилування фенолу, отриманих при різних температурах стадії конденсації:

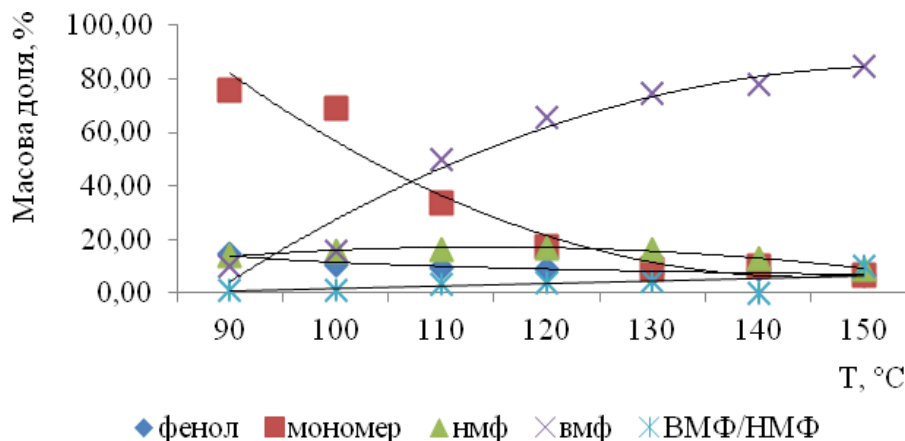


Рис.3.1- Склад продуктів сульфо-метилування фенолу, отриманих при різних температурах

Як слід з рисунку 3.1 активне утворення полімерних речовин починається при збільшенні температури. При підвищенні температури спостерігається різке збільшення фракції 3 (ВМФ). При цьому кількість утворення фракції 1 (мономери) та фракції 2 (НМФ) зменшується. Це говорить про те, що вони йдуть на утворення фракції 3 (ВМФ).

Спостерігається значне зменшення кількості вільного фенолу при підвищенні температури реакцій.

3.1.2 Вивчення властивостей отриманих продуктів сульфометилювання фенолу

3.1.2.1 Стабілізуюча здатність

Для визначення оптимального співвідношення сировини, що завантажується, спочатку проводили визначення продукту з високою стабілізуючою здатністю і потім, вивчали його склад та властивості.

Стабілізуючу здатність зразків (табл. 3.2) оцінювали стійкістю дисперсної системи, стабілізованої даною ПАР, тобто максимальною поверхнею, яку може стабілізувати ПАР при даній концентрації твердої фази (наприклад, частинок барвника). Цей фактор визначається здатністю ПАР адсорбуватися та утримуватись на поверхні частинок барвника. Вивчення стабілізуючої здатності напрацьованих нами зразків продуктів сульфометилювання фенолу проводили по методиці, сутність якої полягає у визначенні концентрації ПАР, яка необхідна для стабілізації 50% частинок барвника (індиго) в суспензії після окислення його лейкоз'єднання. Чим вища стабілізуюча здатність ПАР, тим менша його кількість необхідна для стабілізації 50% суспензії.

На рисунку 3.2 показана стабілізуюча здатність (А) продуктів сульфометилювання фенолу, отриманих при різних умовах (табл. 3.2).

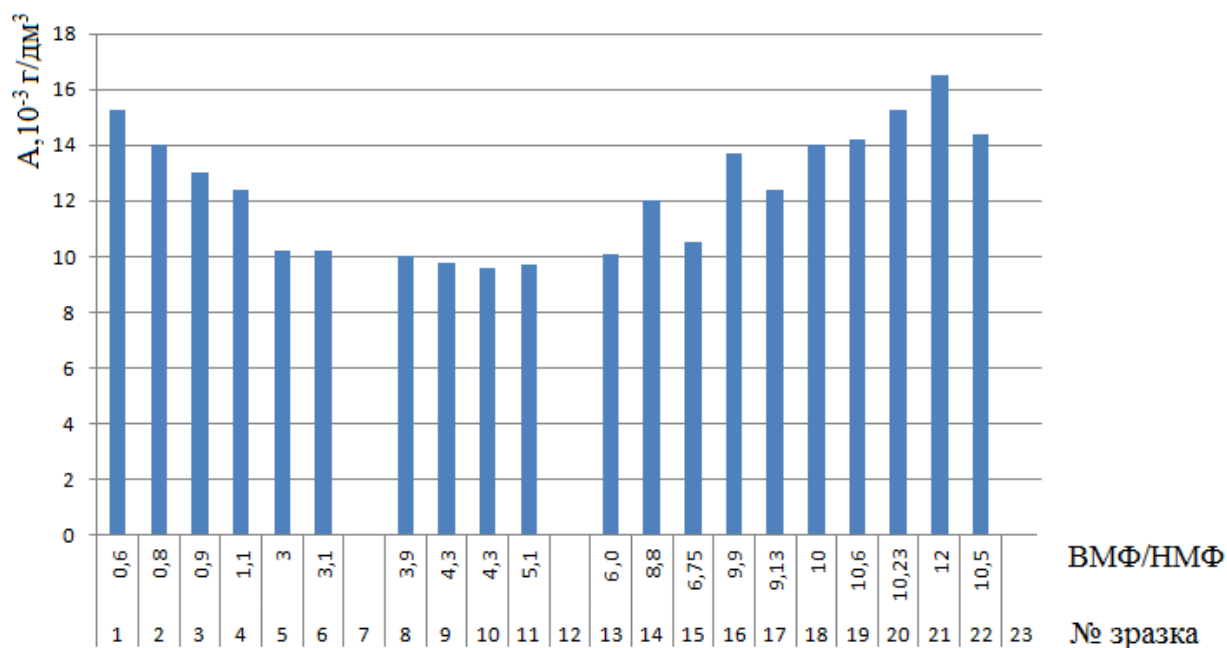


Рис. 3.2 - Стабілізуюча здатність (A) продуктів сульфометилування фенолу при різних умовах

Як слід з рисунку 3.2, між стабілізуючою здатністю та зміною полімерного складу отриманих продуктів реакцій спостерігається певна закономірність. Найкращою стабілізуючою здатністю (найменше значення $A = 9,6-9,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$) володіють продукти конденсації зразків № 9,10,11, отримані при температурі 130 °С. Зразки №1-4, отримані при температурі 90-100 °С, які складаються в основному з мономерів, мають гіршу стабілізуючу здатність ($A = 12,4-15,3 \text{ г/дм}^3$). Також спостерігається погіршення стабілізуючої здатності продуктів сульфометилування при температурі вище 130 °С, по мірі накопичення в їхньому складі значних кількостей високомолекулярних речовин (більше 80%). Таким чином встановлено, що стабілізуюча здатність продуктів сульфометилування фенолу залежить від їх полімерного складу.

3.1.2.2 Вивчення впливу полімерного складу продуктів сульфометилування фенолу на стабілізуючу здатність.

З метою вивчення впливу полімерного складу продуктів сульфометилювання фенолу на їх стабілізуючу здатність були напрацьовані зразки продуктів сульфометилювання в однакових умовах (температура сульфометилювання 130 °С, мольне співвідношення фенол : формальдегід : сульфід натрію: вода, яке становить 1: 0,45: 0,4 : 18). які відрізняються тривалістю процесу сульфометилювання фенолу від 10 до 120 хвилин (з інтервалом 10 хв.).

Отримані зразки сушили до постійної ваги і вивчали їх полімерний склад та властивості.

Таблиця 3.4

Вплив полімерного складу продуктів сульфометилювання фенолу на стабілізуючу здатність

Тривалість сульфометилювання, хв	Масова доля, %			ВМФ /НМФ	Стабілізуюча здатність, 10^{-3} г/дм ³
	НМФ	ВМФ	Мономери		
10	22,0	23,5	54,5	1,06	9,6
20	26,5	33,0	40,5	1,24	8,2
30	30,3	40,0	29,7	1,32	7,4
40	31,2	44,6	24,2	1,42	6,7
50	29,6	44,4	15,8	1,5	6,7
60	30,0	55,8	14,2	1,86	7,2
70	22,6	63,0	14,4	2,78	7,4
80	20,0	68,9	11,1	3,44	8,1
90	17,5	70,0	12,5	4,0	8,3
100	16,2	72,0	11,8	4,4	8,9
110	15,3	73,6	11,1	4,8	9,0
120	14,9	76,0	9,1	5,1	9,7

При вивченні зміни полімерного складу протягом 120 хв, було встановлено, що по мірі зменшення вмісту мономерів в реакційній масі, проходить накопичення високомолекулярної фракції, в той час як вміст низькомолекулярної фракції спочатку збільшується, а потім, після досягнення найвищого значення (через 40 хвилин), починає зменшуватись

(рис. 3.2). Таким чином можна зробити висновок, що накопичення низькомолекулярної фракції в даних умовах проходить протягом 40 хвилин. При подальшому синтезі низькомолекулярна фракція спрямовується на утворення високомолекулярних речовин.

На рисунку 3.3 приведена динаміка утворення мономерів (фракція 1), НМФ (фракція 2) та ВМФ (фракція 3) протягом 120 хвилин (табл. 3.4).

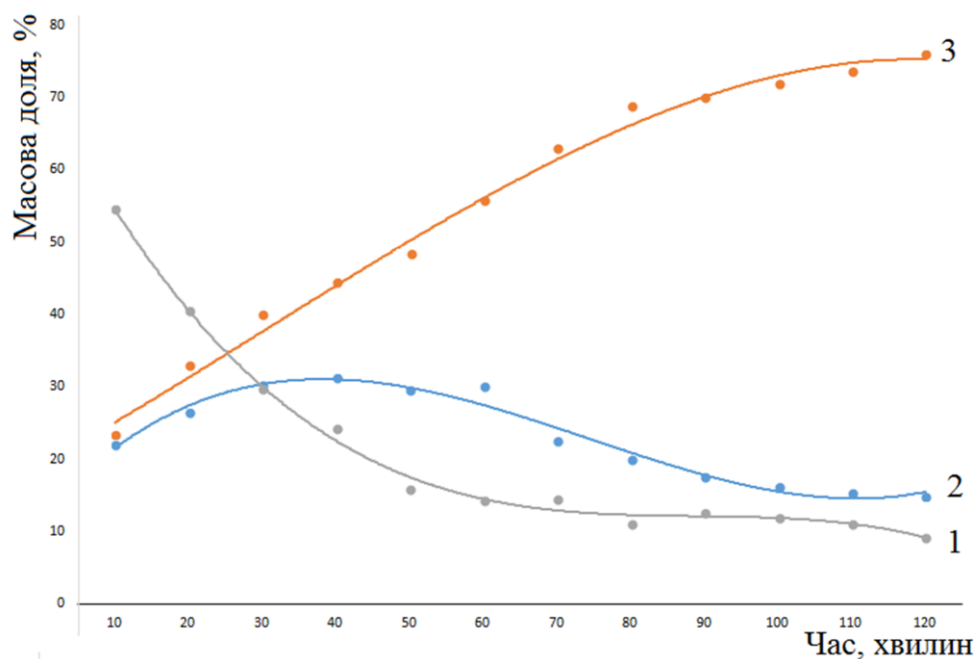


Рисунок 3.3 – Динаміка утворення фракцій при температурі реакції конденсації 130 °C протягом часу

При вивченні стабілізуючої здатності в залежності від вмісту низькомолекулярної (НМФ), високомолекулярної фракції (ВМФ) та мономерів в отриманих зразках було встановлено, що:

- зміна стабілізуючої здатності зразків від вмісту у їх складі низькомолекулярної фракції, має прямолінійну залежність (рис. 3.3);

- мономери самі по собі майже не володіють стабілізуючою здатністю, але находячись у складі з іншими компонентами, зі збільшенням їх вмісту в зразках, покращується значення стабілізуючої здатності. Це відбувається до певного значення вмісту мономерів, після збільшення

якого стабілізуюча здатність погіршується. Це можна пояснити впливом вмісту мономерів на вміст НМФ (рис. 3.4), яка безпосередньо впливає на стабілізуючу здатність;

- залежність стабілізуючої здатності від вмісту високомолекулярної фракції (ВМФ) подібна до залежності стабілізуючої здатності від вмісту мономерів (рис. 3.4). Це також пояснюється залежністю вмісту ВМФ та НМФ (рис. 3.3).

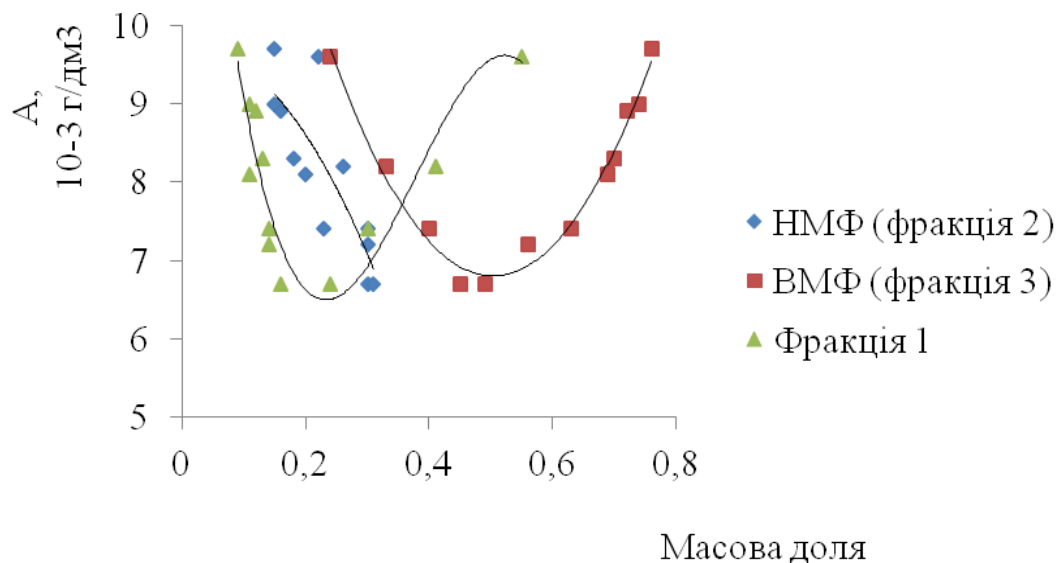


Рис. 3.4 Залежність стабілізуючої здатності (A) від зміни вмісту низькомолекулярної фракції (1), високомолекулярної фракції (2) та мономерів (3), при їх одночасному знаходженні в отриманих зразках.

На рис 3.5 показана залежність стабілізуючої здатності (A) отриманих продуктів від співвідношення ВМФ/НМФ.

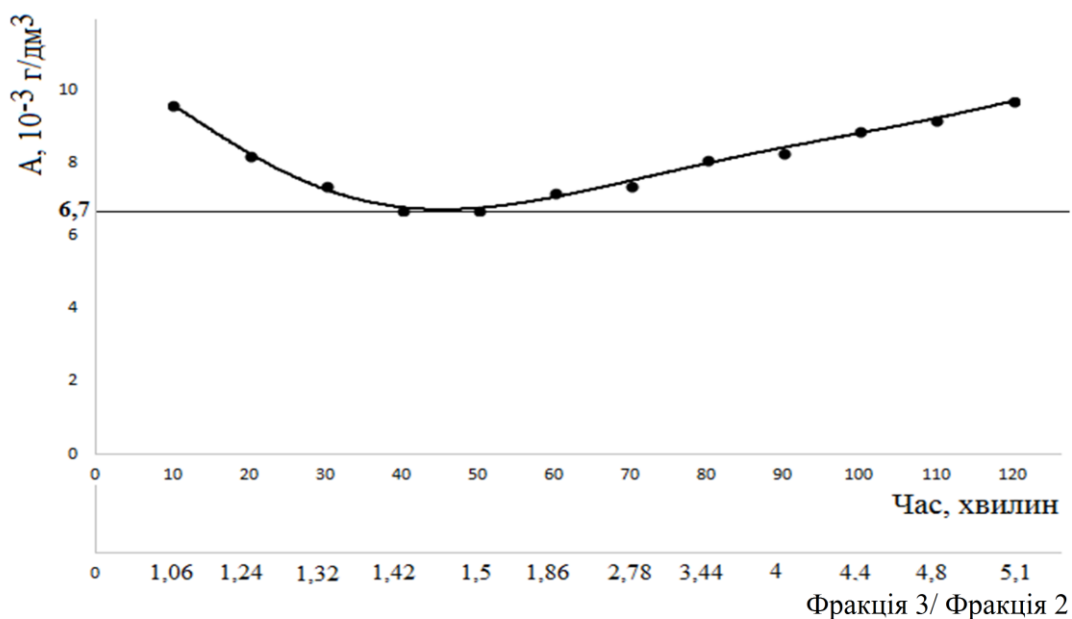


Рис. 3.5 – Залежність стабілізуючої здатності продукту сульфометилювання фенолу від співвідношення полімерних фракцій.

Встановлено, що стабілізуюча здатність отриманих зразків, стає кращою протягом збільшення часу синтезу при температурі 130 °С та досягає оптимального значення ($A=6,7 \cdot 10^{-3}$ г/дм³) через 40 хвилин сульфометилювання. Співвідношення ВМФ/НМФ через 40 хвилин дорівнює 1,42-1,5. При подальшій конденсації протягом більше 60 хвилин, співвідношення полімерних фракцій зростає, а стабілізуюча здатність знижується (табл.3.4, рис.3.5).

Таким чином, величина ВМФ/НМФ, що дорівнює 1,42-1,5, є однією з основних характеристик готового продукту.

3.1.2.3 Визначення ККМ

Одним з важливих показників поверхневої активності, є значення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). Величини ККМ характеризує поверхневу активність отриманих зразків, стабілізуючу здатність і таким чином може бути основним показником для вибору галузі застосування отриманих ПАР.

Величина ККМ зразків, отриманих в процесі синтезу при 130 °С, протягом часу сульфометилування знижується і досягає мінімального значення 2,1 г/л після 50 хвилин синтезу. При подальшій реакції сульфометилування значення ККМ збільшується. Таким чином значення ККМ також залежить від полімерного складу отриманих зразків, а саме від вмісту НМФ та ВМФ, що змінюється протягом часу сульфометилування фенолу (табл. 3.5, рис. 3.6).

Таблиця 3.5

Зміна значення ККМ протягом часу сульфометилування фенолу

Час, хвилин	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
ККМ, г/л	4,9	4,1	2,8	2,2	2,1	2,4	2,6	2,9	3,3	4,2	5,6	6,2

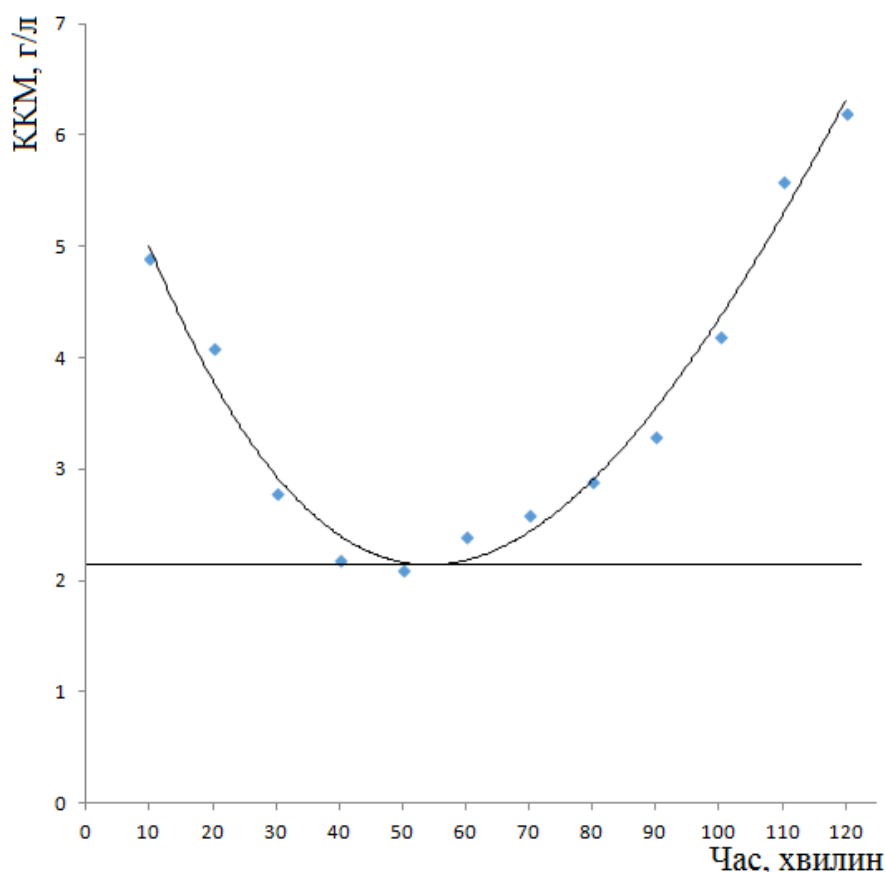


Рис. 3.6. Зміна значення ККМ протягом часу сульфометилування фенолу (оптимальне значення ККМ=2,1 г/л).

3.1.2.4 Визначення поверхневої активності

Відомо, що при адсорбції речовин на межі поділу фаз, поверхневий натяг може зменшуватися, підвищуватися або залишатися незмінним. Речовини, які при адсорбції на межі поділу знижують її поверхневий натяг, відносять до поверхнево-активних. Для оцінки властивостей одержаних продуктів сульфометилування фенолу вивчали їх поверхневу активність, тобто здатність речовини змінювати поверхневий натяг.

З отриманих продуктів сульфометилування вибрали зразок №10 (табл. 3.4), як такий, що має кращі стабілізуючі властивості. Визначали поверхневий натяг його водних розчинів концентрацією від 0,1 до 0,5% при температурі 30 °С в порівнянні з аніонними ПАВ Диспергатором НФ та аніоном ПАВ: лаурилсульфатом натрію.

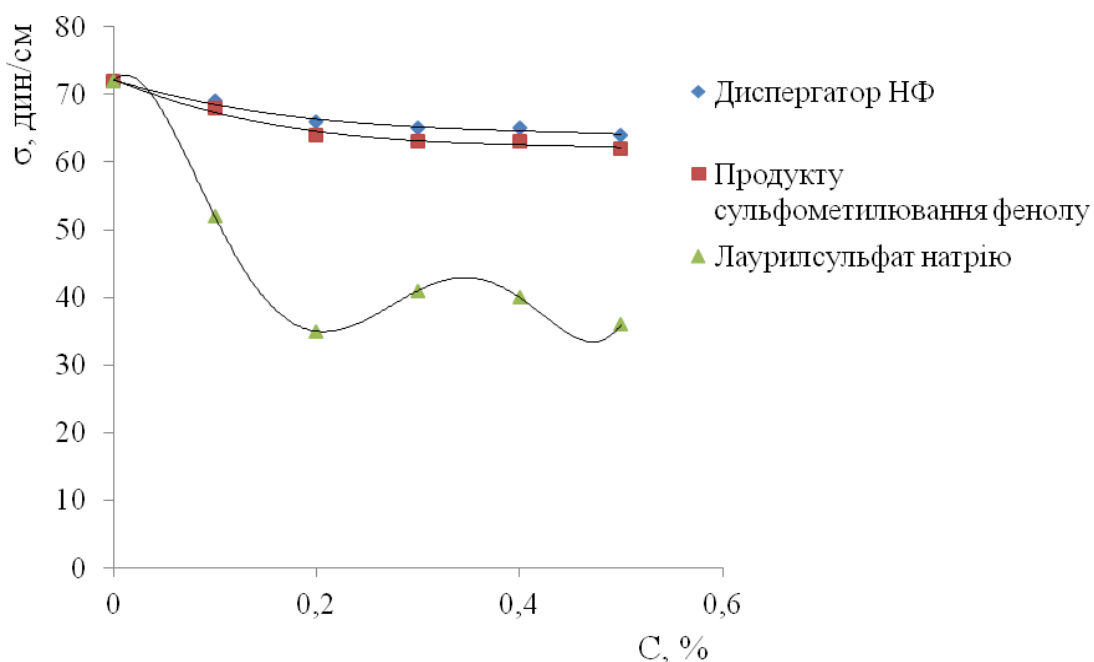


Рис. 3.7 - Залежність поверхневого натягу (σ , дин/см) від концентрації водних розчинів ($c=0,1-0,5$ %) для продукту сульфометилування фенолу, Диспергатору НФ та лаурилсульфату натрію.

На рисунку 3.7 видно, що ізотерми поверхневого натягу випробуваних речовин відрізняються не тільки числовими значеннями, а й характером графіків.

Наявність перегину на кривій залежності поверхневого натягу від концентрації свідчить, що лаурилсульфат натрію утворює міцели при малих концентраціях (0,2%) і таким чином є істинною ПАВ. Різке зменшення поверхневого натягу при збільшенні концентрації розчину говорить про те, що лаурилсульфат натрію має високу поверхневу активність. Досліджувальна низькомолекулярна аніон-активна речовина в водних розчинах утворює стійку піну, використовується в промисловості, здебільшого, для приготування миючих засобів.

Ізотерма поверхневого натягу Диспергатора НФ показує повільне зменшення поверхневого натягу при збільшенні концентрації розчинів, що характерно для високомолекулярних сполук. Диспергатор НФ не сильно зменшує поверхневий натяг розчину ($\sigma_{\text{днф}} \sim 65$ дин/см при $c = 0,5\%$) у порівнянні з поверхневим натягом води (поверхневий натяг води при 20°C $\sigma = 72,8$ дин/см). Така залежність характерна для речовин з невисокою поверхневою активністю, що мають невисоку піноутворюючу здатність. Ця якість дуже важлива для диспергаторів твердих речовин (пігментів, барвників). Наприклад відомі диспергатори марок: Сетамол, Іргазол мають поверхневий натяг 3%-го водного розчину в межах 70 дин/см [122, 124].

Характер зниження поверхневого натягу у синтезованого нами продукту сульфометилювання фенолу (зразок №10, табл. 3.2) аналогічний ізотермі поверхневого натягу Диспергатора НФ. Це підтверджує його належність до поверхнево-активних речовин.

3.1.2.5 Вплив ступеню сульфування продуктів сульфометилювання фенолу на їх стабілізуючу здатність

Було вивчено вплив ступеню сульфування в продуктах сульфометилування фенолу, на стабілізуючу здатність отриманих зразків та на їх поверхнево активні властивості.

Синтез проводили при 130 °С, змінюючи кількість сульфіту натрію по відношенню до фенолу від 0,5 до 2 моль.

Встановлено, що зі збільшенням кількості сульфогруп погіршується стабілізуюча здатність отриманих зразків. Також вони не утворюють у водному розчині міцели, тобто неможливо визначити значення ККМ.

Таблиця 3.6

Вплив ступеню сульфування в продуктах сульфометилування фенолу на їх поверхнево активні властивості

Кількість Na_2SO_3 на 1 моль фенолу, моль	ККМ, г/дм ³	Стабілізуюча здатність, 10 ⁻³ г/дм ³
0,5	2,1	6,7
1,0	4,5	10,5
1,5	9,0	25,0
2,0	-	більш 45,0

Це можна пояснити тим, що збільшення кількості сульфогруп у продуктах сульфометилування фенолу, призводить до збільшення гідрофільності отриманих продуктів. Вони легко десорбуються з поверхні твердих часток, і сприяють утворенню їх агломерації, внаслідок чого погіршується стабілізуюча здатність.

3.1.3 Висновок до розділу 3.1

Таким чином, продукти сульфометилування фенолу (зразки №9,10,11, табл. 3.2), отримані сульфометилуванням фенолу в водному середовищі при температурі 130 °С та мольному співвідношенні фенол(Ф): формальдегід (ФА): сульфід натрію: вода, яке становить 1: (1,25-1,47): 0,4 :

(16-20), проявляють поверхнево-активні властивості. Це підтверджується характером зміни поверхневого натягу в залежності від зміни концентрації їх водних розчинів. Залежність поверхневого натягу (σ , дин/см) для отриманого при 130 °С продукту сульфометилування фенолу аналогічна ізотермі поверхневого натягу Диспергатора НФ.

Визначено оптимальне співвідношення високомолекулярної та низькомолекулярної фракцій в складі продукту сульфометилування фенолу (при 130 °С), а саме, ВМФ/НМФ = 1,42-1,5, при якому він проявляє найкращу стабілізуючу здатність ($A = 6,7-7,4 \cdot 10^{-3}$ г/дм³). Встановлено, що співвідношення ВМФ/НМФ є однією з основних характеристик готового продукту.

Встановлено, що зі збільшенням кількості сульфогруп погіршується стабілізуюча здатність отриманих зразків, вони не утворюють у водному розчині міцели, та неможливо визначити значення ККМ. Прийнято оптимальне співвідношення фенол:сульфіт натрію 1:0,5.

На основі отриманих результатів були напрацьовані опитні партії зразка (Диспергатор СМФ-130) на діючому підприємстві ВАТ «Торговий Дім «Укаїнські смоли»» (м. Рубіжне) (Додаток А).

Встановлено, що отримана методом сульфометилування фенолу водорозчинна СПАР є малотоксичною і відноситься до III класу небезпеки [125].

Недоліком цієї технології є необхідність проведення реакції сульфометилування при температурі 130 °С. Для проведення синтезу при високих температурах та під тиском необхідне спеціальне обладнання (автоклав), що утворює складність поточного контролю реакції, додаткові витрати води на охолодження автоклаву, тощо.

Склад продуктів сульфометилування фенолу (зразки №1-4, табл.3.2) отриманих при температурі 90-100 °С протягом 120 хвилин показав повільну динаміку перетворень реагентів, це можна пояснити на наш погляд, недостатнім температурним та часовим режимом.

Вивчення реакції сульфометилювання фенолу розглянутим методом при температурах 90-100 °С, становить інтерес, з точки зору вивчення методів прискорення процесу отримання ПАР при низьких температурах.

Відомо, що більш потужним і менш ризикованим засобом прискорення реакції, ніж підвищення температури, часто виявляється каталіз [82]. Введення в реакційне середовище речовин, наприклад ПАР, здатних утворювати міцели, орієнтувати молекули реагентів один до одного таким чином, що збільшується поверхня їх контакту. При цьому утворюється стійкий розчин органічної речовини в розчиннику, в якому ця речовина без присутності ПАР не розчиняється, або мало розчиняється. Це призводить до збільшення швидкості реакцій.

Тому доцільним є продовжити запропонований напрямок досліджень з метою вдосконалення технології синтезу аніонної багатофункціональної ПАР. Зразки з оптимальними поверхнево-активними властивостями, отриманні сульфометилюванням фенолу при температурі 130 °С, були прийняті в якості зразка-порівняння для подальших досліджень.

3.2 Каталітичне сульфометилування фенолу у водному середовищі

В умовах дослідів № 1-4 (табл. 3.1, п. 3.1) при температурі 90-100 °C протягом 120 хв. отримані продукти сульфометилування фенолу, які представляють суміш мономерів, низькомолекулярних речовин (НМФ) в кількості (14-15,6 %) та високомолекулярних речовин (ВМФ) в кількості від 8,4 до 17,6 %. Наявність до 15 % вільного фенолу (сульфометилування при 90 °C) в зразках № 1,2 (табл. 3.2) та такий полімерний склад продуктів реакції свідчить, на наш погляд, про повільну динаміку перетворень реагентів, що залежить від температурного та часового режиму. Це підтверджується отриманням ПАР з оптимальним полімерним складом та відповідними стабілізаційними властивостями в аналогічних умовах при температурі 130 °C (досліди 9-11, табл. 3.2, п. 3.1).

Відомо, що більш потужним і менш ризикованим засобом прискорення реакції, ніж підвищення температури, часто виявляється каталіз. Введення в реакційне середовище речовин (наприклад, ПАР), здатних утворювати міцели, орієнтувати молекули реагентів один до одного таким чином, що збільшується поверхня їх контакту. При цьому утворюється стійкий розчин органічної речовини в розчиннику, в якому ця речовина без присутності ПАР не розчиняється, або мало розчиняється (явище солубілізації). Це призводить до збільшення швидкості реакцій [126]. Солубілізація тісно пов'язана з міцелоутворенням, тому що розчинність органічної речовини збільшується тільки при концентрації ПАР вище значення ККМ, причому, зростання розчинності органічної речовини вище ККМ прямо пропорційне концентрації ПАР [127].

Для вивчення впливу каталізаторів на процес сульфометилування фенолу у водному середовищі були використані неіоногенна ПАР - емульгатор оксіетильований ізононілфенол (торгової марки «Неонол АФ-9-

12») та катіонактивна ПАР - четвертинна амонієва сіль Цетилтриметиламмонія бромід (ЦТМАБ)

Таблиця 3.7

Значення ККМ при 25 °С у водному розчині використаних поверхнево-активних речовин

Найменування ПАР	ККМ, при 25 °С, моль/л
ЦТМАБ	$9,2 \times 10^{-4}$ моль/л
Неонол АФ-9-12	$1,24 \times 10^{-4}$ моль/л (0,09 г/л)

3.2.1 Вплив каталізаторів на процес сульфометилування фенолу.

Каталізатор додавали до реакційної маси в кількості, що дорівнює значенню 1-2 ККМ. Проводили процес сульфометилування при 60 °С протягом 2 годин, а потім при 90 °С протягом 10 годин проводили конденсацію та визначали вміст вільного фенолу хроматографічним методом через кожні 30 хвилин.

Таблиця 3.8

Динаміка вмісту вільного фенолу у зразках, синтезованих в різних умовах

Час сульфо-метилування, годин	Масова частка фенолу, %		
	Сульфометилування фенолу при температурі 90 °С без каталізатора	Сульфометилування фенолу при температурі 90 °С в присутності Неонол АФ-9-12	Сульфометилування фенолу при температурі 90 °С в присутності ЦТМАБ
0	42	42	42
1	32	28	17
2	19	16	9
3	14	11	6
4	10	9	5
5	9	8	4
6	8	7,3	4
7	7	6,8	4
8	6	6	3,8
9	6	6	3,8
10	6	6	3,7

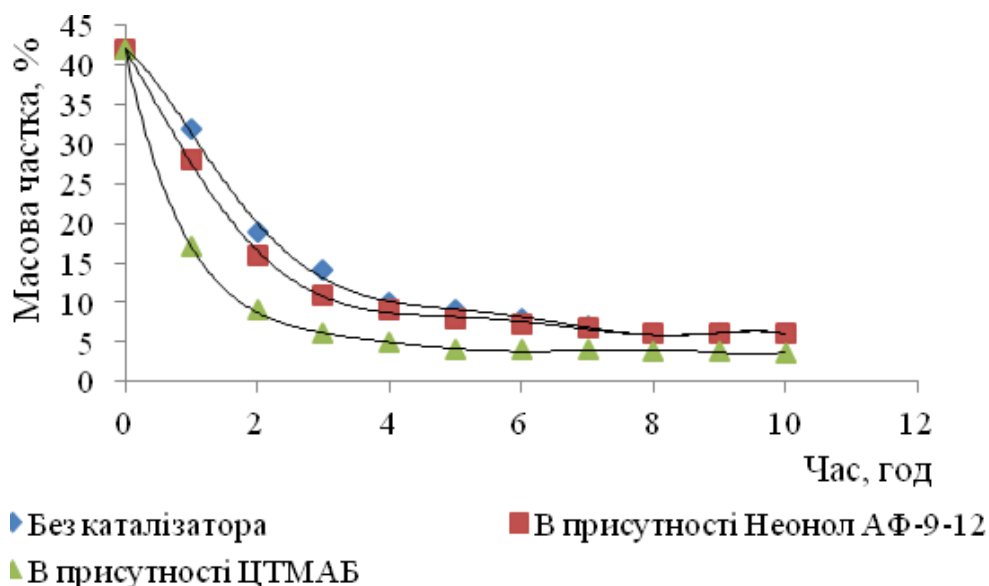


Рис. 3.8 Динаміка перетворення фенолу в реакціях сульфометилування фенолу в присутності каталізаторів при температурі 90 °С

Різде зменшення кількості вільного фенолу спостерігається в реакційній суміші, каталізованій ЦТМАБ (в кількості 2ККМ): через 2-3 години залишок фенолу складає менше 5 %. При використанні Неонолу АФ-9-12 (в кількості 2ККМ) швидкість перетворення реагентів суттєво не змінюється, у порівнянні з реакцією сульфометилування без каталізатору і кількість вільного фенолу досягає 5% через 8-9 годин. Таким чином Неонол АФ-9-12 суттєво не впливає на реакцію сульфометилування.

Такий висновок підтверджують діаграми утворення високомолекулярних та низькомолекулярних речовин в процесі вивчення реакцій (рис.3.9, 3.10, 3.11).

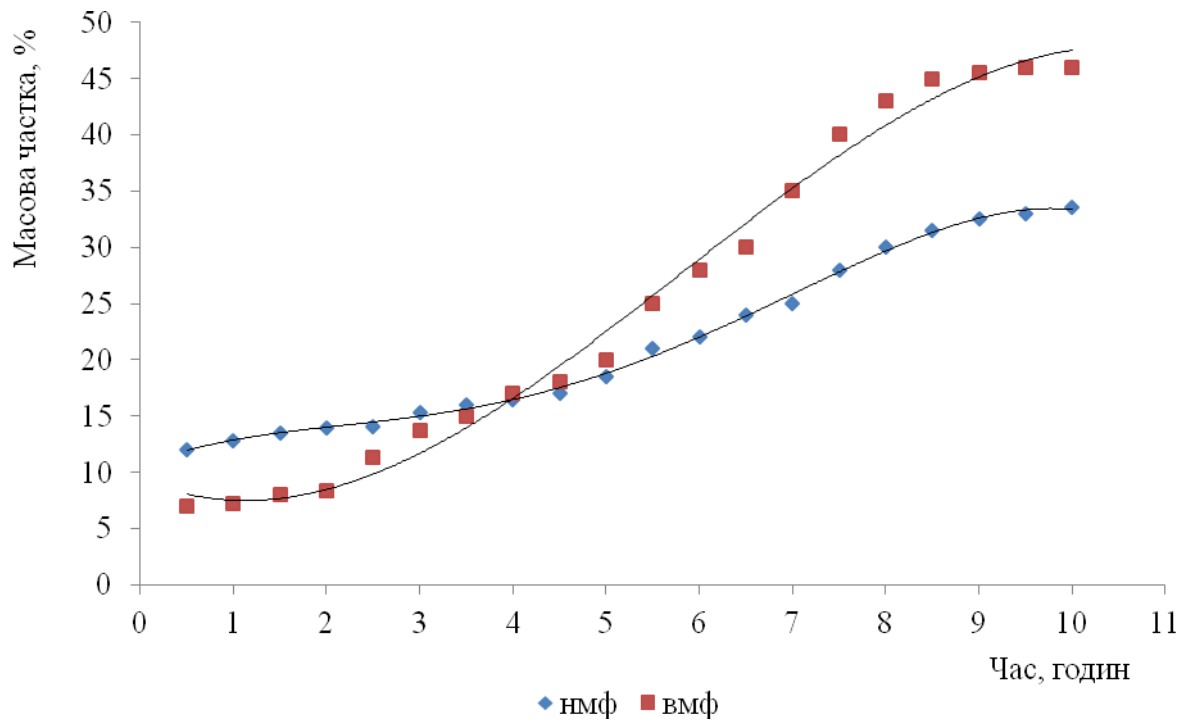


Рис. 3.9 - Динаміка утворення фракцій (НМФ, ВМФ) без каталізатора при температурі 90 °C

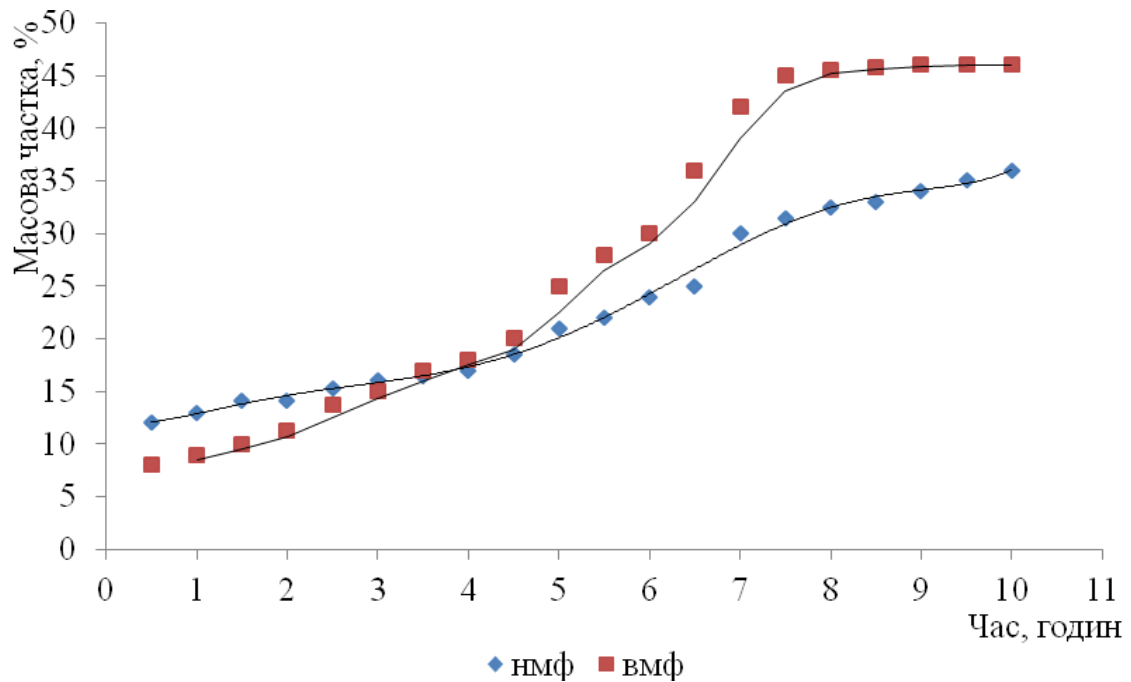


Рис. 3.10 Динаміка утворення фракцій (НМФ, ВМФ) при температурі 90 °C в присутності каталізатора Неонол АФ-9-12

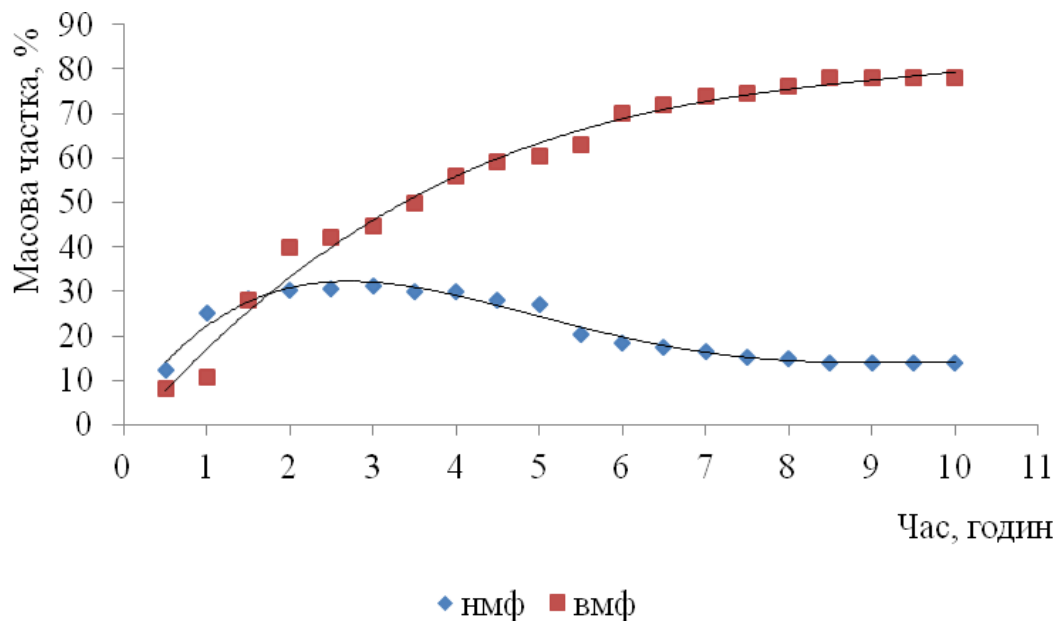


Рис. 3.11 Динаміка утворення фракцій (НМФ, ВМФ) при 90 °С в присутності каталізатора ЦТМАБ.

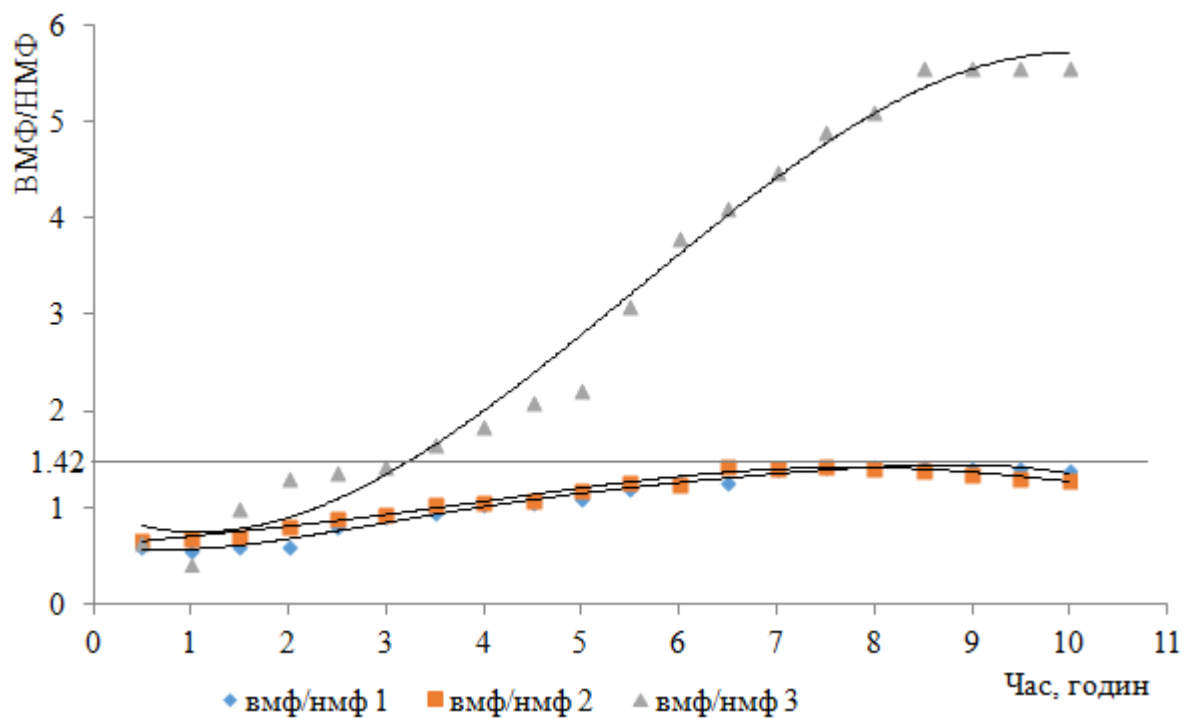


Рис. 3.12 - Динаміка зміни співвідношення фракцій в процесі сульфометилування при температурі 90 °С в різних умовах: ВМФ/НМФ 3 – каталізатор ЦТМАБ; ВМФ/НМФ 2 – каталізатор - Неонол АФ-9-12; ВМФ/НМФ 1 – без каталізатора

З рис. 3.12 видно, що використання ЦТМАБ дозволяє отримати продукти реакції з оптимальним складом (ВМФ/НМФ = 1,4-1,5) через 2-3 години сульфометилювання фенолу при температурі 90 °С. При використанні Неонолу АФ-9-12 (рис.3.10) співвідношення ВМФ/НМФ=1,3-1,5 досягається після 6,5-7,5 годин (кількість ВМФ складає приблизно 33%, НМФ 26,5%).

3.2.2 Визначення оптимальної кількості каталізатору

Для визначення оптимальної кількості каталізатору, дослідження вели використовуючи водний розчин ПАР концентрацією від 1ККМ до 2 ККМ. Було встановлено, що використання ЦТМАБ у кількості 2ККМ дозволяє отримати продукти реакції з оптимальним складом (ВМФ/НМФ = 1,3-1,5) через 2-3 години сульфометилювання при температурі 90 °С. Зменшення кількості ЦТМАБ до 1ККМ призводить до утворення продукту реакції з аналогічним складом приблизно через 5-6 год.

Зміна концентрації Неонолу АФ-9-12 суттєво не впливає на швидкість утворення ВМФ та НМФ. Але при збільшенні концентрації Неонолу АФ-9-12 до значення 2 ККМ спостерігається незначне піноутворення реакційної маси в процесі синтезу.

3.2.3 Поверхнево-активні властивості продуктів каталітичного сульфометилювання фенолу

Про поверхнево-активні властивості речовин свідчить їх поведінка у водних розчинах. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів отриманих речовин концентрацією до 10 % підтверджують залежність поверхневих властивостей цих речовин від їх полімерного складу (рис.3.13).

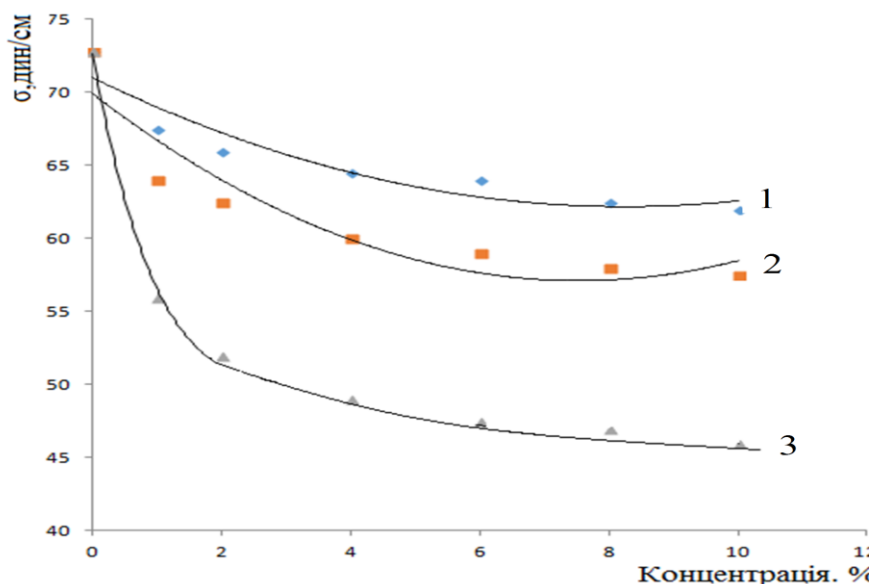


Рис. 3.13 Ізотерми поверхневого натягу (σ , дин/см) водних розчинів отриманих продуктів ($c=0-10\%$): 1- продукт сульфометилування фенолу при $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ без каталізатору (Диспергатор СМФ-130); 2 - продукт сульфометилування фенолу в присутності ЦТМАБ при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3- продукт сульфометилування фенолу в присутності Неонолу АФ-9-12 при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблиця 3.9

Зміна поверхневого натягу (σ) водних розчинів отриманих продуктів при різних концентраціях

Концентрація, %	Поверхневий натяг, дин/см		
	Продукт сульфометилування фенолу при $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (без каталізатора)	Продукт сульфометилування фенолу при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутності ЦТМАБ	Продукт сульфометилування фенолу при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутності Неонолу АФ-9-12
0	72,8	72,8	72,8
1	67,5	64	56
2	66	62,5	52
4	64,5	60	49
6	64	59	47,5
8	62,5	58	47
10	62	57,5	46

Продукт реакції, каталізований ЦТМАБ близький за властивостями до отриманого нами продукту при 130 °С (Диспергатор СМФ-130). Він зменшує поверхневий натяг води в незначній мірі до значення 57,5 дин/см (поверхневий натяг води при 20 °С $\sigma = 72,8$ дин/см).

Продукт реакції, каталізований Неолом АФ-9-12, зменшує поверхневий натяг до значення 46 дин/см, така залежність характерна для речовин з високою поверхневою активністю, що мають високу піноутворюючу здатність.

3.2.4 Вивчення піноутворюючих властивостей отриманих ПАР

Негативним фактором при застосуванні диспергаторів є утворення піни. Під час диспергування барвників, наприклад, стійке піноутворення призводить до підвищення в'язкості системи, що затрудняє рух мелючих тіл та уповільнює процес подріблення. При вспінюванні фарбувальних розчинів, які містять ПАР, можливе появлення плям, нерівномірного забарвлення текстильних матеріалів. Визначення піноутворення отриманих продуктів сульфометилування фенолу дозволяє одночасно оцінювати піноутворюючу здатність і стійкість піни. Розчин випробуваної речовини поміщали в піно генератор (п. 2.4.5), збивали піну та вимірювали її обсяг. Обсяг миттєво утвореної піни характеризує піноутворюючу здатність.

Таблиця 3.10

Піноутворююча здатність

Найменування	Кратність піни, %		
	5 хвилин	10 хвилин	15 хвилин
Продукт СМФ при 130 °С	0,5	0,3	0,1
Продукт сульфометилування фенолу, каталізований ЦТМАБ	0,5	0,3	0,1
Продукт сульфометилування фенолу, каталізований Неолом АФ-9-12	0,99	0,6	0,5
Диспергатор НФ	0,4	0,1	0

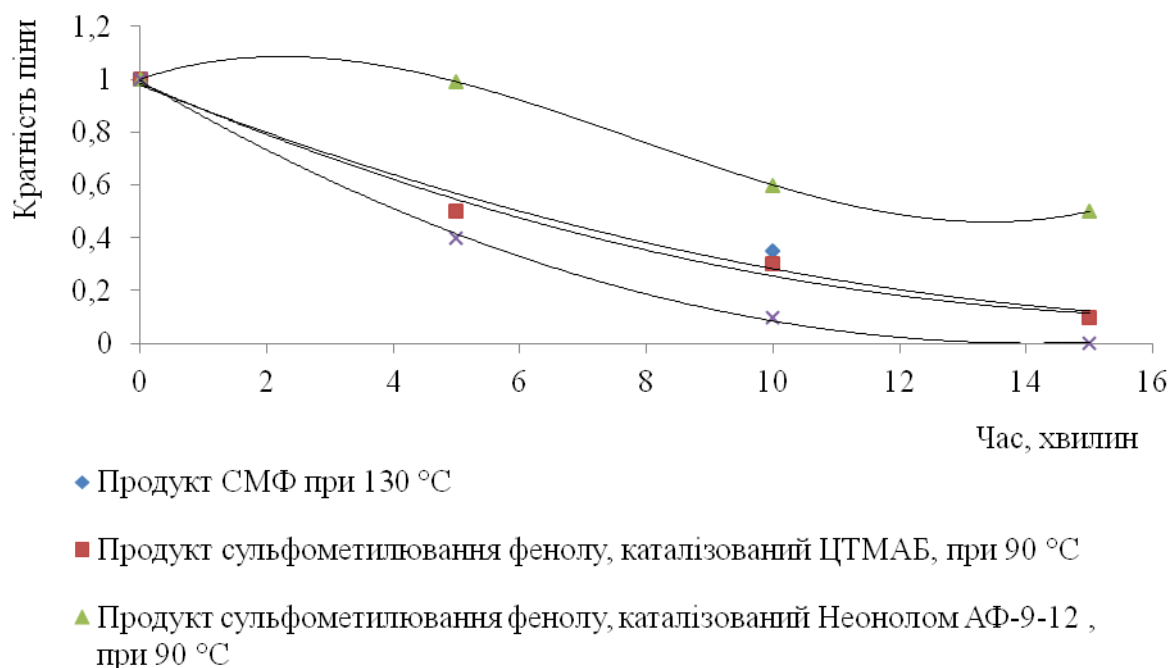


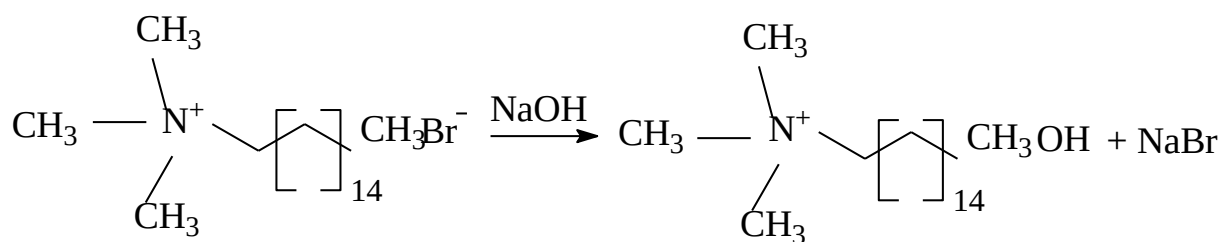
Рис. 3.14 Піноутворююча здатність

Як слідує з табл.3.9 та рис. 3.14, стійкість піни випробуваних зразків (за виключенням каталізованого Неолом АФ-9-12) низька і близька до властивостей диспергатора НФ. Зразок, до складу якого входить Неол АФ-9-12, утворює стійку піну.

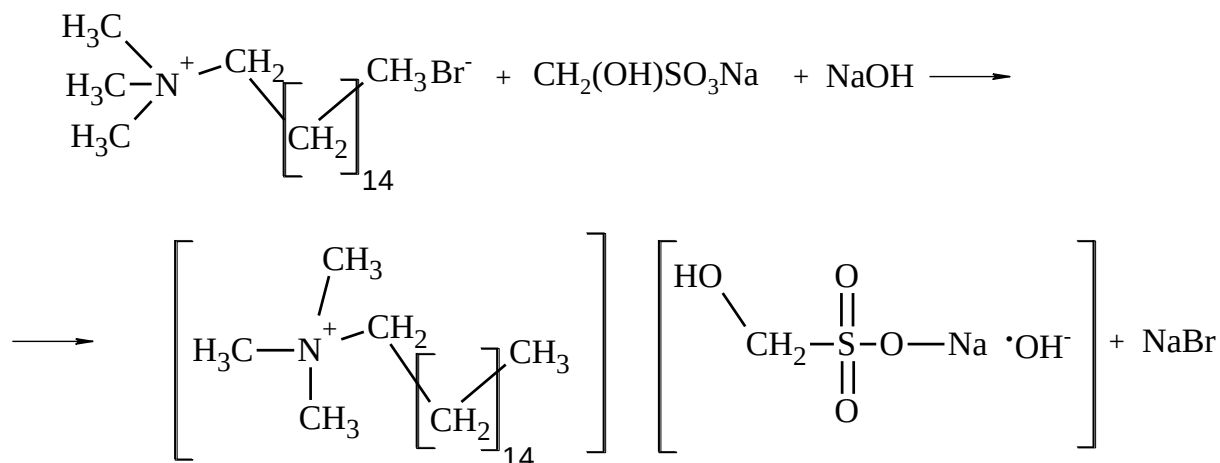
3.2.5 Імовірний механізм дії четвертинної амонієвої солі ЦТМАБ на процес сульфометилювання фенолу

Запропоновано можливий механізм дії каталізатору четвертинної амонієвої солі ЦТМАБ.

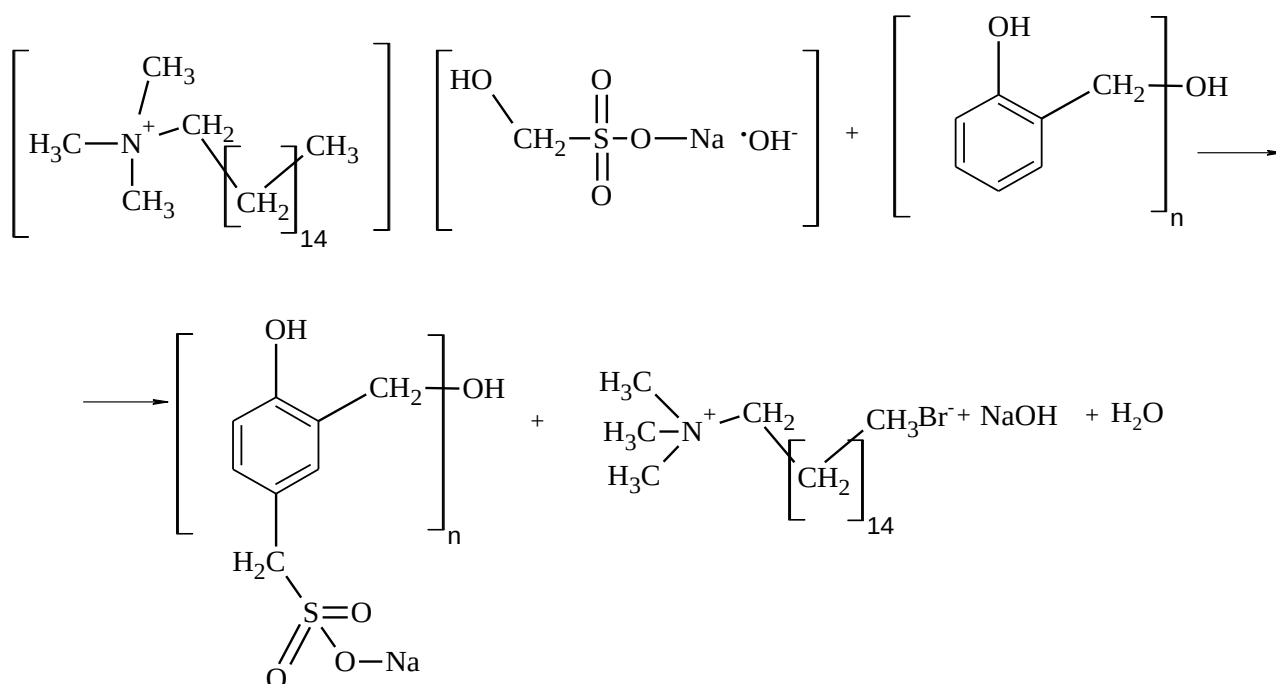
При дії розчинів їдких лугів (NaOH, що утворився в ході реакції формальдегіду з сульфідом натрію) на четвертинні солі утворюються четвертинні амонієві основи, рівні по силі КОН і NaOH:



Передбачається, що сульфометилування фенолу можливо через стадію утворення проміжного комплексу (іонної пари). У водному середовищі ЦТМАБ і оксіметансульфонату беруть участь в обміні аніонами:



Далі відбувається перенесення іонної пари з водної фази в органічну фазу.



При проникненні іонної пари з водної фази через кордон розділу в органічну фазу відбувається реакція між іонною парою (в органічній фазі) і реагентом (фенолом, фенолоспиртом, олігомером) з утворенням продукту реакції (сульфометильованого фенолу) і пари каталізатору (в органічній фазі). В результаті міграції останньої з органічної в водну фазу

регенерується міжфазовий каталізатор (у водній фазі), Тобто виникає замкнутий цикл. Таким чином, по Старксу, ліпофільний катіон каталізатору виконує транспортну функцію по відношенню до аніонів оксіметансульфонату і фенолу (фенолоспирту, олігомеру), забезпечуючи човникові рейси відповідних іонних пар з фази у фазу.

Висновок до розділу 3.2

Таким чином, при вивченні впливу каталізаторів на процес сульфометилювання фенолу у водному середовищі було встановлено:

1. Четвертинна амонієва сіль ЦТМАБ каталізує реакцію сульфометилювання фенолу у водному середовищі при 90 °С та дозволяє отримати протягом 3 годин продукт оптимального полімерного складу (далі Диспергатор СМФ-90).

2. Неонол АФ-9-12 у вивчених умовах реакції каталітичної активності практично не проявляє. Це можна пояснити характерним механізмом дії для неіоногенних ПАР.

Тому цілком доцільне використання саме четвертинної амонієвої солі ЦТМАБ для прискорення реакції сульфометилювання фенолу з метою отримання ПАР при низьких температурах. Це дає можливим спростити технологію отримання диспергатора та знизити енергозатрати.

3.3 Поверхнево-активні властивості продуктів сульфометилювання фенолу

Отримані продукти являють собою поверхнево-активні речовини, які проявляють диспергуючі та стабілізуючі властивості. В даному розділі вивчено вплив продуктів сульфометилювання фенолу на колоїдно-хімічні властивості дисперсних систем

3.3.1 Вивчення диспергуючої здатності

Основне завдання ПАР-диспергатора - це здатність його молекул мігрувати по поверхнях твердих частинок (барвників, пігментів) в процесі диспергування, адсорбуватися, проникаючи в поверхневі дефекти (гирла мікротріщин), та цим сприяти зниженню розмірів агрегатів і агломератів пігментних частинок з одночасною їх стабілізацією та поліпшенням їх колористичних властивостей. Не всі ПАР, будучи хорошими стабілізаторами суспензій, емульсій і пін, можуть виявляти властивості диспергаторів.

Для визначення впливу отриманих продуктів сульфометилювання фенолу на процес диспергування нами проведено серію диспергувань барвника в порівнянні з Диспергатором НФ (Дінафтілметандісульфофосфатом натрієм). Диспергування проводили в лабораторному бісерному млині, у співвідношенні 1:1 до суспензії (по масі) при концентрації твердої фази $\Phi=10\%$ протягом 8 годин. Диспергували при оптимальній концентрації диспергатора, тобто 20 ваг.% від барвника. Контролювали зміну розміру частинок барвника мікроскопічним способом. Через кожні 30 хвилин диспергування відбирали проби суспензій для проведення дисперсійного аналізу седиментаційним методом.

Кінець диспергування визначали по досягненню розміру основної маси частинок барвника $\eta = 1-2$ мкм, що відповідає основним вимогам до випускних форм барвників.

При диспергуванні приймають участь частинки барвника різного розміру та форми. В присутності різних диспергаторів вони піддаються механічній дії різного характеру, тому в результаті виходять суспензії з широким спектром розподілення частинок по розміру.

Таблиця 3.11

Зміна розміру частинок барвника протягом часу у присутності різних диспергаторів

Час, хвилини	Розмір частинок барвника при диспергуванні з різним диспергатором, мкм			
	Диспергатор НФ	Продукт сульфометилуван ня фенолу при 130 °С	Продукт сульфометилува ння фенолу при 90 °С в присутності ЦТМАБ	Продукт сульфометилува ння фенолу при 90 °С в присутності Неонол АФ-9-12
5	20	20	20	20
30	6	8	10	13,5
60	4	6	7	11
90	3	4	5	10
120	3	3,5	4	9
150	2,9	3,5	3,7	8,5
180	2,8	3	3,5	8
210	2,7	2,5	3	8
240	2,3	2,5	3	8
270	2,1	2,4	3	7,8
300	2	2,3	3	7,5
330	2	2,3	3	7,5
360	2	2,3	3	7,5

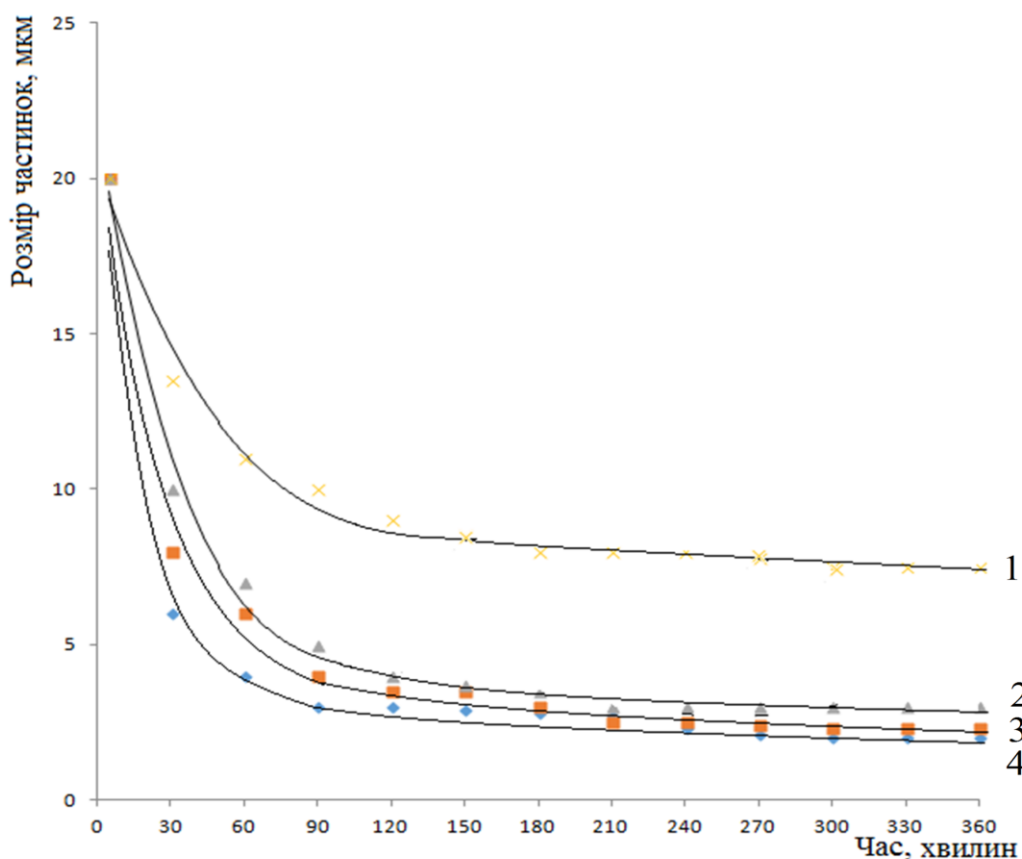


Рис. 3.15 Кінетика диспергування барвника в присутності різних диспергаторів: 1- продукта сульфометилування фенолу отриманого при температурі 90 °С в присутності Неонолу АФ-9-12; 2 - продукта сульфометилування фенолу отриманого при 90 °С в присутності ЦТМАБ; 3-продукта сульфометилування фенолу отриманого при 130 °С; 4 - Диспергатора НФ

Показані на рис. 3.15 криві розподілу частинок барвника, диспергованого в присутності Диспергатора НФ, продукта сульфометилування фенолу отриманого при 130 °С; продукта сульфометилування фенолу при 90 °С в присутності ЦТМАБ мають однакову тенденцію: в перші 30-60 хвилин спостерігається активне подріблення великих частинок (агрегатів) барвника, які мають менш міцні зв'язки. Одночасно з руйнуванням агрегатів відбувається адсорбція ПАР на нових утворених поверхнях та руйнування цих поверхонь. Протягом

наступних 180 хвилин спостерігається уповільнення диспергування з утворенням первинних частинок барвника. При збільшенні тривалості диспергування до 300-360 хвилин розміри частинок не міняються.

Крива розподілу №1 свідчить про не ефективну диспергуючу дію продукту, отриманого при сульфометилюванні фенолу в присутності Неонола АФ-9-12. Спостерігається зменшення розміру агрегатів барвника протягом перших 60-90 хвилин (до основної маси частинок 10 мкм). Потім в диспергованій масі з'явилася стійка піна і зменшення розміру частинок барвника припинилось.

Таким чином, на підставі проведених експериментів, нами визначено, що продукт, отриманий сульфометилюванням фенолу при температурі 130 °С та продукт, отриманий сульфометилюванням фенолу при 90 °С в присутності ЦТМАБ, проявляють диспергуючі властивості. Вони дозволяють провести подріблення агрегатів барвника до розміру основної маси частинок 2-3 мкм та отримати високодисперсні пасти з частинками барвника розміром до 1-2 мкм. Присутність продукту, отриманого сульфометилюванням фенолу при температурі 90 °С з Неонолом АФ-9-12, під час диспергування не дозволила отримати високодисперсну суспензію барвника.

3.3.2 Вплив продуктів сульфометилювання фенолу на реологічні властивості суспензій

Для водних дисперсій барвників та пігментів характерним є поєднання високого ступеня дисперсності та великої концентрації дисперсної фази, тобто спостерігається сильно розвинута міжфазна поверхня при високій концентрації дисперсної фази. В таких системах мимовільно виникають термодинамічні стійкі просторові структури за рахунок зчеплення частинок дисперсної фази між собою, які призводять до утворення густих систем з певною в'язкістю. Основна роль в регулюванні структурно-

реологічних властивостей суспензій належить ПАР, які можуть адсорбуватися на міжфазних поверхнях та полегшувати деформацію та руйнування агрегатів твердих частин, а також запобігати мимовільним протіканням структурових змін, в результаті пониження їх вільної поверхневої енергії при контакті з середовищем, що містить ПАР. Таке явище називають ефектом Ребіндера [120].

Ефективність диспергування залежить від багатьох факторів, один з них - в'язкість диспергованої маси. Всі реологічні дослідження неодмінно включають вимірювання механічних сил (напруга зсуву), дією яких в'язкі середовища приведені в рух. За виміряними значеннями напруги і швидкості зсуву визначають в'язкість дисперсії [118].

Реологічні константи суспензій барвника визначали за допомогою ротаційного віскозіметра «Реотест» (п. 2.4.6).

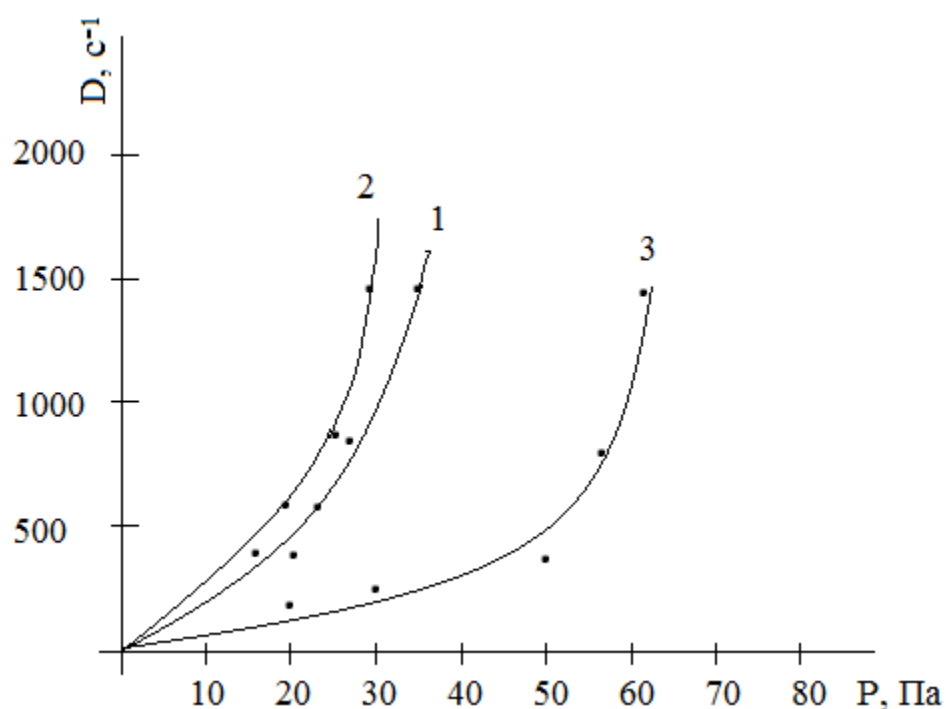


Рис.3.16 Залежність в'язкості (D , Па·с) суспензій барвника від диспергатора: 1 – продукт отриманий при температурі 130 °С без каталізатора; 2- продукт отриманий при 90 °С в присутності ЦТМАБ; 3 - продукт отриманий при 90 °С в присутності Неонол АФ-9-12

Диференційна крива розподілу частинок барвника №3, на рис. 3.16, свідчить про не ефективну дію диспергатора (в порівнянні з попередніми випробуваними зразками №1, №2). На наш погляд це пов'язано з тим, що присутність Неонола АФ-9-12 при диспергуванні барвника викликала стійке піноутворення та підвищення в'язкості суспензій. Підвищення в'язкості (структурування системи) затрудняє рух мелючих тіл та уповільнює процес подрібнення.

Таким чином встановлено, що отримання ПАР в присутності каталізатору при низькій температурі 90 °С (Диспергатор СМФ-90) має такі ж властивості, як аналогічний продукт (Диспергатор СМФ-130), отриманий в більш жорстких умовах при 130 °С.

3.4 Висновки до розділу 3

Так можна сформулювати основні хімічні аспекти отримання диспергатора:

1. Диспергатор СМФ – продукт сульфометилування фенолу, можна отримати за двома технологіями: у більш жорстких умовах при температурі 130 °С протягом 60 хвилин або у більш м'яких умовах при температурі 90 °С у присутності міжфазного каталізатору (четвертина амонієва сіль: ЦТМАБ) протягом 3х годин.

2. Неонол АФ-9-12 у вивчених умовах реакції каталітичної активності практично не проявляє

3. У присутності каталізатору ЦТМАБ прискорення реакції відбувається за рахунок процесу дифузії реагентів через кордон розділу фаз: між солями, розчиненими у воді, з одного боку, і речовинами, розчиненими в органічній фазі. Кількість каталізатору у водному розчині приймаємо рівною 2ККМ, тобто $18,4 \times 10^{-4}$ моль/л.

4. Оптимальні параметри процесу сульфометилування фенолу у водному середовищі:

- при температурі 130 °С: мольне співвідношення вихідних компонентів фенол:формальдегід:сульфіт натрію:вода дорівнює 1:(1,45-1,5):(0,45-0,5):(18-20). Спочатку час витримки при температурі 60 °С складає 2 години, потім витримка при 130 °С протягом 60 хвилин. (Отриманий продукт назван Диспергатор СМФ-130);

- при температурі 90 °С: мольне співвідношення вихідних компонентів фенол:формальдегід:сульфіт натрію:вода дорівнює 1:1,5:0,5:18. Кількість каталізатора (ЦТМАБ) приймають у розмірі 2ККМ водного розчину. Спочатку час витримки при температурі 60 °С складає 2 години, потім витримка при 90 °С протягом 3 годин. (Отриманий продукт назван Диспергатор СМФ-90).

5. Поверхнево-активні властивості продукту, отриманого в присутності ЦТМАБ при температурі 90 °С (Диспергатор СМФ-90), аналогічні властивостям відомого Диспергатора НФ та зразка-порівняння - продукту сульфометилювання фенолу отриманого при 130 °С (Диспергатор СМФ-130).

Основні результати досліджень опубліковані в публікаціях автора [123, 125, 128, 129, 133-146, 148], а також в патенті на корисну модель України [147].

Таким чином, найбільш цікавим для подальших досліджень є процес отримання ПАР в м'яких умовах в присутності міжфазних каталізаторів.

РОЗДІЛ 4 ТЕХНОЛОГІЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ – ДИСПЕРГАТОРА СМФ-90 НА ОСНОВІ СУЛЬФОМЕТИЛЮВАННЯ ФЕНОЛУ

4.1 Основні показники якості синтезованого Диспергатора СМФ-90

Основним показником, який визначає диспергуючі стабілізуючі властивості Диспергатора СМФ-90, є вміст основної речовини і співвідношення в ньому полімерних фракцій.

Кількість основної речовини визначається ступенем перетворення фенолу в процесі реакції конденсації та сульфометилювання. Ступінь перетворення залежить від параметрів процесу: температури, тривалості процесу, співвідношення фенолу і формальдегіду та присутності каталізатора.

Підвищення температури реакції конденсації призводить до скорочення її часу проведення. Так, для отримання Диспергатора при температурі сульфометилювання 90 °С без додавання міжфазного каталізатора з таким же співвідношенням полімерних фракцій, як і при температурі 130 °С, потрібно збільшення часу конденсації у 6-8 разів.

При отриманні Диспергатора СМФ-90 при температурі 90 °С у присутності міжфазного каталізатора час проведення реакції сульфометилювання, у порівнянні з процесом сульфометилювання при 90 °С без каталізатора зменшується в 2-2,5 рази.

Для отримання зразків Диспергатора СМФ-90 з оптимальним співвідношенням полімерних фракцій $ВМФ/НМФ=1,42-1,5$, співвідношення фенол:формальдегід:сульфіт натрію:вода повино складати 1:1,5:0,5:18, при температурі 90 °С та у присутності міжфазного каталізатору.

Отримані при цьому зразки володіють оптимальними поверхнево-активними властивостями (стабілізуючою та диспергуючою здатністю).

Таким чином, на основних технологічних стадіях визначені умови та параметри, що дозволяють синтезувати Диспергатор СМФ-90 з оптимальними властивостями, а саме:

а) на стадії сульфометилювання фенолу – проводити реакцію фенолу з формальдегідом та сульфідом натрію у водному середовищі при молярному співвідношенні фенол:формальдегід:сульфід натрію:вода, рівному 1:1,5:0,5:18 у лужному середовищі (рН=9-9,5);

б) на стадії конденсації – реакцію проводити в присутності міжфазного каталізатору у кількості 2ККМ ($18,4 \times 10^{-4}$ моль/л).

На підставі проведених досліджень встановлено основні показники якості Диспергатора СМФ-90 (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Показники готового продукту

№	Найменування показника	Норма	
		Сухий продукт	Рідкий продукт
1	Зовнішній вигляд	Порошок від світло-коричневого до коричневого кольору	Рідина коричневого або красно-коричневого кольору
2	Масова частка води, % не більше	5	60-65
3	Масова частка нерозчинних у воді речовин, у перерахунку на сухий продукт, ; не більше	0,1	0,1
4	Показник активності водородних іонів (рН) водного розчину диспергатору з масовою часткою речовин 2,5%	7-9	7-9

4.2 Розробка технології синтезу Диспергатора СМФ-90 з оптимальним співвідношенням полімерних фракцій

Технологічний процес отримання Диспергатору СМФ-90 складається з наступних стадій:

- прийом та підготовка сировини;

- сульфометилювання фенолу водним розчином формальдегіду та сульфіту натрію у лужному середовищі за рахунок NaOH, що утворюється в ході реакції (3.5) ($\text{pH}=9$) при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 годин в основному апараті (блок I, рис. 4.1), при молярному співвідношенні фенол:формальдегід:сульфіт натрію:вода, рівному 1:1,5:0,5:18;

- конденсація отриманих мономерів в присутності каталізатора – четвертинної амонієвої солі (ЦТМАБ) при температурі $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9-10$, протягом 3 годин до отримання співвідношення полімерних фракцій $\text{ВМФ/НМФ} = 1,4-1,5$ (блок I, рис.4.1);

- фільтрація отриманої реакційної маси від нерозчинних продуктів (блок IV, рис. 4.1);

- сушка водного розчину отриманого продукту у розпилюючій сушарці при температурі входу ($T_{\text{вх}} = 240 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) в камеру сушарки і температурі виходу ($T_{\text{вих.}} = 110 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) з камери сушарки – блок V, рис. 4.1).

Допоміжні стадії:

- приготування водного розчину сульфіту натрію (блок II, рис. 4.1) при температурі $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- приготування водного розчину каталізатора (ЦТМАБ) (блок III, рис. 4.1) при температурі $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кількість каталізатора складала $18,4 \times 10^{-4}$ моль/л.

Технологія представлена у вигляді блок схеми етапів і потоків на рисунку 4.1.

Таким чином, по вище описаній технології отримують по заявкам споживача продукт двох видів: порошок коричневого кольору і водний розчин (рис. 4.1).

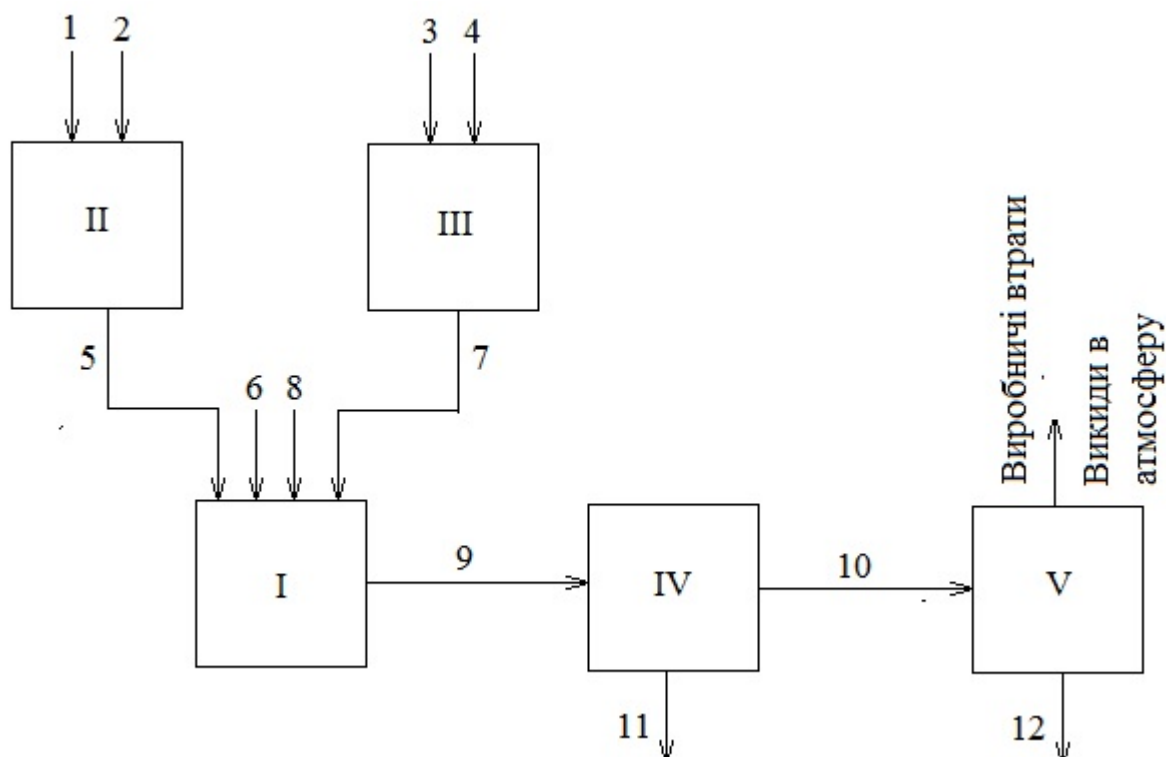


Рис. 4.1. Блок-схема технології синтезу Диспергатора СМФ-90: I – блок основного процесу – сульфометилювання фенолу; II – блок допоміжного процесу – приготування водного розчину сульфїту натрія; III – блок допоміжного процесу – приготування водного розчину каталізатора (цетїлтриметїламонїї бромїд); IV – блок фільтрації гарячої реакційної маси; V – блок сушки; 1 – сульфїт натрію, 2 – вода, 3 - каталізатор, 4 – вода, 5 – водний розчин сульфїта натрія, 6 - формальдегїд, 7 – водний розчин каталізатору, 8 - фенол, 9 – гаряча реакційна маса, 10 – фільтрат після фільтрації, 11 – готовий продукт Диспергатора СМФ-90 у вигляді водного розчину, 12 - готовий продукт Диспергатора СМФ-90 у вигляді сухого порошку.

4.3 Принципова технологічна схема

На основі лабораторних досліджень, розроблена та запропонована наступна технологія і принципова технологічна схема отримання

Диспергатора СМФ-90 (рис. 4.2) [128]. Вона складається із таких основних етапів та стадій:

4.3.1 Прийом та підготовка сировини.

Фенол поступає зі складу КСЦ у залізничних цистернах або автоконтейнерах з обігрівом. У разі надходження фенолу у цистернах в твердому стані, у сорочку цистерни подають водяну пару тиском не більше 0,3 МПа та по мірі розплавлення насосом скачують в монтежю 6 з підігрівом.

Для запобігання кристалізації фенолу в змійовик монтежю 6 подають водяну пару тиском не більше 0,3 МПа підтримуючи температуру 45–50 °С. Із монтежю 6 відцентровим насосом фенол закачують в обігрівасмий мірник 10.

Формалін поступає зі складу КСЦ у залізничних цистернах або автоконтейнерах, звідки насосом закачується монтежю 12.

У випадку наявності твердого осаду формалін в монтежю 12 через змійовик підігрівають водяною парою тиском не більше 0,3 МПа та перемішують циркуляційними насосами.

Із сховища формалін насосом закачують в апарат 1 за допомогою вакууму не менше 0,05 МПа.

Сульфiт натрію – поступає зі складу КСЦ в поліетиленових мішках – вкладишах, що вкладені в чотирьох, п'яти або шестишарові паперові мішки марок НМ та БМ за ГОСТ 2226-2013, а також в сухотарні (дерев'яні бочки за ГОСТ 8777-80) ємністю до 100 м³ та зберігається на складі в спеціально відведеному місці, звідки засобами внутрішньо цехового транспорту його доставляють до робочого місця і завантажуються в бункер 7.

Вода – на виробництво поступає з відділення підготовки води до монтежю 5.

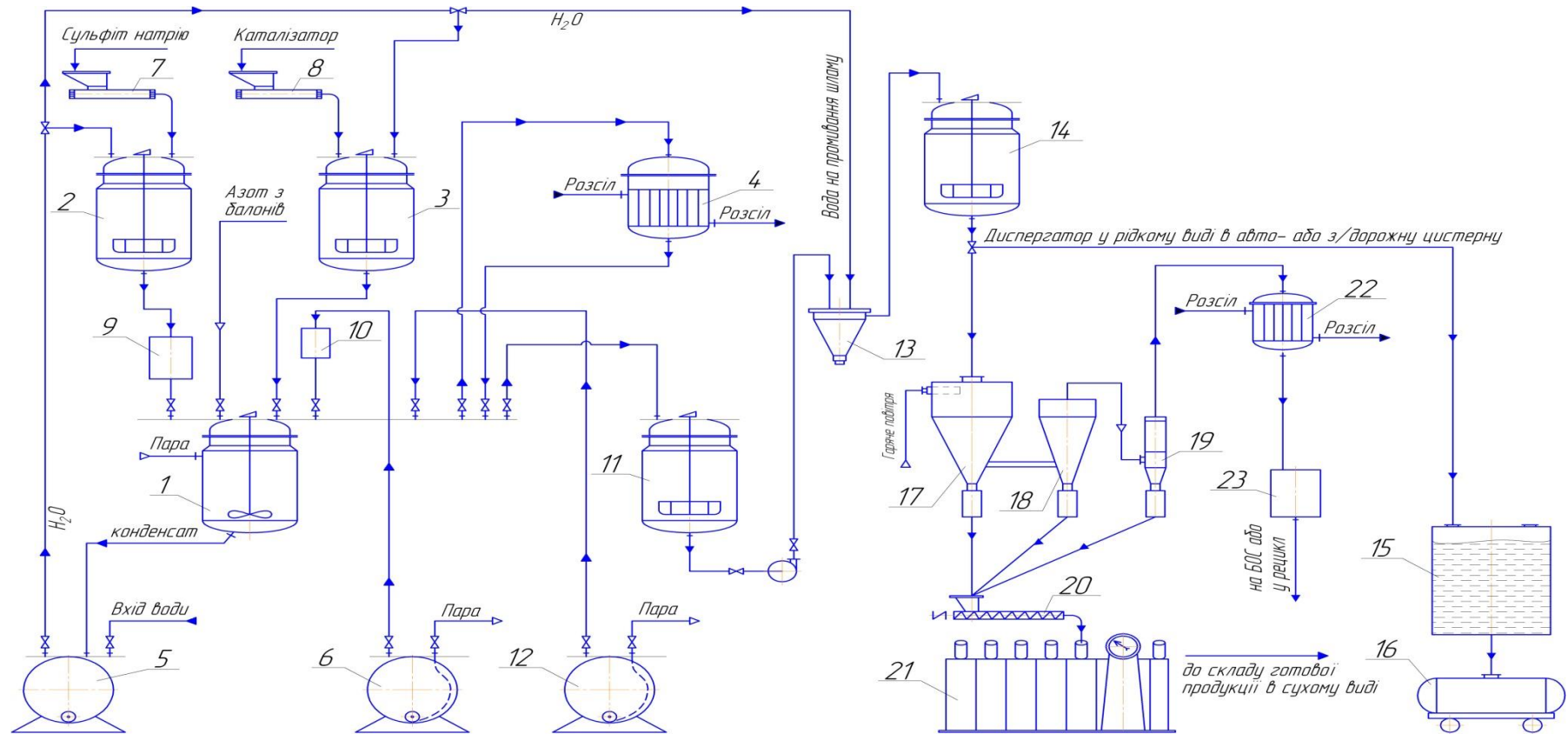


Рис. 4.2 Технологічна схема синтезу диспергатора СМФ-90:

1 – апарат з сорочкою для нагрівання парою та охолодження водою; 2, 3 – апарати для приготування водних розчинів сульфіту натрію і каталізатора; 4, 22 – конденсатор; 5, 6, 12 – монтежю для води та конденсату, фенолу і формаліну відповідно; 7 – бункер для сульфіту натрію, 8 – бункер для каталізатора; 9 – мірник для розчину сульфіту натрію; 10 – мірник для фенолу; 11 – приймач реакційної маси; 13 – друк-фільтр; 14 – приймач відфільтрованого розчину диспергатора; 15 – ємність для зберігання диспергатора в рідкому стані; 16 – завантаження в залізничну цистерну для відправлення рідкого диспергатора замовнику; 17 – розпилююча сушарка; 18 – циклон; 19 – рукавний фільтр; 20 – шнековий накопичувач висушеного диспергатора; 21 – фасувальна лінія для розфасовування висушеного диспергатора СМФ-90 в дрібну тару, 23 – збірник конденсата.

Каталізатор – водний розчин цетилтриметилбромід амонію. Цетилтриметилбромід амонію поступає зі складу КСЦ в сухотарних дерев'яних бочках ємністю 25 кг або в поліетиленових мішках та зберігається на складі в спеціально відведеному місці, звідки засобами внутрішньо цехового транспорту її доставляють до місця завантаження.

Азот на виробництво поступає в балонах. Азот через редуктор редицює до тиску не більше 0,06 МПа (0,6 кгс/см) і поступає в реактор.

4.3.2 Сульфометилювання фенолу у лужному середовищі

Сульфометилювання проводять в реакторі 1 з неіржавіючої сталі. Перед завантаженням сировини реактор 1 перевіряють на герметичність розрядженням не менше 0,05 МПа, падіння розрядження протягом 30 хвилин не повинно перевищувати 4%.

Після цього апарат 1 протягом 5-10 хвилин продувають азотом з балонів тиском не більше 0,06 МПа для витіснення повітря, що перебуває в цьому апараті.

В апарат 1 із апарата 2 через мірник 9 подають розчин сульфіту натрію і формальдегід з монтежю 12 та перемішують протягом 30 хвилин. Потім з апарата 3 – розчин каталізатора у воді та із мірника 10 зливають самопливом фенол.

Загрузку всіх компонентів проводять при працюючій мішалці. Після завантаження усіх компонентів апарат 1 герметизують, при цьому включають в роботу холодильник 4, який працює в режимі «зворотний». Нагрівають реакційну масу до 60 °С подачею в змішувик пари тиском не більше 0,3 МПа та витримують при цій температурі 2 години. Пари фенолу та формальдегіду, які утворюються в ході реакції, надходять до холодильника 4, конденсуються в ньому і повертаються в апарат 1.

4.3.3 Стадія конденсації

Після витримки 2 години при температурі 60 °С температуру реакційної маси в апараті 1 підіймають до 90 °С та ведуть процес конденсації протягом 3 годин.

Пари фенолу разом з парами води, що утворилися в ході реакції, надходять до теплообмінника 4, конденсуються та повертаються до апарату 1. Після витримки реакційну масу охолоджують до 50 °С.

Після реакції конденсації отриманий продукт самопливом поступає в ємність 11, звідки насосом подається на стадії фільтрації в друк-фільтр 13 та сушіння розчину в розпилюючій сушарці, що складається з камери сушіння 17, циклону 18 і рукавного фільтру 19, і далі шнековим дозатором 20 подається на фасування порошку в мілку тару до розфасовальної лінії з вагами. Для замовника рідкої форми диспергатора він поступає з апарату 14 до ємності для зберігання 15, звідки подається для завантажування в автомобільні або залізно-дорожні цистерни 16.

4.3.4 Фільтрація реакційної маси

Гаряча реакційна маса з ємності 11 насосом перекачується на друк-фільтр 13 з відкидним днищем. Після фільтрації фільтрат насосом передають на сушку в апарат 14. Осад з фільтру направляється в сховище шламу і по мірі накопичування вивозиться автотранспортом (автоскидом) у відвал.

4.3.5 Сушка готового продукту

Сушку водного розчину диспергатора СМФ-90 проводять в розпилюючій сушарці із нержавіючої сталі любого типу, що використовуються в хімічній або в харчовій промисловості. Водний розчин з напірної ємності 14 самопливом подають в камеру 17 сушарки. Теплоносій – нагріте до температури 245 °С повітря, яке нагрівається в теплогенераторі. Температура на виході із сушарки 110 ± 5 °С регулюється швидкістю потоку розчину, що подається на сушіння.

Пиловидний диспергатор після циклону 18 направляється на додаткове очищення в рукавний фільтр 19, де пиловидні часточки диспергатора

залишаються на фільтрі з подальшим його періодичним очищенням. Висушений диспергатора із сушильної камери 17 циклона 18 і рукавного фільтра 19 поступає в шнековий накопичувач 20, з якого готовий продукт розфасовують в тару і відправляють на склад.

4.3.6. Допоміжні стадії:

4.3.6.1 Приготування водного розчину сульфїту натрію

Апарат 2 для приготування 40% розчину сульфїту натрію з формальдегідом та апарат 3 для приготування каталізатора являють собою циліндричні сталеві вертикальні споруди з рамною мішалкою з частотою обертів $0,8 \text{ c}^{-1}$ та оболонкою для охолодження водою. В апарат 2 по лічильнику заливають воду, підігрівають до $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ і далі завантажують в люк апарату сульфїт натрію з вагового бункеру 7.

Після завантаження компонентів вмикають мішалку та перемішують реакційну масу протягом 30 хвилин до повного розчинення сульфїту натрію.

4.3.6.2 Приготування водного розчину каталізатора на основі цетилтриметиламоній бромїду

В апарат 3 по лічильнику заливають воду, охолоджують льодом і з бункера 8 завантажують необхідну кількість цетилтриметиламоній бромїду. Реакційну масу перемішують протягом 30 хвилин і направляють в апарат 1.

4.4 Особливості технологічної схеми

Технологічну схему можна вважати раціональною і екологічно-економічно вигідною з наступних причин:

1. В результаті отримують два цільових продукту зі значним виходом - порошкоподібний і рідкий водний розчин Диспергатору СМФ-90;

2. Використання міжфазного каталізатору дозволяє спростити апаратне оформлення схеми, тобто використовувати менш енергоємні і дешеві реактори

3. Температурні режими технології в межах (90-95 °C), що дозволяє використовувати в якості теплоносіїв воду і перегрітий пар, а в якості холодоагенту технічну воду, що охолоджується атмосферою;

4. Відходами виробництва є пил після стадії сушки, що є продуктом сульфометилювання фенолу, та твердий осад після стадії фільтрації. Всі ці побічні продукти володіють біорозкладністю і не приносять шкоди як людині, так і навколишньому середовищу.

5. Технологія дозволяє використовувати стічні води підприємства, що містять фенол [129]. На підприємстві ТОВ «Торговий дім» Українські смоли» апробований метод сульфометилювання фенолу у водному середовищі з використанням стічних вод підприємства, що містять фенол після виробництва феноло-формальдегідних смол (Додаток Д).

РОЗДІЛ 5 ПРОМИСЛОВЕ ЗАСТОСУВАННЯ ДИСПЕРГАТОРУ СМФ-90 – ПРОДУКТУ СУЛЬФОМЕТИЛЮВАННЯ ФЕНОЛУ

Промислове застосування отриманого продукту засноване на його поверхнево-активних властивостях: можливості одночасно проявляти властивості диспергатору та стабілізатору водних дисперсних систем. Отримані продукти можуть адсорбуватися на міжфазних поверхнях, полегшувати деформацію та руйнування агрегатів твердих частинок під час диспергування, і одночасно стабілізували систему, тобто запобігали мимовільним протіканням структурових змін в дисперсних системах (ефект Ребіндера).

Для дослідження можливостей промислового використання отриманого продукту, за розробленою нами технологією на виробництві ТОВ «Торговий дім «Українські смоли»» (м. Рубіжне) напрацьовано дослідну партію Диспергатора СМФ-90 (Додаток А).

Вивчено симптомологічні та токсикологічні властивості новорозробленої ПАР [125] – продукту конденсації фенолу, формальдегіду та сульфіту натрію. На основі проведених досліджень встановлено, що продукт відноситься до IV класу небезпеки (малобезпечні речовини) згідно з ГОСТ 12.1.007.

Згідно з отриманими при проведенні токсикологічних досліджень даними, отриманий продукт можна рекомендувати для використання у виробництві виробів, що стикаються зі шкірою людини. Наприклад, текстильно-допоміжні речовини, добавки технологічних операцій фарбування і друкування тканин, а також як добавки до бетонних сумішей, що використовуються у будівельній промисловості та інших галузях промисловості.

5.1 Диспергатор СМФ-90 для виробництва водно-дисперсійних фарб

Використання отриманого ПАР в якості диспергатора – зумовлено здатністю його молекул мігрувати по поверхнях твердих частинок

(барвників, пігментів) в процесі диспергування, адсорбуватися, проникаючи в поверхневі дефекти (гирла мікротріщин), та цим сприяти зниженню розмірів агрегатів і агломератів пігментних частинок з одночасною їх стабілізацією та поліпшенням їх колористичних властивостей.

Для водних дисперсій барвників та пігментів важливим є поєднання високого ступеня дисперсності та великої концентрації дисперсної фази. Основна роль в регулюванні структурно-реологічних властивостей суспензій належить ПАР (як стабілізатора), які можуть адсорбуватися на міжфазних поверхнях та полегшувати деформацію та руйнування агрегатів твердих частин, а також запобігати мимовільним протіканням структурових змін, в результаті пониження їх вільної поверхневої енергії при контакті з середовищем, що містить ПАР.

На діючому обладнанні підприємства ПП «ІнтерГазСинтез» (м. Рубіжне, Україна) за рецептурою і технологією підприємства напрацьовано дослідні зразки фарби фасадної воднодисперсійної СИНТЕГО-ВДС. При виготовленні фарб було замінено диспергатор Оротан N-4045(Rohm and Haas Europe Tradiding Aps., Об'єднана Європа), що використовують за рецептурою підприємства на Диспергатор СМФ-90 (виробництва ТОВ «Торговий дім «Українські смоли»») в еквівалентній кількості.

При напрацюванні дослідних зразків фарб технологічні труднощі не помічені. За фізико-хімічними показниками фарби відповідають вимогам і нормам ТУ У 24.6-32803942-021:2010. На підставі проведених лабораторних випробувань дослідних зразків фарб встановлено, що Диспергатор СМФ-90 придатний для використання в виробництві водно-дисперсійних фарб (Додаток Б).

5.2 Диспергатор СМФ-90 – добавка до бетонних сумішей

Практичне розв'язання проблеми ефективного використання сировинних і енергетичних ресурсів у виробництві сухих і готових розчинних бетонних

сумішей, бетону та залізобетону, як збірного, так і монолітного в повній мірі можливо лише при широкому і всебічному використанні хімічних добавок.

Залежно від хімічної основи розрізняють такі види суперпластифікаторів [130]: суперпластифікатори на основі сульфованих мелаїноформальдегідних з'єднань і комплексів на їх основі (МФ-АР ТУ 6-05-1926); суперпластифікатори на основі сульфованих нафталінформальдегідних з'єднань і комплексів на їх основі (Дофен ДФ (ТУ 14-6-55, Розріджувач С-3 ТУ 6-36-020429-625, Розріджувач СМФ ТУ 6-14-929); суперпластифікатори на основі модифікованих лігносульфонатів (ЛСТМ-2 ТУ 13-0281036-16); суперпластифікатори на основі водорозчинних карбоксилатних полімерів [131].

Перші три види відомі з самого початку промислового застосування суперпластифікаторів, тому їх часто називають традиційними. Механізм дії традиційних суперпластифікаторів спрощено можна представити таким чином. Так як суперпластифікатори відносяться до поверхнево активних речовин, то їх основна властивість полягає в тому, що молекули таких речовин адсорбуються на поверхні частинок цементу і формуються новоутворень, утворюючи найтонший моно- або бімолекулярний шар, при цьому зменшується межфазові енергія зчеплення і полегшується дезагрегації частинок. Разом з тим звільняється іммобілізувати вода, яка грає роль пластифікуючої мастила. Крім того, адсорбований шар згладжує мікросероховатість частинок, зменшуючи тим самим коефіцієнт тертя між частинками. І, нарешті, створення однойменного електричного заряду в результаті адсорбції суперпластифікатора на поверхні частинок твердої фази виключає можливість їх зчеплення за рахунок електростатичних сил і тим самим знижує в'язкість суспензії. В процесі гідратації з ростом кристалів новоутворень поступово припиняється відразливі дію однойменного електричного заряду, і будівельний розчин втрачає рухливість.

Найбільш вивченими і поширеними є суперпластифікатори на основі продуктів конденсації нафталін-2-сульфоїкислоти з формальдегідом. Такі

продукти широко застосовуються в якості компонента пластифікуючих добавок в будівельній індустрії. В даний час випускається в Російській федерації під торговим найменуванням Суперпластифікатор С-3, подібні продукти виробляються також різними закордонними фірмами.

Істотними недоліками даної технології є многостадійність, складне апаратурне оформлення процесу; використання, як основна сировина, дефіцитного і дорогого нафталіну; утворення великої кількості важко утилізуємих стічних вод. Ці фактори обумовлюють пошук і розробку нових досить ефективних і рентабельних продуктів.

З інших застосовуваних пластифікаторів, відомий продукт взаємодії суміші крезолів з 2-нафтол-6-сульфо кислоти, формальдегідом і сульфитом натрію. Технологія отримання цієї речовини також має ряд недоліків: багатостадійність, дороге і дефіцитне основна речовина - крезол і сульфит натрію і ін.

Добавка в бетон пластифікатор С-3 в кількості 0,2-0,7% від маси цементу дозволяє отримувати литі самоуплотнюючіся, практично не потребують вібрації бетонні суміші, а при зниженні витрати води-бетони підвищеної міцності при незмінній рухливості суміші. Можна використовувати обидва ці ефекту частково, тобто отримувати суміші підвищеної рухливості в порівнянні з вихідною і одночасно дещо збільшити міцність бетону за рахунок зниження витрати води. Найбільш ефективні області застосування добавка в бетон пластифікатор С-3-виробництво залізобетонних виробів (тротуарної плитки, плит, панелей, напірних труб і т.д.) і масивних густоармованих конструкцій, зведення монолітних залізобетонних споруд, виготовлення бетонної підлоги і покриттів з високими експлуатаційними властивостями і відмінним зовнішнім виглядом.

В умовах підприємства ПАТ Компанія «Ельба» (м. Київ, Україна) випробувано отримані продукти сульфометилювання фенолу в якості пластифікуючих добавок до бетонних сумішей при виготовленні плитки тротуарної. За показниками якості, отриманні бетонні суміші відповідали всім

нормам та за фізико-механічними властивостями виготовлені плити відповідали вимогам ГОСТ 17608-91 Плити бетоні тротуарні (Додаток Г).

5.3 Диспергатор СМФ-90 – вирівнювач, при фарбуванні текстильних виробів

На підприємстві ДП «Хімтекс» (м. Херсон) проведено випробування отриманих аніонних ПАР методом сульфометилювання фенолу в якості вирівнювачів забарвлень при фарбуванні активними барвниками целюлозних матеріалів. Під час фарбування шкарпеток (складу бавовна:поліамід 90:10) одержано глибокий рівний чорний колір, рівнота фарбування досить висока. На підставі отриманих результатів отримана ПАР рекомендована в якості текстильно-допоміжної речовини для текстильної промисловості (Додаток В).

Таким чином, отриманий продукт – Диспергатор СМФ-90, є гарною заміною традиційно використовуваних продуктів і має низку додаткових властивостей, що розширює його області застосування, зокрема в якості суперпластифікатора бетонних сумішей, вирівнювача при фарбування текстильних виробів, диспергатор при виготовленні водно-дисперсійних фарб, а застосування екологічно чистої і економічно вигідною технології Диспергатора СМФ вирішує ряд поставлених завдань.

ВИСНОВКИ

1. Вперше досліджено синтез водорозчинних ПАР в одну стадію некаталітичним та каталітичним методом сульфометилування фенолу. Проведено лабораторні дослідження можливості синтезу водорозчинних ПАР методами некаталітичного та каталітичного сульфометилування фенолу у водному середовищі.

2. Досліджено вплив різних факторів на реакцію сульфометилування фенолу (температури, мольного співвідношення реагентів, часу) та розроблено основи технології для отримання ПАР з високими стабілізаційними та диспергаційними властивостями двома способами:

а) сульфометилуванням фенолу у водному середовищі при температурі 130 °С та мольному співвідношенні фенол(Ф): формальдегід (ФА): сульфід натрію: вода, яке становить 1: (1,25-1,47): (0,4-0,5) : (16-20) протягом 60 хвилин (Диспергатор СМФ-130);

- б) сульфометилуванням фенолу у водному середовищі при температурі 90 °С та мольному співвідношенні фенол(Ф): формальдегід (ФА): сульфід натрію: вода, яке становить 1: 1,5:0,5 : 18 протягом 3 годин в присутності міжфазного каталізатора четвертинної амонієвої солі цетилтриметиламоній бромід (Диспергатор СМФ-90).

3. Вивчено поверхнево-активні властивості синтезованих продуктів та досліджено вплив складу синтезованих продуктів сульфометилування на їх поверхнево-активні властивості.

Підтверджено, що основним фактором, який визначає властивості ПАР, є його полімерний склад. Визначено оптимальне співвідношення фракцій в складі продуктів сульфометилування фенолу ($ВМФ/НМФ = 1,42-1,5$), при якому він проявляє найкращу стабілізуючу здатність ($A=7,4-6,7 \cdot 10^{-3}$ г/дм³) та має найменше (а значить найкраще) значення ККМ.

4. Розроблено принципову технологічну схему, яка дозволяє проводити сульфометилювання фенолу у водному середовищі каталітичним методом, та отримувати ПАР в рідкому стані або порошковій формі.

5. Здійснено випуск експериментальних зразків ПАР (Диспергатор СМФ-90, Диспергатор СМФ-130) для дослідницьких випробувань (Додаток А).

6. Проведено випробування диспергаторів з позитивними висновками:

а) на діючому обладнанні підприємства ПП«Інтергазсинтез» (м. Рубіжне) в якості диспергатора. Виготовлені зразки фарб з рухомою тиксотропною консистенцією що за фізико-хімічними показниками відповідають умовам ТУ У 24.6-32803942-021:2010 Фарби фасадні воднодисперсійні СИНТЕГО-ВДС (Додаток Б);

б) в умовах підприємства ДП «Хімтекс» (м. Херсон) при фарбуванні текстильних виробів в якості вирівнювача (Додаток В);

в) в умовах підприємства ПАТ Компанія «Ельба» (м. Київ) в якості добавок до бетонних сумішей при виготовленні плитки тротуарної (Додаток Г).

7. На основі вивчених токсикологічних властивостей, встановлено, що розроблена ПАР – продукт конденсації фенолу, формальдегіду та сульфіту натрію, відноситься до IV класу небезпеки (малобезпечні речовини) згідно з ГОСТ 12.1.007 та може бути рекомендована для використання у виробництві виробів, що стикаються зі шкірою людини. Наприклад, текстильно-допоміжні речовини, добавки технологічних операцій фарбування і друкування тканин, а також як добавки до бетонних сумішей, що використовуються у будівельній промисловості та інших галузях промисловості.

8. На основі вивчення колоїдно-хімічних властивостей отриманих ПАР та їх випробувань запропоновано можливі галузі практичного застосування Диспергатора СМФ-90 і Диспергатора СМФ-130 :

- в якості диспергатора при подрібненні барвників та пігментів;

- в якості диспергатора та стабілізатора емульсій при виготовленні водоемульсійних, латексних фасадних красок;
- в якості вирівнювачів при фарбуванні текстильних виробів;
- в якості стабілізатора, пластифікатора бетонних систем у виробництві будівельних матеріалів.

9. Результати дисертаційної роботи використані на підприємстві ТОВ «Торговий дім «Українські смоли»» (м. Рубіжне) для проведення вдосконалення технологічної схеми діючого виробництва смол, з метою використання стічних феноловмісних вод підприємства (Додаток № Д).

10. Результати дисертаційної роботи використані в навчальному процесі в Інституті хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля на кафедрі екології та технології полімерів – у якості вихідних матеріалів для дипломного проектування при підготовці бакалаврів та магістрів зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», в матеріалах практичних занять з дисциплін «Технологія високомолекулярних сполук», «Технологія лакофарбових покриттів» (Додаток Е).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hargreaves T. «Chem. Brit.», 2003. - vol. 39. - № 7.- p. 38-41
2. Bogumil E. Brycki, Iwona H. Kowalczyk, Adrianna Szulc, Olga Kaczerewska and Marta Pakiet. Multifunctional Gemini Surfactants: Structure, Synthesis, Properties and Applications, Application and Characterization of Surfactants, Reza Najjar. – 2017. — Режим доступу: <https://www.intechopen.com/books/application-and-characterization-of-surfactants/multifunctional-gemini-surfactants-structure-synthesis-properties-and-applications>
3. Surfactants Market by Type (Anionic, Non-Ionic, Cationic, and Amphoteric), Application (Home Care, Personal Care, Industrial & Institutional Cleaning, Textile, Elastomers & Plastics, Agrochemicals, and Food & Beverage), Region - Global Forecast to 2025. — Режим доступу: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biosurfactants-market-493.html>
4. Richard J. Farn. Chemistry and Technology of Surfactants. Blackwell Publishing Ltd, — 2006. — 315 p.
5. Голомб Л.М. Физико-химические основы технологии выпускных форм красителей. – Л.: Химия, 1974. — 224 с.
6. Maas H., Narbeshuber T., Röper M. (BASF AG). Заявка Германії 10039995 (2000); РЖХ, 2003, № 13, 19Н58П
7. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: моногр. / Русанов А.И., Щекин А.К. - СПб.: Лань, 2016. - 612 с.
8. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др. Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. - Л.: Химия, 1979. - 376 с.

9. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностноактивные вещества и полимеры в водных растворах. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. - 526 с.
10. Неудачина, Л. К. Применение поверхностно-активных веществ в анализе: [учеб. пособие] / Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова // М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 76 с.
11. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества : справочник / под ред. А.А. Абрамзона и Е.Д. Щукина. – Л. :Химия, 1984. – 392 с.
12. Щукин, Е.Д. Коллоидная химии : учебник для университетов и химико-технолог. вузов / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М. : Высш. шк., 2007. – 444 с.
13. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. – М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. – 768 с.
14. Шиц Л. А. Высокомолекулярные поверхностно-активные вещества // Большая российская энциклопедия. Том 6. – Москва, 2006. –135 с.
15. Федулов, А.А. Применение поверхностно-активных веществ (стабилизаторов) для улучшения свойств связных грунтов в условиях дорожного строительства : дис. кандидата техн. наук / А.А. Федулов. – Москва, 2005. – 165 с.
16. Стив, Дж. В. Супрамолекулярная химия / Дж. В. Стив, Дж. Л. Этвуд. – М. : Академ книга, 2007. – 896 с.
17. Коваль С.В. Модифицирование – магистральное направление совершенствования технологии и свойств бетона / С.В. Коваль // Будівельні матеріали та вироби, 2004. – № 4. – С. 20-24
18. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / Под науч. ред. Л. П. Зайченко. — СПб.: Профессия. 2005. — 240 с.

19. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Том 2. Колорирование текстильных материалов. –М.: Химия, 2001. – 540 с.
20. Хейлен, В. Добавки для покрытий на водной основе [Текст] / В. Хейлен. – Vincentz Network GmbH, 2009. – 222 с.
21. Волков В. А. Поверхностно-активные вещества. Применение для производства и модификации текстильных материалов: [Электронная книга eBook] / В. А. Волков. – Режим доступа: [www/ URL: http://e-science.sources.ru](http://www.e-science.sources.ru) – 15.07.2010 г.
22. Перчаткина В. Г. Ассортимент поверхностно-активных веществ и красителей для обработки кожи // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №16. – Режим доступа: [www/ URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/assortiment-poverhnostno-aktivnyh-veschestv-i-krasiteley-dlya-obrabotki-kozhi>](http://www.cyberleninka.ru/article/n/assortiment-poverhnostno-aktivnyh-veschestv-i-krasiteley-dlya-obrabotki-kozhi)
23. О. О. Шишкін. Дослідження впливу сполук перехідних елементів на міцелярний каталіз формування міцності реакційного порошкового бетону / Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2016. – № 2(6). – С. 60–65. DOI: 10.15587/1729-4061.2016.63957
24. Obinna C Nwinyi, Flynn W Picardal, Thuy T An, Olukayode O Amund. Aerobic degradation of naphthalene, fluoranthene, pyrene and chrysene using indigenous strains of bacteria isolated from a former industrial site / Canadian Journal of pure and applied sciences. – 2013. – Vol. 7. – No. 2. – P. 2303-2314
25. Моющие, чистящие и дезинфицирующие вещества. Прикладная органическая химия/ А.Т. Солдатенков, Т. А. Ле, Х. Х. Чыонг, А.И. Комарова, Т. К. Мандал, Н. М. Колядина, /Под редакцией А. Т. Солдатенкова. – Ханой: «Издательство Вьетнамского Национального Университета», 2014. – 274 с.
26. P. Marco J., Llorens. Understanding of naphthalene sulfonate formaldehyde condensates as a dispersing agent to stabilise raw porcelain gres

suspensions: Surface adsorption and rheological behaviour / Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2007. – Vol. 299, Issues 1–3. – P. 180-185

27. P.Marco, M.Carballo, J.Llorens. Stabilization of raw porcelain gres suspensions with sodium naphthalene sulfonate formaldehyde condensates / Applied Clay Science. – 2009. – Vol. 42, Issues 3–4. – P. 473-477

28. Safaa M.A., El-Gamal, Fawzia M., Al-Nowaiser, Asmaa O.Al-Baity Effect of superplasticizers on the hydration kinetic and mechanical properties of Portland cement pastes / Journal of Advanced Research. – 2012. – Vol. 3, Issue 2. – P. 119-124

29. Qian, Ye, and Geert De Schutter. Different Effects of NSF and PCE Superplasticizer on Adsorption, Dynamic Yield Stress and Thixotropy of Cement Pastes / Materials (Basel, Switzerland). – 2018. – Vol. 11(5). – 695 p.

30. Sylvester O. Osuji, Dafe Ikogho, Current Effects of Naphthalene Based Superplasticizer's Addition Process on Water Reduction and Grade C20/25 Concrete's Compressive Strength / Journal of Civil Engineering Research. – 2018. – Vol. 8 No. 1. – P. 9-14

31. Производство нафталина в СНГ / Евразийский химический рынок. – 2008. – №9(45). – С. 38-47

32. Thomas Aro, Pedram Fatehi. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin / ChemSusChem. – 2017. – Vol.10. – P. 186 – 1877

33. D.S. Bajwa, G. Pourhashem, A.H. Ullah, S.G. Bajwa. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact / Industrial Crops and Products. – 2019. – Vol. 139. – 111526 p.

34. O. Road, T. Bay. Preparation of sulfomethylated softwood kraft lignin as a dispersant for cement admixture / RSC Adv. – 2015. – 5 p.

35. Huang, C., Ma, J., Zhang, W., Huang, G., Yong, Q. Preparation of Lignosulfonates from Biorefinery Lignins by Sulfomethylation and Their

Application as a Water Reducer for Concrete / Polymers. – 2018. – Vol.10(8). – 841 p.

36. Guang Yu, Bin Li Haisong Wang. Preparation of Concrete Superplasticizer by Oxidation-Sulfomethylation of Sodium Lignosulfonate / Bioresources. – 2013. – Vol. 8(1). – P. 1055-1066

37. Xiao-Xia Ye, Wei Luo, Li Lin, Yu-qing Zhang, Ming-hua Liu. Quaternized lignin-based dye dispersant: Characterization and performance research / Journal of Dispersion Science and Technology. – 2017. – Vol.38(6). – P. 852-859

38. Qin, Y., Yang, D., Gu, F. et al. Biorefinery lignosulfonates as a dispersant for coal water slurry / Sustain Chem Process. – 2016. – Vol. 4(1). – Режим доступа: doi: <https://doi.org/10.1186/s40508-016-0050-0>

39. Воронин А. Обзор рынка целлюлозы Украины / А. Воронин // Бумага и жизнь. – 2004. – № 11. – С. 16–22

40. Seo, J. S., Keum, Y. S., & Li, Q. X. Bacterial degradation of aromatic compounds / International journal of environmental research and public health. – 2009. – Vol.6(1). – P. 278–309

41. Fauziah F. Rochman¹, Andriy Sheremet¹, Ivica Tamas, Alireza Saidi-Mehrabad, Joong-Jae Kim, Xiaoli Dong, Christoph W. Sensen, Lisa M. Gieg, Peter F. Dunfield. Benzene and Naphthalene Degrading Bacterial Communities in an Oil Sands Tailings Pond / Microbiol. – 2017. – Vol. 8. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01845>

42. Bisht Sandeep, Pandey Piyush, Sood Anchal, Sharma Shivesh, Bisht N. S. Biodegradation of naphthalene and anthracene by chemo-tactically active rhizobacteria of populus deltoids / Brazilian Journal of Microbiology. – 2010. – Vol.41(4). – P. 922-930

43. Karimi, B., Habibi, M. & Esvand, M. Biodegradation of naphthalene using Pseudomonas aeruginosa by up flow anoxic-aerobic continuous flow combined bioreactor / J Environ Health Sci Engineer. – 2015. – P. 13, 26

44. Lee, Y., Lee, Y. & Jeon, C.O. Biodegradation of naphthalene, BTEX, and aliphatic hydrocarbons by *Paraburkholderia aromaticivorans* BN5 isolated from petroleum-contaminated soil / *Sci Rep.* – 2019. – 9, 860.
45. Dongqi Wang, Yishan Lin, Wenjing Du, Jidong Liang, Youfeng Ning Optimization and characterization of lignosulfonate biodegradation process by a bacterial strain, *Sphingobacterium* sp. HY-H / *International Biodeterioration & Biodegradation.* – 2013. – Vol. 85. – P. 365-371
46. Biswabandhu Chatterjee, Sanjit Mandal, Debabrata Mazumder. Aerobic biodegradation of lignosulfonate bearing synthetic wastewater using activated sludge / *Journal of the Indian Chemical Society.* – 2019. – 96(4). – P. 461-468
47. Бухаров, С.В. Химия и технология продуктов тонкого органического синтеза [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Г.Н. Нугуманова, Казан. нац. исслед. технол. ун-т, С.В. Бухаров .— Казань: КНИТУ, 2013 .— 267 с.
48. Харлампович Г.Д. Фенолы / Г.Д. Харлампович, Ю. В.Чуркин. – М.: Химия, 1974. – 377с.
49. Гурвич Я.А., Кумок С.Т., Промежуточные продукты, органические красители и химикаты для полимерных материалов: Учебн. Пособие – 3 изд. перераб. и доп. – М:Выс.шк., 1989. – 304 с.
50. Гордаш Ю.Т. Алкилсалицилатные присадки к нефтепродуктам. - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1993. – 153 с.
51. Курашев, М.В. Масс-спектральное исследование продуктов алкилирования фенола винилбензолом и бензиловым спиртом / М.В. Курашев, А.И. Микая, А.В. Иванов// *Нефтехимия.* — 1990. — No4. — С. 563-569
52. I. Dolganova, I. Dolganov, E. Ivanchina, E. Ivashkina. Alkylaromatics in Detergents Manufacture: Modeling and Optimizing Linear Alkylbenzene Sulfonation // *Journal of Surfactants and Detergents.* – 2018. – Vol.21. – P. 175-184

53. Бахман А., Мюллер К. Фенопласты.— М.: Химия, 1978 – 288 с.
54. Вольфович С.И. Общая химическая технология. Том 2. Вольфович С.И., Роговин З.А., Руденко Ю.П., Шманенков И.В., под ред. акад. Вольфовича С.И., М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959. — 848 с
55. Основы химии и технологии ароматических соединений /М. В. Горелик, Л. С. Эфрос. — М. : Химия , 1992. — 640 с.
56. Чмутов К. (ред.) Ионный обмен и его применение. — М.: Изд. АН СССР, 1959. — 319 с.
57. Барг Э.И. Технология синтетических пластических масс / Э. И. Барг ; под ред. чл.-кор. АН СССР проф. С. Н. Ушакова. — Л.: ГХИ, 1954. — 656 с.
58. Угрюмов П.Г. Химическая переработка углеводов, жиров и белков. Пособие для учителей. — М.: Учпедгиз, 1958. — 254 с.
59. Лузин А.П. и др. Органическая химия. 2-е изд., перераб. и доп. / под ред. Н. А. Тюкавкиной — М.: Медицина, 1998. — 496 с.
60. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Перевод с англ. — М.: "Мир", 1974. — 1133 с.
61. Джильберт Э. Е., Сульфирование органических соединений, пер. с англ. / Под ред. А. И. Горшеневича. — М.: Химия, 1969. — 415 с.
62. Деминерализация методом электродиализа [Текст] : (Ионитовые мембраны) : Пер. с англ. / Под ред. Б. Н. Ласкорина и Ф. В. Раузен. — М. : Госатомиздат, 1963. — 351 с.
63. Долгов Б. Н. Катализ в органической химии [Текст] : [Учеб. пособие для хим. специальностей вузов]. - 2-е изд., перераб. и доп. — Л. : Госхимиздат, 1959. — 807 с.
64. Общая органическая химия, т. 5, пер. с англ. / Под ред. Н. К. Кочеткова. — М.: Химия, 1983. — 720 с.
65. Q. Wang, F. Liu, S. Yu. Preparation of sulfomethylated phenol formaldehyde resin. 2008. — Режим доступа: URL:

https://www.researchgate.net/publication/291081246_Preparation_of_sulfomethylated_phenol_formaldehyde_resin

66. В.А. Журавлев, Т.В. Мурашкина. Исследование процесса и состава продуктов сульфометилирования фенола // Вестник Кузбасского государственного технического университета. Химическая технология. – 2005. – Номер 6. – С. 85–87.

67. Juan Manuel Péreza, Francisco Rodrígueza, M. Virginia Alonsoa, Mercedes Olieta, Juan M. Echeverría. Characterization of a novolac resin substituting phenol by ammonium lignosulfonate as filler or extender / BioResources. – 2007. – 2(2). – P. 270–283.

68. Метсик Р.Э., Калде Л.Я., Рохумяли Э.Ю. Испытания ингибиторов коррозии металлов полученных сульфометилированием сланцевых фенолов.// Защита металлов. – 1972. – Т.VIII. – №2. – С. 211-212

69. Reih G. Das Leder, №9, 1957, P. 9-15

70. Reih G. Das Leder, 9, №2, 1958, P. 7-15

71. Чернов Н.В., Аронина Ю.Н., Гайдаров Л.П. Технология кожи и меха. – Гизлегпром, 1959. – 720 с.

72. ГОСТ 6848-79 Диспергатор НФ технический. Технические условия (с Изменениями N 1, 2)

73. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. – М.: Мир, 1980. – 327 с.

74. Яновская Л.А., Юфит С.С. Органический синтез в двухфазных системах. – М.: Химия, 1982. – 184 с.

75. Юфит С.С. Механизм межфазного катализа. – М.: Наука, 1984. – 264 с.

76. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. – М.: Мир, 1987. – 482 с.

77. Межфазный катализ: Химия, катализаторы и применение / Ред. Ч.М. Старкс. – М.: Химия, 1991. – 157 с.

78. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика: пер. с англ. / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 504 с.
79. де Векки А. В. Катализ. Теория и практика / А. В. де Векки. — СПб.: Профessional, 2010. — 504 с.
80. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа: учебное пособие / В. М. Байрамов ; под ред. В. В. Лунина. – М.: Академия, 2003. – 253 с.
81. Катализаторы и каталитические процессы: Пер. с яп. / К. Танабе. – М.: Мир, 1993. – 172 с.
82. Островский В.А. Межфазный катализ органических реакций // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – №11. – С. 30-34
83. Каталитическая поликонденсация / Р. С. Барштейн, И. А. Сорокина. – М.: Химия, 1988. – 287 с.
84. Промисловий катализ у нафтопереробці та технології органічних продуктів : монографія / В. М. Жизневський, В. В. Гуменецький ; Нац. ун-т "Львівська політехніка". – Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2010. – 272 с.
85. Chehimi M.M. Aryl Diazonium Salts: New Coupling Agents in Polymer and Surface Science. - Wiley. Chemistry – 2012. – 356 p.
86. Lei Pan, Lintao Yu, Zhiqing Wu, Zhengkai Li, Haifeng Xiang, Xiangge Zhou. Quaternary ammonium salt as alkylation agent in three-component reactions for the synthesis of benzothiazoles in water. - RSC Adv., 2014 – 4 – P. 27775-27779
87. Высокомолекулярные соединения. Часть VI. Синтетические полимеры: учебное пособие / И.И. Журавлева, В.А. Акопьян. – Самара: Издательство «Самарский университет», 2014. – 528 с.
88. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей. Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 384 с.

89. Reactions and synthesis in surfactant systems / J. Texter. – New York: Dek-ker, 2001. – 433 p.
90. Holmberg K., Shah J., Schwuger M. Handbook of applied surface and colloid chemistry. – JOHN WILEY, 2002. – 591 p.
91. Holmberg, K. Organic reactions in microemulsions / K. Holmberg // Curr. Opp. Coll. 1.terface Sci. – 2003. – V.8. – P. 187-196
92. Handbook of microemulsion science and technology / P. Kumar, K.L. Mittal, Eds. – New York: Dekker, 1999. – 849 p.
93. Русанов А.И. Детализация теории мицеллообразования неионного ПАВ на основе закона действия масс // Коллоидный журнал. – 2016. – Т.78. – №3. – С.358-364
94. Коллоидная химия: Учебник для университетов и химико-технолог. вузов / Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 445с.
95. Баранова Ю.Б. Синтез производных 4-изонилфенола и ингибиторы коррозии на их основе: Дис. канд. техн. наук, специальность 02.00.03. – Казань. – 2006. – 158 с.
96. Пармон В. Н. Мицеллярный катализ // Большая российская энциклопедия. Том 20. – Москва, 2012. – С. 509-510
97. Г.О. Торосян, Н.Р. Оганесян. Конденсация бутилакрилата с 1,3-дикетонами по реакции михаэля в условиях межфазного катализа // Вестник НПУА. “Химические и природоохранные технологии”, 2016. – №1. – С. 38-43
98. Разина И. С. Коллоидные свойства реакционных сред на основе неонолов и цетилтриметиламмоний бромида для гидролиза эфиров кислот фосфора: Дис. канд. хим. наук, специальность 02.00.11. – Казань. – 2009. – 141 с.
99. Глухарева Н.А., Колесникова Е.Н., Лукьянова А.Н. Использование кондуктометрии для определения термодинамических функций мицеллообразования тридецилсульфосукцината натрия // Научные ведомости. – 2003. – №3 (23), вып.4. – С. 38-42

100. Junquera E., Tardajos G., Aicart E. Effect of the presence of beta-cyclodextrin on the micellization process of sodium dodecyl sulfate or sodium perfluorooctanoate in water // *Langmuir*. – 1993. – Vol. 9. – № 5. – P. 1213–1219
101. Umlong I.M., Ismail K. Micellization behaviour of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media // *Colloids and Surfaces - A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007. – Vol. 299. – № 3. – P. 8-14
102. Soniaa S.S., Panjabib S.H., Sastryaa N.V. Effect of non-electrolyte additives on micellization and clouding behavior of silicone surfactant in aqueous solutions // *Colloids and Surfaces – A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011. – Vol. 377. – № 3. – P. 205-211
103. Mohajeri Eh., Noudeh Gh.D. Effect of temperature on the critical micelle concentration and micellization thermodynamic of nonionic surfactants: Polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters // *E-Journal of Chemistry*, 2012. – Vol. 9. – № 4. – P. 2268–2274
104. А. И. Русанов, А.К. Щекин. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. – Санкт-Петербург: Лань, 2016. – 612 с.
105. Dunstan, D.E. An electrokinetic study of micellar solutions / D.E. Dunstan, L.R. White // *J. Colloid and Interface Sci*, 1990. – V.134. – P.147-151
106. Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems, Surfactant Science Series / M. Gratzel, K. Kalyanasundaram Eds. – New York: Dekker, 1991. – Vol.38. – 536 p.
107. Русанов, А.И. Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 1. Общие положения / А.И. Русанов, Ф.М. Куни, А.К. Щекин // *Коллоид. журн.*, 2000. – Т.62. – С. 199-203
108. Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. – N.Y.: John Wiley & Sons, 2004. – 444 p.
109. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М:Химия, 1967. – 208 с.

110. Позднякович С.А., Цыгунова Н.С., Полищук С.А. Определение массовой доли серы в серосодержащих поверхностно-активных веществах // Укр. хим. журнал. – 1989. – №11. – С. 1220-1222
111. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. – 975 с.
112. Полищук С.А., Попов Е.В., Шалимова Г.В., Зинченко Ю.Я. Определение содержания активного вещества в диспергаторе НФ методом ИК-спектроскопии // Анилиноокрасочная промышленность. – 1977. – №4. – С. 24-27
113. Полищук С.А., Попов Е.В., Шалимова Г.В., Досовицкий Е.И. Определение состава активного вещества в Диспергаторе НФ методом тонкослойной хроматографии // Анилиноокрасочная промышленность. – 1979. – №5. – С. 13-17
114. Hintzmann K., Langmann I. Versuche zur norinung der Prufmethoden fur Textilhilfsmittel // Mtliland Textilberichte/ –1957. – V.38. – №9. – P.1055-1059
115. Голомб Л.М. Физико-химические основы технологии выпускных форм красителей. – Л.: Химия, 1974. –224 с.
116. Попов Е.В., Мороз В.А., Штанов Н.П., Слепченко В.И. Определение гранулометрического состава пигментов и красителей с помощью весового центрифугального седиментографа СВ-3 // Химическая технология. –1981. – №5. – С.18-21
117. Швец В.И., Полищук С.А.Попов Е.В. К вопросу определения дисперсного состава выпускных форм красителей // Журнал прикладной химии. – 1981. – №7. – С. 1653-1654
118. Г. С. Ходаков. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2003. – т. XLVII. – № 2. – С. 33-44

119. Михайлов Н.В., Ребиндер П.А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем // Коллоид.журн. – 1955. – т.17. – №2. – С.107-119
120. Ребиндер П. А. Избранные труды / П. А. Ребиндер. — М.: Наука, 1978. — 371 с.
121. Попов Е.В. Научные основы технологии водонерастворимых органических красителей и их выпускных форм: Дис. доктора. техн. наук, специальность 05.17.04. – Рубежное. – 2004. – 389 с.
122. Derry R.L., Higginbottom R.S. JSDC, 1955. — v.69. — 559 p.
123. Соколенко Н.М. Вивчення умов процесу конденсації фенолу, формальдегіду та сульфіту натрію в технології водорозчинних поверхнево-активних речовин / Соколенко Н.М., Попов Є.В. // Вісник СХУ ім. В.Даля. – 2019. – №.8 (256). – С.81–85
124. Зимон А.Д., Адгезия пыли и порошков. — М: Химия, 1976. — 432 с.
125. Sokolenko N., Ruban E., Ostrovka V., Moroz O., Popov Ye., Sedych N. Study of the toxicological characteristics of water-soluble surface-active substances obtained based on phenol, formaldehyde and sodium sulphite // Technology audit and production reserves. – Kharkiv. – 2020. – No 1/3(51). – P. 44–47
126. Н.Л. Глинка Общая химия. Учебное пособие для вузов / под. ред. А.И. Ермакова. — М: Интеграл-Пресс, 2000. — 728 с.
127. Фендлер Е. Мицеллярный катализ в органических реакциях: кинетика и механизм / Е. Фендлер, Дж. Фендлер // Методы и достижения физико-органической химии: Пер. с англ. М.: Мир. – 1973. – С. 222-361
128. N. Sokolenko. Technology of obtaining water-soluble surface-active substances by the method of phenol sulfomethylation / N. Sokolenko, Ye. Popov, K. Fastovetska // Eastern-european journal of enterprise technologies. – 2020. – Vol.4, – № 6(106). – P. 45–53

129. Соколенко Н.М. Использование фенольных сточных вод коксохимических производств в технологии пластифицирующих добавок для бетона / Соколенко Н.М., Попов Е.В., Рубан Э.В., Фастовецкая Е.В. // Вісник СНУ ім. В.Даля. – 2016. – №.5 (229). – С.14–18

130. ГОСТ 24211-2003 Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические требования.– 2004. – 15 с.

131. А.С. Загайчук. Хімічні добавки для бетонів, будівельних розчинів та ремонтних композицій. Каталог / А.С. Загайчук, В.П. Корецький, В.М. Лемехов. — Київ: Інститут гідротехніки і меліорації УААН, 2001. — 43 с.

132. Hager M. Organic Reactions in Microemulsions / M. Hager, F. Currie, K. Holmberg // Chemistry and Materials Science. — 2003. — Vol. 227. — P. 53-74

133. N. Sokolenko. Studying the process of phenol sulfomethylation in the technology of water soluble surfactants / N. Sokolenko, E. Ruban, Ye. Popov // Technology audit and production reserves. – 2019. – № 1/3(45). – P. 27–29

134. Соколенко Н.М. Використання відходів коксування вугілля для синтезу поверхнево-активних речовин / Соколенко Н.М., Островка Я.В., Попов Є.В. // Матеріали V Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молодь: наука та інновації». – Дніпро: ДонНУ, 2017. – Том 10. – С. 105–106

135. Соколенко Н.М. Утилізація відходів суміші динітроантрахінонів в синтезі барвника сірчастого коричневого Ч з використанням диспергатору ФС / Соколенко Н.М., Мороз О.В., Попов Є.В. // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів». – Рубіжне: видавець О. Зень, 2018. – С. 132-134

136. Соколенко Н.М. Безвідходні технології диспергаторів-суперпластифікаторів на основі відходів коксування вугілля / Соколенко Н.М., Попов Є.В. // Збірник матеріалів V Міжнародної науково-практичної

конференції «Хімія, Біо- і Нанотехнології, Екологія та Економіка в Харчовій та Косметичній Промисловості». – Харків: НТУ «ХП», 2017. – С. 86

137. Бакшеева Н.В. Изучение методов сульфометилирования фенола для безотходной технологии получения анионоактивных ПАВ / Бакшеева Н.В., Соколенко Н.М., Попов Є.В. // Матеріали VI Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молодь: наука та інновації». - Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2018. – Т.10. – С. 128-130

138. Sokolenko N. Technology of plasticizing additives for concrete using phenolic wastewater of cokechemical plants / Sokolenko N., Popov E.V // Book of Abstracts Conference of Y oung Scientists at EastWest Chemistry Conference. – Lviv: Lviv Polytechnic National University, 2018. – P. 69

139. Соколенко Н.М. Вивчення технології отримання нових водорозчинних поверхнево-активних речовин на основі фенолу та формальдегіду у водному середовищі з використанням відходів виробництва / Соколенко Н.М., Попов Є.В. // Матеріали X Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Наукова весна – 2019». – Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2019. – Т.10. – С. 133-134

140. Соколенко Н.М. Використання забруднених фенолом стічних вод у виробництві поверхнево-активних речовин / Соколенко Н.М., Попов Є.В. // Матеріали V Всеукраїнської науково-практичної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів - 2019». – Рубіжне: видавець О. Зень, 2019. – С. 92-93

141. Чернікова В. А. Пластифікуючі добавки для бетонів на основі феноло-формальдегідної смоли / Чернікова В. А., Соколенко Н.М. // Матеріали V Всеукраїнської науково-практичної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів – 2019». – Рубіжне: видавець О. Зень, 2019. – С. 28-29

142. Соколенко Н.М. Дослідження процесу синтезу аніоноактивних СПАР методом непрямого сульфування фенолу із нафтогазової сировини /

Соколенко Н. М., Островка В. І., Попов Є. В. // Матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2020. – С. 283-285

143. Малий А. Розширювач для виробництва свинцевих акумуляторів / Малий А., Соколенко Н.М // Матеріали VI Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів». – Рубіжне: видавець О. Зень, 2020. – С. 43-44

144. Стегайлов І.О Розробка технології суперпластифікатора бетонних сумішей на основі відходів коксохімічних виробництв/ Стегайлов І.О., Соколенко Н.М. // Матеріали VI Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів». – Рубіжне: видавець О. Зень, 2020. – С. 83-84

145. Соколенко Н.М., Попов Є.В., Ісак О.Д. Патент на корисну модель № 124835 Спосіб одержання диспергатору 2018. Заявка № u 2017 10768

146. Технологічні основи утилізації та рекуперації твердих промислових та побутових відходів : навчальний посібник (для студентів напряму 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», спеціальності 101 «Екологія» та 183 «Технології захисту навколишнього середовища») / Рубан Е.В., Островка М.В., Куцька Н.Б., Соколенко Н.М., Будрик О.І.; під загал. ред. проф. Попова Є.В. — Сєверодонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2018.— 312 с.

Додаток А

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «Торговий дім»
Українські смоли»
Д.В. Подорога
02 2020 р.



ПРОТОКОЛ

впровадження у виробництво
технології двох зразків ПАР: сульфометильованого фенолу
(диспергатор СМФ-130 та диспергатор СМФ-90)

Рубіжне

14 лютого 2020 р.

В дослідженнях приймали участь:

від ТОВ «Торговий дім» Українські смоли»

Технічний керівник

Директор з виробництва



Саєнко Ю.Б.

Крамаренко М.М.

від ІХТ СНУ ім. В. Даля

Зав. кафедри екології та технології полімерів

Здобувач



Є.В. Попов

Соколенко Н.М.

Інститутом Хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля кафедрою екології та технології полімерів підприємству ТОВ «Торговий дім» Українські смоли» надані вихідні дані на освоєння технології ПАР: сульфометильованого фенолу (Диспергатор СМФ-130 та Диспергатор СМФ-90). На основі цих вихідних даних на діючих схемах виробництва проведено виготовлення дослідно-промислової партії двох зразків Диспергатору СМФ-130 та Диспергатору СМФ-90 в кількості 50 кг кожного.

Отримані аніонактивні ПАР на основі сульфометильованих продуктів конденсації фенолу з формальдегідом представляють собою порошки коричневого кольору з показниками якості, показаними в табл.1

Таблиця1 - Фізико-хімічні показники диспергаторів

Найменування показника	Вимоги вихідних даних		Результати дослідно-промислової партії	
	Диспергатор СМФ-130	Диспергатор СМФ-90	Диспергатор СМФ-130	Диспергатор СМФ-90
Зовнішній вигляд	Порошок світло-коричневого кольору	Порошок світло-коричневого кольору	Порошок світло-коричневого кольору	Порошок світло-коричневого кольору
Показник активності іонів водню (рН) водного розчину диспергатора СМФ-130 з масовою долею речовини 2,5%	7-9	8-9	8	9
Масова доля активної речовини у перерахунку на суху речовину, %	50-60	50-60	55	50
Масова доля води, %, не більше	5	5	5	5

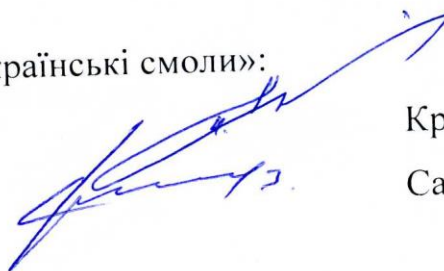
Висновки

1. На технологічних схемах виробництва ТОВ «Торговий дім» Українські смоли» проведено напрацювання двох зразків ПАР: сульфометильованого фенолу (Диспергатор СМФ-130 та Диспергатор СМФ-90), що є продуктами конденсації фенолу з формальдегідом при одночасному сульфуванні сульфідом натрію в кількості по 50 кг.
2. При напрацюванні дослідних зразків диспергаторів технологічні труднощі не відмічені.
3. За фізико-хімічними показниками диспергатори відповідають вимогам вихідних даних Замовника.
4. Одержані продукти, направлені на випробування, як допоміжні речовини при виробництві лакофарбових композицій.

Від ТОВ «Торговий дім» Українські смоли»:

Директор з виробництва

Технічний керівник



Крамаренко М.М.

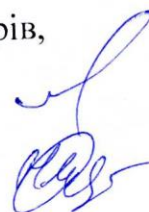
Сасенко Ю.Б.

Від ІХТ СХУ ім. В. Даля:

Зав. кафедри екології та технології полімерів,

д.т.н., професор

Здобувач



Є.В. Попов

Н.М. Соколенко

Додаток Б



випробування дослідної партії

аніонактивних ПАР на основі сульфометильованих продуктів конденсації фенолу з формальдегідом (Диспергатор СМФ-130, Диспергатор СМФ-90) в виробництві фарби фасадної водно -дисперсійної СИНТЕГО-ВДС .

Дійсним актом підтверджується, що на діючому обладнанні підприємства ПП «ІнтерГазСинтез» за рецептурою і технологією підприємства напрацьовано по 20 кг дослідних зразків фарби фасадної воднодисперсійної СИНТЕГО-ВДС. При виготовленні фарб було замінено диспергатор Оротан N-4045(Rohm and Haas Europe Tradiding Aps., Об'єднана Європа) на запропоновані Диспергатор СМФ-130 та Диспергатор СМФ-90 (виробництва ТОВ «Торговий дім. Українські смоли») в еквівалентній кількості.

Були отримані зразки фарб з рухомою тиксотропною консистенцією. Фізико-хімічні показники фарб показані в таблиці 1.

Таблиця 1 - Фізико-хімічні показники фарб згідно ТУ У 24.6-32803942-021:2010 ФАРБИ ФАСАДНІ ВОДНОДИСПЕРСІЙНІ СИНТЕГО-ВДС. ТЕХНІЧНІ УМОВИ.

№ п/п	Найменування показника	Вододисперсійна фарба з використанням диспергатору Оротан N-4045	Вододисперсійна фарба з використанням Диспергатору СМФ-130	Вододисперсійна фарба з використанням Диспергатору СМФ-90	Метод контролю
1	Зовнішній вигляд	Пастоподібна тиксотропна	Пастоподібна тиксотропна	Пастоподібна тиксотропна	Візуальне

	маса сторонніх включень	без маса сторонніх включень	маса сторонніх включень	без маса сторонніх включень	
Густина, г/см ³	Від 1,3 до 1,5	1,4	1,5	Згідно з ГОСТ 28513	
Стійкість плівки до статичної дії води при температурі (20±0,5)°C, год., не менше:	24	24	24	По ГОСТ 9.403, метод А	
Масова доля нелетких речовин, %, не менше	55	55	56	Згідно з ГОСТ 17537	
рН фарби (показник активності іонів водню)	Від 7 до 10,5	9	9.4	Згідно з ГОСТ 28196	
Час висихання покриття до ступіню 3, за температури (20 ±2) °C годин, не більше	1	1	1	Згідно з ГОСТ 19007	

Висновки

1. При напрацюванні дослідних зразків фарб технологічні труднощі не помічені.

2. За фізико-хімічними показниками фарби відповідають вимогам і нормам ТУ У 24.6-32803942-021:2010

3. На підставі проведених лабораторних випробувань дослідних зразків фарб можна зробити висновок, що Диспергатор СМФ-130 та Диспергатор СМФ-90 придатні для використання в виробництві водно-дисперсійних фарб.

Від ПП «ІнтерГазСинтез»:

Заступник директора
з виробництва



Доценко М.Р.

Від ІХТ СНУ ім. В. Даля:

Зав. кафедри екології
та технології полімерів



Є.В. Попов

Здобувач



Н.М. Соколенко

Додаток В

**Акт**

випробування аніонних поверхнево-активних речовин (ПАР) на основі сульфометильованих продуктів конденсації фенолу з формальдегідом (Диспергатор СМФ-130, Диспергатор СМФ-90) в якості вирівнювачів забарвлень при фарбуванні активними барвниками целюлозних матеріалів.

Диспергатори марок СМФ-130 і СМФ-90 представляють собою жовто-коричневі вязкі рідини аніонного характеру, стабільні в кислому (до рН2) і лужному (рН14) середовищі. Продукти дуже добре розчиняються в холодній і гарячій воді. Водні розчини прозорі. При нагріванні до кипіння не міняють консистенцію і не мутніють.

Показники	СМФ-130	СМФ-90
Массова доля активної речовини, %	45,3	44,1
Водневий показник (рН) 3%-ного р-ну	8,5	9,1

Фарбування вязаних шкарпеток складу бавовна:поліамід (90:10) проводили в чорний колір Реаколом чорним НН на фарбувальній машині Infra Colour.

Режим фарбування приведений нижче.

1 крок. Виварювання

Коловет АН -1,0 г/л,

Температура 85-95°C 30 - 45 мин.

2 крок. Фарбування

Крок 2.1 Реакол чорний НН - 8%

Диспергатор СМФ-130(чи СМФ-90) - 2,0 г/л.

30 хвилин на остигаючій ванні (без підігріву).

Крок 2.2. Охолоджували ванну до 60°C і додавали поварену сіль 60 г/л.

Крок 2.3. Іще через 30 мин добавляли кальціновану соду 20 г/л.

Температура (60±5)°C. 60 хвилин

3 крок. Промивання проводили гарячою і теплою (підкисленою оцтовою кислотою 1 г/л) водою.

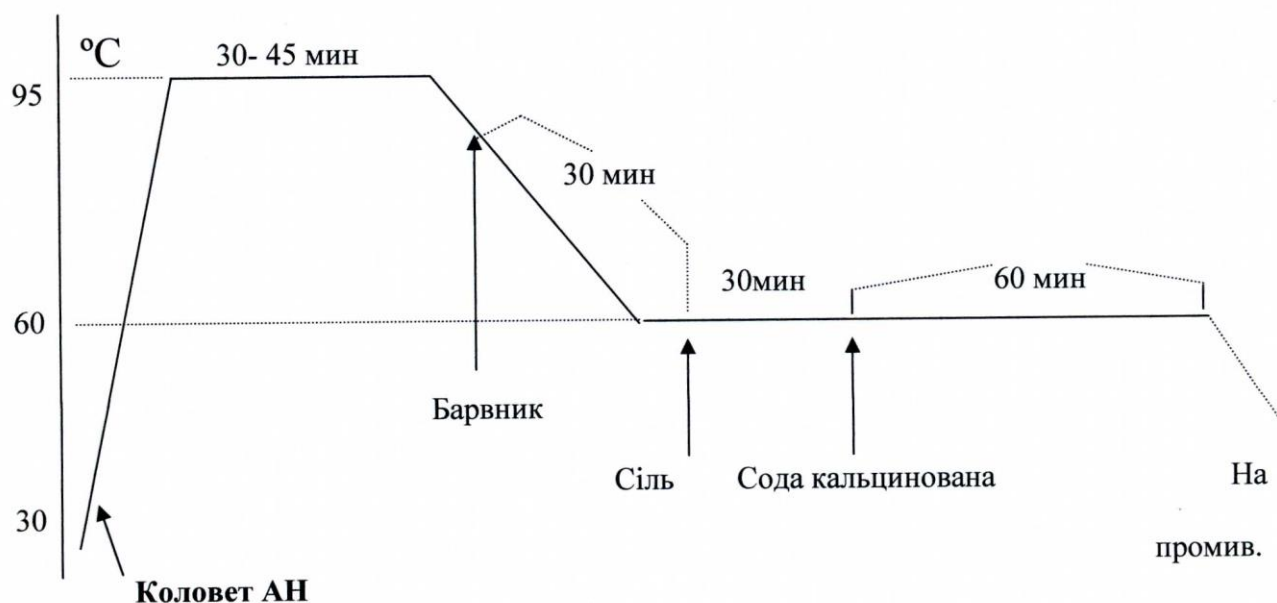
4. Закріплення Колофікс Конц - 0,8 %.

Температура 40°C 20 хвилин.

рН= 4-5 (оцтовою кислотою)

5 крок. Помякшування Колосил конц - 0,3%

Діаграма фарбування



Результати фарбування.

1. Одержали глибокий чорний колір на шкарпетках із використанням обох диспергаторів.
2. Рівнота фарбування досить висока (ΔE з різних части шкарпетки і різних шкарпеток не перевищує 0,1 на спектрофотометрі SpectraScan 5100)

Висновок

1. ДП „Хімтекс” готовий розглянути питання закупівлі Диспергатора СМФ-130 або Диспергатора СМФ-90 для виробництва вирівнювача для фарбування активними барвниками.
2. ДП „Хімтекс” готовий включити Диспергатор СМФ-130 або Диспергатор СМФ-90 в асортимент **вітчизняних** текстильно-допоміжних речовин для текстильної промисловості.

Випробування проводила головний колорист

Аббасова Л.Ж.

Додаток Г

Компанія "Ельба"

публічне акціонерне товариство

Україна, 08600, Київська обл., м. Васильків, вул. Володимирська, буд. 22

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Генеральний директор

ПАТ «Компанія «ЕЛЬБА»

К.О. Вагін

2020р.



випробування дослідної партії

аніонактивних ПАР на основі сульфометильованих продуктів конденсації фенолу з формальдегідом (Диспергатор СМФ-130, Диспергатор СМФ-90) у виробництві бетонних тротуарних плиток

Дійсним актом підтверджується, що на діючому обладнанні за рецептурою і технологією підприємства напрацьовано дослідні зразки бетонних тротуарних плиток на основі дрібнозернистого (піщаного) бетону по ГОСТ 26633-2012 в кліматичному виконанні УХЛ по ГОСТ 15150, які призначені для пристрою збірних покриттів тротуарів, пішохідних і садово-паркових доріжок, пішохідних площ і посадкових майданчиків громадського транспорту. В якості пластифікуючих добавок було апробовано дослідну партію двох аніонактивних ПАР на основі сульфометильованих продуктів конденсації фенолу з формальдегідом: Диспергатор СМФ-130 та Диспергатор СМФ-90. Випробування проводилися в порівнянні з пластифікатором лігносульфонатом технічним (ЛІСТ по ТУ 13-0281036-05).

Перед тим, як проводити вивчення фізико-механічних властивостей дослідних зразків бетонних плиток (табл.3), визначили вплив пластифікаторів на терміни схоплювання бетонної суміші (табл.1) по ГОСТ

Р 56587-2015, та легкоукладальність бетонної суміші(табл.2) методом розпливу конуса по ГОСТ 10181.1.

Табл.1 Терміни схоплювання бетонної суміші при температурі 25⁰С

Вид добавки	Початок схоплювання, год.,(супротив penetрації =4,0 МПа)	Кінець схоплювання,год.,(супротив penetрації =24,0 МПа)
Без добавки	2	3
ЛСТ	4	6
Диспергатор СМФ-130	4	7
Диспергатор СМФ-90	4	7

Табл.2. Легкоукладальність бетонних сумішей при температурі 25⁰С

Вид добавки	Розтікання тампонажного розчину,мм (при нормі 180-220мм)
Без добавки	120
ЛСТ	185
Диспергатор СМФ-130	190
Диспергатор СМФ-90	192

Виготовлені квадратні плити марки З.К .4 (довжиною 300 мм, шириною 300 мм, товщиною 40 мм) та визначені показники їх міцності згідно ГОСТ 17608-91 Плити бетонні тротуарні. Технічні умови (зі Зміною N 1). Навантаження зразків проводили безперервно зі швидкістю, що забезпечує підвищення розрахункової напруги в зразку до його повного руйнування в межах $(0,6 \pm 0,4)$ МПа /с при випробуваннях на стиск і в межах $(0,05 \pm 0,02)$ МПа /с при випробуваннях на розтяг. При цьому час навантаження одного зразка мав бути не менше 30 с.

Таблиця 3. Фізико-механічні властивості бетонних плиток

Найменування	Значення показників при використанні	Метод
--------------	--------------------------------------	-------

показника	пластифікаторів:			контролю
	ЛСТ	Диспергатор СМФ-90.	Диспергатор СМФ-130	
Міцність бетону на стиск, кгс / см ² , не менше	360	361	360,3	ГОСТ 10180- 90, п.5.2
Міцність бетону на розтяг при згині, кгс / см ² , не менше	42	42	42	ГОСТ 10180- 90, п.5.3
Водопоглинання бетону плит через добу, W _m , %	1,9	1.6	1.8	ГОСТ 12730.3-78
Стирання, г / см ² , не більше	0.5	0,48	0,5	ГОСТ 13087-81

Висновки

1. При напрацюванні дослідних зразків бетонних сумішей у змішувачі примусової дії тривалість перемішування сировинних матеріалів не перевищувала регламентний час.

2. При дозуванні сумішей у форми технологічні труднощі не помічені.

3. За показниками якості (терміном схоплювання та легкоукладальністю) бетонні суміші, виготовлені при використанні Диспергатора СМФ-130 та Диспергатора СМФ-90, близькі до бетонних сумішей, що містять в якості пластифікатора лігносульфонат натрію в тотожній кількості.

4. За фізико-механічними властивостями виготовлені плити відповідали вимогам ГОСТ 17608-91 Плити бетонні тротуарні. Технічні умови (зі Зміною N 1).

5. На підставі проведених лабораторних випробувань дослідні зразки Диспергатору СМФ-130 та Диспергатору СМФ-90 можливо рекомендувати в якості пластифікаторів бетонних сумішей в виробництві тротуарних плиток для пішохідних і садово-паркових доріжок, пішохідних площ і посадкових майданчиків громадського транспорту.

Від підприємства:

Технолог

Начальник лабораторії

В.І Литвинчук

Т.В. Холоша

Від ІХТ СНУ ім. В. Даля:

Зав. кафедри екології та технології полімерів

Здобувач

С.В. Попов

Н.М. Соколенко

Додаток Д



АКТ

використання результатів досліджень Соколенко Надії Михайлівни, щодо вивчення можливості використання стічних вод виробництва феноло-формальдегідних смол

м. Рубіжне

Дійсним актом підтверджується, що результати дисертаційної роботи Соколенко Н.М. на тему: «Хімія та технологія поверхнево-активних речовин на основі фенолів та їх похідних» використані на підприємстві ТОВ «Торговий дім» Українські смоли».

Метод конденсації фенолу з формальдегідом у водному середовищі, з одночасним сульфуванням сульфітом натрію, апробований при напрацюванні дослідно-промислових зразків Диспергатору СМФ-130 та Диспергатору СМФ-90 у кількості по 50 кг, дозволяє використовувати стічні води підприємства, що містять фенол.

Підприємством прийнято до впровадження результати дисертаційної роботи Соколенко Н.М. і на їх базі заплановано провести вдосконалення технологічної схеми діючого виробництва смол, яке дозволить використання стічних феноловмісних вод.

Директор з виробництва

М.М.Крамаренко

Додаток Е



ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор ІХТ СНУ ім. В. Даля

Павло Андреев

« 8 » 06 2020 р.

АКТ

щодо використання у навчальному процесі

результатів дисертаційної роботи Соколенко Н.М.

«Хімія та технологія поверхнево-активних речовин на основі фенолів
та їх похідних»

м. Рубіжне

« ____ » ____ 2020 р.

Дійсним актом підтверджується, що результати дисертаційної роботи Соколенко Н.М. на тему: «Хімія та технологія поверхнево-активних речовин на основі фенолів та їх похідних» використані в навчальному процесі в Інституті хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля на кафедрі екології та технології полімерів – у якості вихідних матеріалів для дипломного проектування при підготовці бакалаврів та магістрів зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», в матеріалах практичних занять з дисциплін «Технологія високомолекулярних сполук», «Технологія лакофарбових покриттів».

Завідувач кафедри екології
та технології полімерів,
д.т.н., професор

Є.В. Попов