

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ СЕРЫ ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА: ОБЗОР ПАТЕНТОВ

Л.М. Титова, Ю.А. Максименко, Д.В. Ерес

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», г. Астрахань

Основным способом предотвращения выцветания серы в резине является применение ее нерастворимой μ -формы (полимерная сера). Нерастворимая сера используется для увеличения прочности, термостойкости и износостойкости изделий. Она нашла применение также в производстве серных и сероасфальтобетонов для формирования дорожного покрытия в различных отраслях строительства. Термические методы получения полимерной серы (газификация и метод охлаждения расплава) наиболее распространены в мировом промышленном производстве. Но имеется множество до конца нерешенных проблем, таких как низкое содержание целевого продукта, использование высокотоксичных реагентов в производстве, получение плохо диспергируемого в каучуке продукта, возвращение полимерной формы в более устойчивую циклическую восьмичленную в процессе производства и хранения. Таким образом, основные тенденции в развитии методов производства полимерной серы направлены на достижение «трех максимумов» показателей нерастворимой серы, а именно: высокое содержание, высокая диспергируемость и высокая термостойкость. Целью данной статьи является обзор текущих технических достижений в области производства высококачественной полимерной серы на основе анализа мировой патентной литературы последних лет. В объем обзора входит обсуждение путей увеличения стабильности полимерной формы, количественного выхода, снижения электростатического эффекта и улучшения диспергируемости при производстве резины. Рассмотрено применение различных индивидуальных веществ и композиций для получения максимального выхода нерастворимой формы серы с прочно связанными обрывками цепочечной структуры. Представлены условия их применения, концентрации, влияние на термическую стойкость. Показано, что химическая природа стабилизатора и метод его добавления непосредственно влияют на термостойкость продукта и стабильность при хранении. Для улучшения этого комплекса свойств полимерной серы идут по пути усложнения состава добавок и многоступенчатого их введения. Рассмотрены различные варианты традиционных и новых антистатических и диспергирующих добавок, возникающие технические и технологические проблемы при их применении.

Ключевые слова: полимерная сера, стабилизатор, антистатический эффект, дисперсность.

ВВЕДЕНИЕ

Сера является основным сырьем для шинной и резино-технической промышленности. Ее используют в качестве вулканизирующего агента, вводя в виде тонкодисперсного порошка в каучук. Известно, что процесс вулканизации протекает при повышенных температурах и характеризуется изменением химического состава, строения молекулярных цепей в результате распада и перегруппировки связей, образованием поперечных связей между соседними полимерными цепями. За счет этого после остывания резиновое изделие приобретает эластичность и устойчивую форму. Растворимость серы зависит от температуры прямо пропорционально, потому при комнатной температуре возможна диффузия к поверхности и кристаллизация частиц серы в виде дендритов или ромбических кристаллов, если при данных условиях концентрация серы в каучуке становится выше равновесной. Этого можно избежать, если использовать добавки в каучуковую смесь (наполнители, пластификаторы и шинный регенерат).

Однако основным способом предотвращения выцветания серы из резины является применение ее нерастворимой μ -формы (полимерная сера).

Нерастворимая сера используется для увеличения прочности, термостойкости и износостойкости изделий.

Полимерная сера используется также в производстве серных и сероасфальтобетонов для формирования дорожного покрытия в различных отраслях строительства. Ее применение снижает внутренние напряжения и деформации, сокращает усадку бетона, возникновение трещин, которые наблюдаются при использовании технической серы за счет процессов перекристаллизации. Полимерная сера имеет более высокие прочностные характеристики, лучшую адгезию к минеральным наполнителям и бетону.

Ранее были рассмотрены [1] промышленные способы производства полимерной серы, технологические, эксплуатационные трудности при применении конкретного метода, описаны их преимущества и недостатки, а так же проведен анализ основных проблем производства серы.

Термические методы получения полимерной серы (газификация и метод охлаждения расплава) наиболее распространены в мировом промышленном производстве. Но имеется множество до конца нерешенных проблем, таких как низкое содержание целевого продукта, использование высокотоксичных

реагентов в производстве, получение плохо диспергируемого в каучуке продукта, возвращение полимерной формы в более устойчивую S_8 в процессе производства и хранения. Таким образом, основные тенденции в развитии методов производства полимерной серы направлены на достижение «трех максимумов» показателей нерастворимой серы, а именно: высокое содержание, высокая диспергируемость и высокая термостойкость.

Целью данной статьи является обзор текущих технических достижений в области производства высококачественной полимерной серы на основе анализа мировой патентной литературы последних лет. В объем обзора входит обсуждение путей увеличения стабильности полимерной формы, количественного выхода, снижения электростатического эффекта и улучшения диспергируемости при производстве резины.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ СЕРЫ И СТАБИЛИЗАЦИЯ

Полимерная сера имеет ненасыщенную электронную структуру, поскольку самый внешний слой атомов серы на обоих концах все еще содержит 6 электронов, которые находятся в нестабильном и активном состоянии [2]. Это делает ее неустойчивой, так что сера из цепочечной легко возвращается в свою обычную восьмичленную кольцевую растворимую форму. Следы примесей, которые обычно присутствуют в сере, полученной различными методами, вызывают различные типы обрыва цепи, которые придают нерастворимой сере разную стабильность. Процесс перехода от полимерной серы в циклооктасеру известен как «реверсия» [3].

Процесс вулканизации протекает при температуре не ниже 100 °С и полимерная сера подвергается воздействию высокой температуры или воды. В таких условиях, а также в присутствии щелочных веществ, восстановителей и т. д. в качестве добавок, молекулярная цепь легко разрушается и возвращается к стабильной структуре элементарной серы S_8 . Следовательно, полимерная сера без блокирования концов цепи практически не имеет практической ценности для шинной и резино-технической промышленности.

Для исключения обрывов структуры и насыщения электронной структуры полимерной серы в промышленности используют различные химические соединения – стабилизаторы. Наибольшее внимание в настоящее время уделяется в основном поиску наиболее эффективных стабилизаторов для получения полимерной серы. Стабилизация нерастворимой серы для снижения скорости обратного превращения в растворимую форму имеет большое значение как во время производственного процесса (реверсия в

процессе), так и в готовом продукте (реверсия при хранении).

Химическая природа стабилизатора и метод его добавления непосредственно влияют на термостойкость продукта и стабильность при хранении. В соответствии с методом добавления до и после охлаждения и кристаллизации стабилизаторы можно разделить на предварительные и постстабилизаторы [4]. Предварительные стабилизаторы добавляются перед охлаждением, и они участвуют в реакции радикальной полимеризации серы. Постстабилизаторы добавляют во время процесса закалки, сушки и заполнения маслом нерастворимой серы. Чтобы быть уверенным в получении максимальной долговременной стабильности конечного продукта, эффективные концентрации соединений в сере должны поддерживаться во время заключительных операций обработки, перед упаковкой, независимо от того, вводятся ли эти соединения ранее или нет. В зависимости от принятого метода получения может быть предпочтительным использовать одно соединение во время или сразу после операции охлаждения, а другое соединение – во время заключительных операций, чтобы минимизировать наиболее эффективным образом и, соответственно, реверсию во время обработки и в долгосрочной перспективе.

В качестве постстабилизаторов используют персульфат аммония и этилксантогенат натрия [5]. Стабилизатор обеспечивает контакт с нерастворимой серой за счет перемешивания в процессе сушки.

Патент [6] раскрывает стабилизатор в процессе закалки и нанесения покрытия. Стабилизатор, добавляемый в процессе закалки, представляет собой смесь олефинов и галогенидов, содержащих ненасыщенные связи; стабилизатор в процессе нанесения покрытия получают путем добавления полимерного материала в количестве 0,3% – 1,0% от массы серы в порошок нерастворимой серы. Полимерный материал добавляется посредством его растворения в органическом растворителе (сероуглерод, дихлорметан, хлороформ, бензол, толуол, ацетон и другие). Покрытие содержит полимерные вещества, такие как стеариновая кислота, парафин, этиленвинилацетат, гидроксипропилэтилцеллюлоза, полиоксиэтиленгликоль, поливинилацетатная смола, тиокаучук, паракрил, стирол-бутадиеновый каучук.

Стабилизатор для производства высококачественной нерастворимой серы по изобретению [7] вводят в количестве 2,5 – 3,5% от общей массы полученного продукта в нерастворимую серу, полученную после экстракции растворимых аллотропов, и равномерно смешивают, затем вместе сушат и просеивают. Стабилизатор получают в виде

водного раствора персульфата аммония, этилксантогената натрия в соотношении 3:(4 – 5). Происходит химическая реакция с образованием осадка. К надосадочной жидкости добавляют йод (соотношение (119–121): 1) и перемешивают для получения стабилизатора. В этом способе температура сушки оказывает большее влияние на содержание серы в полученном продукте, т.к. увеличение температуры ускоряет реверсию, с другой стороны, для того чтобы стабилизатор проявил свое действие температура должна быть достаточной для его активации (до 60 °С). Термостойкость полученного нерастворимого серного продукта может достигать более 80% после нагревания до 105 °С в течение 15 мин., и она не ухудшается в течение 1 года.

На стадии наполнения маслом полимерной серы в патенте [8] предлагается использование определенного количества полиоксиэтиленового эфира жирного спирта в количестве 0,3-0,5% от общей массы получаемой серы. Его использование в сочетании со стабилизаторами на предыдущих стадиях обеспечивает высокую стабильность и хорошую дисперсность. Соотношение количества стабилизатора и количества добавляемого полиоксиэтиленового эфира жирного спирта должно быть тщательно проконтролировано, чтобы эффективно предотвращать влияние чрезмерного добавления добавок на качество и другие физические и химические свойства полученного продукта.

Таким образом, применение постстабилизаторов может обеспечить высокую термостойкость и качество полимерной серы. Но их использование имеет и множество недостатков. При добавлении постстабилизатора нерастворимая сера становится твердой. Стабилизатор обычно бывает жидким или твердым, и скорость их реакции низкая. Кроме того, в системе присутствует большое количество сероуглерода (или другого растворителя), масла, что дополнительно влияет на контакт и реакцию между стабилизатором и нерастворимой серой.

Поэтому более желательнее использование предварительных стабилизаторов, которые добавляются на стадии полимеризации в расплаве. В настоящее время обычно используемые предварительные стабилизаторы в основном включают следующие вещества: доноры галогена, такие как непосредственно галогены, галогенсодержащие соединения (такие как S_2Cl_2 , $SOCl_2$, $POCl_3$, $SiCl_4$, $TiCl_4$, KI), олефины (тетрадецен, октадецен, изопрен, стирол, α -метилстирол, хлорстирол, скипидар), стабилизаторы с окислительно-восстановительными свойствами ($FeCl_3$ и HNO_3). Влияние некоторых из них на выход полимерной серы и ее термостабильность показаны ниже. Стабилизирующий эффект существующих стабилизаторов для нерастворимой серы все еще

является неудовлетворительным. Поэтому в этом направлении идут по пути усложнения композиций стабилизаторов, некоторые из которых рассмотрены также в этом обзоре.

Достаточно давно было обнаружено [9], что ионы карбония являются чрезвычайно эффективными стабилизаторами нерастворимой серы, т.к. они предположительно связываются с концами цепи и, таким образом, предотвращают деполимеризацию. Ионы карбония образуются, когда одновременно присутствуют кислота Льюиса и подходящее основание Льюиса. Кислота Льюиса [10] – это соединение, которое содержит атом с неполной внешней валентной электронной оболочкой, которая принимает стабильную конфигурацию, принимая два электрона. Подходящие основания Льюиса представляют собой органические соединения, которые могут отдавать пару электронов кислоте Льюиса и, следовательно, образовывать положительно заряженные ионы карбония. Кислоты Льюиса включают обычные кислоты, такие как соляная кислота и серная кислота, и галогениды металлов, такие как бромид алюминия, тетрагидрид олова и трихлорид бора. Основания Льюиса, которые можно использовать, включают олефины, алкилгалогениды и спирты. Кислоту Льюиса добавляют в количестве 0,025-0,10 масс.% от количества нерастворимой серы, основание Льюиса – в количестве 0,1-0,5 масс.%. Можно использовать многие олефиновые соединения, например стирол, α -метилстирол, диизобутилен, триизобутилен, метилпентадиен, винилциклогексен, изобутилен, винилхлорид, акрилонитрил и дициклопентадиен [11], но предпочтительными являются олефины с заместителями, которые способны стабилизировать недостаток электронов на атоме углерода, например стирол, α -метилстирол и метилпентадиен. Также можно использовать алкилгалогениды, которые обладают реакционной способностью из-за недостатка электронов. Примерами таких галогенидов являются трет-бутилхлорид, бензилхлорид, лаурил бромид и изоборнилхлорид. Их желательно использовать, когда вода или другие полярные среды используются при производстве нерастворимой серы для охлаждения. Возможно применение спиртов, которые реагируют с кислотами Льюиса (предпочтительно с минеральными кислотами) с образованием промежуточных соединений иона карбония. Спирты, как и галогениды, предпочтительно используются в случаях водных или полярных охлаждающих сред. Примерами таких спиртов являются трет-амиловый спирт, бензиловый спирт, аллиловый спирт и лауриловый спирт. Необходимо тщательно контролировать концентрацию используемого спирта, так как слишком большое количество в некоторых случаях вызывает деполимеризацию нерастворимой серы.

Влияние введения различных соединений [12] на стабилизацию полимерной серы, полученной методом охлаждения расплава показано на рис. 1 (введение стабилизатора осуществляли на стадии смешивания с сероуглеродом). Суспензию перемешивали в течение четырех часов, а затем давали испариться CS_2 . Высушенные образцы полимерной серы затем подвергали воздействию повышенных температур в течение 40 часов.

Рассмотрим подробнее варианты соединений, применяемых для увеличения выхода нерастворимой серы из расплава. Ранее было установлено [13], что галогены (бром, йод и др.) обладают этим свойством. Считается наиболее успешным стабилизатором в коммерческой практике является йод содержанием около 1,0 %, хотя в настоящее время предложено множество других стабилизаторов, некоторые из которых рассмотрены ниже. Присутствие галогена снижает вязкость жидкой серы, и результат может, по крайней мере, частично объясняться повышенной текучестью. С другой стороны, галоген может оказывать ингибирующее действие против реверсии во время смещения равновесия при резком охлаждении. В любом случае выход нерастворимой серы, полученной при резком охлаждении расплава серы, содержащего галоген, на 10 – 20% больше, чем получено в аналогичных условиях в отсутствие галогена.

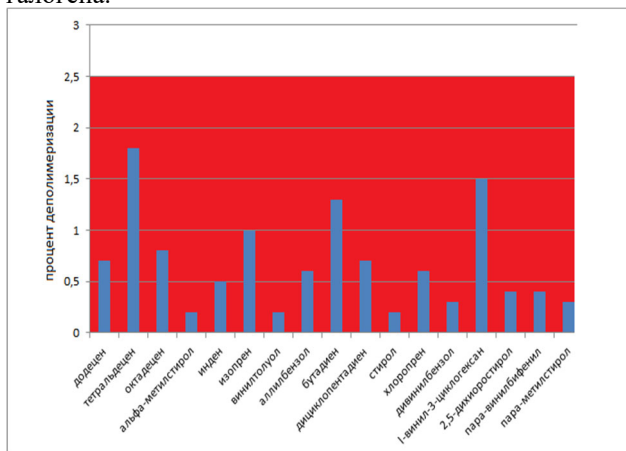


Рис. 1. Влияние введения различных соединений на стабилизацию полимерной серы, полученной методом охлаждения расплава (концентрация стабилизатора 0,2 %, температура выдержки для ускорения реверсии 32° С, время выдержки 40 часов, заливка показывает процент деполимеризации серы без стабилизатора при тех же условиях выдержки) [12]

Было обнаружено также [14], что нагревание серы вместе с подходящими соединениями, входящими в 15 группу периодической системы Д.И. Менделеева (подгруппа азота): P, As, Sb, Bi в их в элементарном состоянии или в форме производных, таких как, например, их сульфиды, селениды, теллуриды или галогениды, приводит как к значительному

увеличению выхода нерастворимой серы, так и к значительному повышению устойчивости полученной серы к обратному превращению.

Наиболее предпочтительным для этих целей пниктогеном является элементарный фосфор в его красной модификации в любом стехиометрическом соотношении с серой, но предпочтительно при соотношении S / P от 40 до 100. Элементарный фосфор может быть заменен его производными в форме всех классов сульфидов фосфора, селенидов фосфора и теллуридов фосфора в целом, с предпочтением декасульфидатетрафосфора (P_4S_{10}) или трисульфидатетрафосфора (P_4S_3). Очевидно, что эффективность каждой добавки зависит как от ее химической природы, так и от ее стехиометрического соотношения с серой (табл. 1). Отмечена ярко выраженная активность как в смещении равновесия в процессе образования полимерной серы, так и в замедлении реверсии в течение полутора лет выдержки.

Табл. 1. Влияние соединений фосфора на выход полимерной серы

	Выход нерастворимой серы	Примечание
Красный фосфор	67,3	Метод охлаждения расплава, Определение содержания через день затвердевания, экстракция растворителем – дийодметан Через год снижение на 3% В образце без стабилизатора нерастворимой формы – 0%
Сульфиды фосфора P_4S_{10} в разном стехиометрическом соотношении S/P	37,6 – 61,9	
P_4S_3 в разном стехиометрическом соотношении S/P	43,3-89,5	
Хлориды фосфора в разном стехиометрическом соотношении Cl/P	32,5-44,4	
Сульфиды фосфора +галоген (йод)	46,6-56,1	
Сульфиды фосфора+галогениды серы	47,6-77,0	
нет	26,0	

В патенте [15] предложено для увеличения термической стабильности нерастворимой серы в процессе ее применения в резиновых изделиях при вулканизации введение тиазола в количестве менее 0,5% и α -метилстирола (менее 0,5%). Механизм реакции следующий. Длинная S-цепочка нерастворимой серы частично разрушается при повышении температуры до 100-120 °С. Нерастворимая сера превращается в растворимую S_8 , поскольку образующиеся в это время радикалы S атакуют длинную цепь S. Соединение на основе тиазола реагирует с этим радикалом S, и в результате подавляется переход нерастворимой серы в растворимую форму. Типичные тиазольные соединения включают дибензотиазилдисульфид, N-трет-бутил-2-бензотиазолилсульфенамид, N-оксидиэтилен-2-бензотиазолилсульфенамид, N, N'-дициклогексил-2-бензотиазолилсульфенамид, N-

циклогексил-2-бензотиазолилсульфенамид, NN'-диэтилиокарбамоил-2-бензотиазоил. Нерастворимая сера после обработки может быть обработана маслом или гранулирована. Действие дополнительно усиливается при использовании соединений α -метилстирола.

В патенте [16] предлагается стабилизация диксантогеном $(C_2H_5OCSS)_2$. По данным экспериментов установлено, что при концентрации стабилизатора более 1% (до 5%) выход нерастворимой серы составляет более 87% (метод получения полимерной серы – охлаждение расплава в закалочной водяной ванне). Термическая стабильность получаемой полимерной серы исследовалась при различных температурах с использованием термостатически регулируемой ванны, наполненной парафиновым маслом, по методике, разработанной Goodyear Tire and Rubber Company. Для сравнения были также испытаны коммерческие образцы стабилизированной серы. В полученной при стабилизации диксантогеном сере при температуре выдержки 110°C реверсия составляла около 20%, в то время как для этих же условий реверсия коммерческих образцов полимерной серы – более 40%. При температуре 100 °C реверсия стабилизированной $(C_2H_5OCSS)_2$ была незначительной. Это температуры, наиболее часто встречающиеся при обработке резины. При 130 °C реверсия происходит быстро во всех случаях. Считается, что при этой температуре расщепление полимерной цепи серы происходит не только на конце, но и по всей цепи, и по существу не зависит от какого-либо используемого стабилизатора.

Для улучшения комплекса свойств полимерной серы идут по пути усложнения состава добавок и многоступенчатого их ведения. В патенте [17] для получения термостойкой полимерной серы предлагается использовать смесь стабилизатор, антистатический и диспергирующие агенты (стеариновой кислота, оксид цинка, амид олеиновой кислоты). В качестве стабилизатора на стадии плавления используют смесь газофазной белой сажи и скипидара, в которой газовая белая сажа составляет 30-40% от общей массы стабилизатора. Кроме того, стабилизаторы (дивинилбензол, 2,6-дихлор-4-нитробензол, 3-меркаптопропионовая кислота) также добавляются в процессе заковки и экстракции, при этом они взаимодействуют друг с другом и улучшают характеристики стабильности. Нерастворимая сера имеет высокое содержание (до 98,3%) и термостойкость (табл. 2).

Похожее решение для получения высокодисперсной полимерной серы показано в [18]. Композиция добавок для ее получения включает в себя стабилизатор и активатор. Предпочтительно композитный стабилизатор представляет собой комбинацию гексаметилентетрамина, N-циклогексил-

2-бензотиазолсульфенамида и тетрагидроксида кремния в массовом соотношении 1:3:15. Предпочтительно активатор представляет собой комбинацию нанометрового оксида цинка, стеарата цинка и диэтанолamina в массовом соотношении 1: 1: 4. В изобретении используется метод плавления для получения нерастворимой серы, в сырье добавляются газофазная белая сажа, активатор, стеарат глицерина и сложный стабилизатор. На стадии плавления в реакционную смесь добавляют силикон-акриловую эмульсию и проводится обработка ультразвуком при 26 кГц в течение 20 минут. Введение в расплав серы полистирола и м-хлорэпоксibenзойной кислоты в сочетании с силикон-акриловой эмульсией эффективно улучшает стабильность концевых нерастворимых групп серы и оказывает определенное защитное действие. Получаемая нерастворимая сера имеет высокое содержание (62%), диспергируемость и термическую стабильность. Динамика термической стабильности при различных температурах показана в табл. 2.

Увеличение выхода целевого продукта, а также повышение его термостабильности достигается способом получения полимерной серы [19], включающим введение в исходную серу на стадии предварительного измельчения или плавления 0,1-1,0 масс. тонкодисперсного гидрофобного диоксида кремния, плавление ее в присутствии 1-2 масс. гексахлорпарахлорола, предварительно термообработанного при 110-150°C в течение 20 – 40 мин, повышение температуры расплава до 210°C, выдержку при этой температуре в течение 30-40 мин., охлаждение расплава водой, измельчение его и удаление растворимых аллотропных форм серы экстракцией органическим растворителем, например перхлорэтиленом, трихлорэтиленом или толуолом, подогретым до 70-80°C в течение 1 ч. Нижний температурный предел (110°C) определяется началом разложения гексахлорпарахлорола с образованием свободного хлора и свободных радикалов. При температуре около 110,5 °C гексахлорпарахлорол плавится, что упрощает введение и дозировку его в расплав серы. При температуре выше 150 °C концентрация свободного хлора настолько велика, что связать выделяющийся хлор практически невозможно. При времени нагрева менее 20 мин. разложение гексахлорпарахлорола проходит незначительно, а при времени, большем 40 мин., заметного увеличения скорости разложения не наблюдается. При введении в серу менее 0,1 масс. тонкодисперсного гидрофобного диоксида кремния термостабильность полимерной серы не увеличивается, а при введении более 1% ухудшаются свойства полимерной серы по вязкости и чистоте конечного продукта.

Способ позволяет значительно повысить выход целевого продукта (до 72-90%) и обеспечивает

хорошую термостабильность полимерной серы (0, 15-0,48% / мин.).

Получение термостабильной полимерной серы [20] обеспечивается путем стабилизации на стадии плавления смесью гексола ХПИ и резорцина в структуре 93-95 масс. % кристаллической серы, 2,5-3,5 масс. % гексола ХПИ, 2,5-3,5 масс.% резорцина, плавление смеси осуществляют при температуре от 290 °С до 330 °С, выдерживают от двух до четырех часов, далее кристаллизуют расплав на стальной транспортной ленте, охлаждающейся в водном 30% - ном растворе глицерина, при температуре от -15 °С до 2 °С. Экстрагируют сероуглеродом, толуолом. Полученный кристаллизованный расплав размалывают до фракций размером 160 – 200 мм. Технический результат заключается в увеличении выхода целевого продукта, высоком содержании полимерной серы (90 – 97%), а также повышении его термостабильности. Гексол ХПИ ускоряет процесс полимеризации и обеспечивает устойчивость полученной полимерной серы к повышенным температурам вулканизации и термомеханическим воздействиям. Введение стабилизатора резорцина также влияет на степень полимеризации серы и увеличивает термостабильность целевого продукта.

Патент [21] предлагает способ получения нерастворимой серы с высокой термической стабильностью с использованием ароматического

стабилизирующего агента, содержащего карбокатион. Стабилизатор, активным компонентом которого является метан, добавляется на стадии полимеризации расплава серы. Предпочтительно массовое отношение метана к жидкой сере составляет (10^{-3} – 10^{-5}): 1. Метан смешивается равномерно с жидкой серой, затем эта смесь доводится до температуры газификации (450-700 °С). На стадии газификации серы метан расщепляется на активные свободные радикалы под действием свободных радикалов, активных в парах серы, которые равномерно смешиваются с парами серы, что интенсифицирует процесс их взаимодействия.

Преимущества такого способа стабилизации очевидны. Метан добавляют в газообразной форме и смешивают с парами серы, вместо того, чтобы добавлять к продукту в твердом или жидком виде на более поздней стадии, он может обеспечить наибольшую степень равномерного контактного перемешивания и сократить процесс приготовления стабилизатора и сложность смешивания. Эта операция проста и удобна в реализации, что помогает повысить эффективность производства. Более того, добавление стабилизаторов на ранних стадиях производства более способствует предотвращению возврата нерастворимой серы к исходному состоянию и улучшению качества продукта.

Табл. 2. Стабилизирующие агенты и стабилизирующие композиции, их влияние на термическую стойкость полимерной серы

Стабилизатор	Концентрация	Выход нерастворимой серы	Термическая стабильность	Примечание (ссылка на источник, особенности метода получения)
Диксантоген (CH ₃ OCSS) ₂	0,1-5,0	59,2-91,3	100 °С, 60 мин. - 0,08%/ мин. 110 °С, 20 мин. - 2,08%/ мин. 120 °С, 4 мин. - 2,08%/ мин.	[11] Метод охлаждения расплава, охлаждение в закалочную водную ванну
Йод	0,1-1,0	48-57,9	Нет данных	[11] Условия те же
Стирол (А) + дихлоруксусная кислота (В)	А=0,1 В=0,05	54,1	Нет данных	[11] Условия те же
Бром	0,5-2,0	49,1 – 55,0	Нет данных	[11] Условия те же
S ₂ Cl ₂	0.5-1.0	51.8-57.9	Нет данных	[11] Условия те же
Пинен	0.5-2.0	37.0-42.3	Нет данных	[11] Условия те же
Красный фосфор		67,3	Снижение на 3%, выдержка – 3 года при условиях хранения	[9] Метод охлаждения расплава, экстракция растворителем - дийодметан
P ₄ S ₁₀		37,6 – 61,9	Снижение на 3%, выдержка – 3 года при условиях хранения	[9] Условия те же
P ₄ S ₃		43,3-89,5	Снижение на 3%, выдержка – 3 года при условиях хранения	[9] Условия те же
PCl ₅		32,5-44,4	Снижение на 3%, выдержка – 3 года при условиях хранения	[9] Условия те же
P ₄ S ₁₀ + йод		46,6-56,1	Снижение на 3%, выдержка – 3 года при условиях хранения	[9] Условия те же
P ₄ S ₁₀ + S ₂ Cl ₂		47,6-77,0	Снижение на 3%, выдержка – 3 года при условиях хранения	[9] Условия те же

Тиазол (А)+ α-метилстирол (В)	A=0,5 B=0,5	70-90	105 °С, 30 мин. - 0,76%/ мин. 115 °С, 10 мин. - 13,2%/ мин.	[15] Использованы типичные тиазолные соединения.
На стадии плавления – белая сажа (А), Скипидар (В) На стадии заделки и экстракции дивинилбензол, 2,6-дихлор-4-нитробензол, 3-меркаптопропионовая кислота	A=30 B=70	98,3	105 °С - 0,11%/ мин. 110 °С - 0,23%/ мин. 115 °С - 1,31%/ мин. 120 °С - 3,29%/ мин. Выдержка в течение 15 минут	[17]
Композиция (гексаметилентетрамин, N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид и тетрагидрид кремния) + активатор (оксид цинка, стеаратцинка и диэтанолламин)+газофазная белая сажа, стеарат глицерина+ силикон-акриловая эмульсия	Стабилизатор 1:3:15масс. Активатор 1: 1: 4 масс.	62%	95° С в течение 3 часов менее 1,5%; 105 ° С в течение 15 минут - менее 4%; 110 ° С в течение 15 минут - 7,5%; 115° С в течение 15 минут - менее 21,5%.	[18] Метод охлаждения расплава, На стадии плавления обработка ультразвуком при 26 кГц в течение 20 минут
тонкодисперсный гидрофобный диоксид кремния (А), гексахлорпаракиселол (В)	A=0,1-1,0 масс. B=1-2 масс.	72-90%	0, 15-0,48% мин.	[19] Метод охлаждения расплава
гексол ХПИ (А) и резорцин (В)	A=2,5-3,5 масс% B=2,5-3,5 масс%	90-97%	Нет данных	[20] Метод охлаждения расплава

Среда, в которой происходит охлаждение расплава серы, ее температура и способ, согласно которому организуется охлаждение, оказывают значительное влияние на стабильность нерастворимой формы. Сера предпочтительно вводить в охлаждающую среду в виде небольших капель или волокон для увеличения площади поверхности. Чем больше площадь поверхности открытой капли или волокна, тем выше стабильность продукта. Эти капли или волокна могут быть получены путем впрыскивания расплавленной полимерной серы через сопло или небольшое отверстие. Капли или волокна расплавленной серы, покидающие сопло или отверстие, должны контактировать с охлаждающей средой как можно скорее и предпочтительно в течение 0,1 секунды. Если используется более длительное время, может произойти некоторая реверсия на поверхности частицы, а также нежелательное слияние частиц. Агломерацию частиц в охлаждающей среде можно предотвратить введение ПАВ в нее (например, неионного, катионного, амфотерного или анионного типа).

Для стабилизации нерастворимой серы в процессе хранения в условиях окружающей среды применяется вода, водные растворы перекиси водорода и другие закалочные смеси. Использование перекиси водорода в количестве от 1 до 3 % масс. снижает реверсию в процессе затвердевания более, чем на 20% по сравнению с реверсией полимерной серы, охлажденной в воде [22]. Высококонцентрированные

растворы выше 10 % масс.пероксида нежелательно использовать, т.к. они становятся нестабильными и опасными.

Использование воды в качестве охлаждающей среды не позволяет получать быстро затвердевающие частицы полимерной серы, причиной чему является достаточно высокая температура охлаждающей среды (около 0°С) и в связи с этим высокая продолжительность процесса. В патенте [23] предлагается для исключения этих недостатков резко охлаждать 35 – 40%-ный водным раствором хлористого кальция, содержащий 1 – 1,5% перекиси водорода при температуре -20... -40°С. Для резкого охлаждения применяют 8 – 10-кратный массовый избыток охлаждающей среды по отношению к расплаву серы и процесс проводят в течение 4 – 6 часов. Последующая промывка охлажденной водой и сушка полученной полимерной серы не приводят к слипанию частиц. При снижении концентрации хлористого кальция в растворе менее 35 масс.% невозможно иметь охлаждающую среду в жидком состоянии по причине ее замерзания при температуре выше -20°С, а увеличение концентрации выше 40 масс.% экономически и технологически нецелесообразно из-за получения оптимальных результатов при закалке полимерной серы при температуре не ниже -40°С. Перекись водорода применяется для дополнительной стабилизации полимерной серы. Содержание перекиси водорода в охлаждающей среде менее 1,0% незначительно сказывается на увеличении стабильности продукта, а

увеличение более чем на 1,5% экономически нецелесообразно. Использование охлаждающего раствора с температурой выше -20°C нежелательно, т.к. это приводит к слипанию частиц полимерной серы и увеличению продолжительности процесса затвердевания продукта. Снижение температуры охлаждающего раствора ниже -40°C нецелесообразно, т.к. не приводит к сокращению времени затвердевания полимерной серы. Снижение массового избытка охлаждающего раствора ниже 8-кратного нежелательно из-за большей вероятности слипания частиц продукта, а увеличение его избытка более 10-кратного не оказывает влияния на процесс затвердевания серы.

Проведение закалки в течение менее четырех часов не позволяет получать достаточно твердые частицы полимерной серы, которые бы не слипались при промывке водой и последующей сушке. Увеличение продолжительности процесса охлаждения более 6 часов не влияет на степень затвердевания частиц продукта. Предлагаемый способ позволяет в 2 раза сократить количество охлаждающей среды, в 4 раза уменьшить время закалки полимерной серы и на 18 – 20 часов сократить общую продолжительность процесса.

Для охлаждения кристаллизующейся полимерной серы в [24] предложено применить раствор, состоящий из воды 70 масс.% и глицерина 30 масс.%. Данный раствор позволяет охладить расплавленную смесь до минус 10 – 15 $^{\circ}\text{C}$, что позволяет ускорить кристаллизацию расплавленной серы до 2-5 мин., а также уменьшает адгезию расплавленной серы, при этом кристаллизация происходит на стальной ленте в среде охлаждающего раствора. Полученный продукт не содержит влаги внутри отвердевшей гранулы, а также не имеет запаха сероводорода.

Недостатком использования сложных растворов для кристаллизации серы является удорожание продукта.

СНИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Как правило, полимерная сера состоит из мелких частиц, имеющих размер около нескольких десятков микрон или меньше, и во время транспортировки и использования μ -сера легко рассеивается в виде пыли и приобретает статический заряд, что взрывоопасно. Чтобы избежать потери полимерной серы в процессе использования, увеличить ее дисперсию и текучесть в каучуке, нерастворимая сера обрабатывают маслом, имеющем пластифицирующие свойства. В качестве пропитки используют парафиново-нафтеновое масло, алифатические углеводородные масла, ароматические масла и т. д. Таким образом, получают так называемую маслонаполненную серу. Подавляющее количество нерастворимой серы, используемой в резиновой промышленности, относится к этому типу. Наиболее эффективной областью применения

маслонаполненной полимерной серы является производство резино-технических, шинных, асбесто-технических и других изделий, где она используется в качестве вулканизирующего агента взамен серы молотой, которая обладает способностью к накоплению статического электричества, комкованию и т.д.

Нерастворимая маслонаполненная сера может содержать от около 1% до около 30%, масс. масла и от около 99% до около 70% масс. Серы [25]. При таком соотношении продукт остается сухим на ощупь, и с ним можно обращаться как с сухим порошком.

Технологический процесс производства включает следующие стадии: полимеризация серы, резкое охлаждение, экстракция сероводородом, отделение твердой фазы от жидкости, удаление остаточного сероуглерода из порошковой нерастворимой серы, измельчение и просеивание для получения необходимой крупности порошкообразной нерастворимой серы; смешивание с маслом просеянной порошкообразной нерастворимой серы в определенной пропорции. Для производства нерастворимой серы с масляным наполнением отечественные и зарубежные производители используют традиционный процесс заливки маслом сухого порошка нерастворимой серы в смесителе. Этот процесс имеет много недостатков, среди которых можно указать на отсутствие однородности (примерно 20% по весу маслонаполненная сера может состоять из нежелательно больших частиц более 200 микрон [26]), заполнение пор маслом только в поверхностных слоях частиц серы, вытекание пропиточного агента и слеживание, ограничение в использовании высоковязких при комнатных температурах пропитывающих жидкостей (например, ароматические масла). Наблюдая за микроструктурой нерастворимых частиц серы с помощью электронного микроскопа, можно обнаружить, что их поверхность представляет собой неправильную хлопьевидную структуру с порами. Значительная часть масла проникает в поры неравномерно, что оказывает негативное влияние на дисперсность [27]. Наполнение маслом вызывает также изменение физических свойств серы: уменьшает текучесть, увеличивает адгезию к оборудованию, трубопроводам и таре, что влияет на точность ее дозирования при смешивании с каучуком, а, значит, на состав получаемой резины. Получение нерастворимой серы в виде гранул путем формирования ее под давлением не решает этой проблемы, т.к. в этом случае нерастворимая сера является твердой и агломерированной, и при замешивании с каучуком остается в виде гранул, так что диспергируемость в каучуке снижается [28]. Кроме того, углеводородное масло может разлагаться во время обработки серы, и в этом случае

разложившееся масло появится в конечном продукте в виде мелких черных пятнышек.

Ряд технических решений позволяет исключить эти недостатки. Для увеличения термостойкости и стабильности маслонаполненной полимерной серы при хранении за счет высоких скоростей глубокой пропитки при использовании пропитывающих агентов с очень высокой вязкостью последние перед суспендированием серы смешиваются с низкокипящим растворителем (дихлорметан, трихлорфторметан, изопентан и бутан) в количестве от 25 до 50 % масс. [29]. После перемешивания в течение 30 мин. при контролируемой температуре смесь фильтруют и осадок на фильтре подвергается сушке для удаления растворителя. Согласно изобретению можно включать твердые или пастообразные добавки во время фазы перемешивания или жидкие компоненты в смесь растворитель / пропитывающий агент, в которой суспендирована сера.

В патенте [30] для смешивания с технологическим маслом предлагаются органические растворители: н-гексан, четыреххлористый углерод, спирты, такие как изопропиловый спирт, толуол и т.п., имеющий точку кипения более 120 °С, в соотношении 0,3 до 0,7 литра на 1 кг порошка нерастворимой серы. Этот порошок серы обычно содержит от 2 до 4% растворимой серы, и при добавлении к нему органического растворителя растворимая сера переходит в раствор. Она действует как связующее для получения гранул нерастворимой серы даже после удаления органического растворителя. Гранулированная нерастворимая сера, полученная таким образом, легко распадается во время замешивания с каучуком.

Добавление масла и смеси масла и органического растворителя при положительном влиянии на физические свойства оказывает отрицательное влияние на термостойкость. Для исключения этого эффекта в [31] предложено механически обработать в определенных технологических режимах, а именно, нерастворимую серу, полученную методом газификации или охлаждением расплава, формируют с помощью гранулятора прессового типа и просеивают через сито с размером ячеек от 2 до 1,0 мм для удаления проходящих мелких частиц. Технологические масла для резины или другие добавки также могут использоваться в этом способе. Формованная нерастворимая сера имеет термостойкость при высоких температурах, а также обладает хорошей текучестью и хорошей диспергируемостью в резине. Текучесть достигается за счет превращения серы в гранулы заданной прочности, которые должны распадаться во время использования и равномерно диспергироваться в резине. Для этого гранулы должны иметь твердость в заданном диапазоне: прочность на раздавливание составляет от 10 до 20 г. Прочность на раздавливание

выражается в граммах, когда одну частицу образца помещают на прецизионные весы и прижимают плоским стеклянным стержнем к кончику, чтобы разбить частицу образца. Это измерение выполняется для 12 гранул (12 раз), взятых случайным образом, а прочность на раздавливание выражается 10-кратным средним значением, исключая максимальное значение и минимальное значение. Когда прочность на раздавливание составляет менее 10 г, гранулы нерастворимой серы разрушаются в процессе хранения, транспортировки и т. д. Если прочность на раздавливание превышает 20 г, то во время замеса резины гранулы серы не разрушаются до порошкообразного состояния, что вызывает некачественное распределение серы в резине. После вулканизации такой серы некоторые участки имеют аномально высокую механическую прочность, что нежелательно.

При производстве маслонаполненной серы есть и технические проблемы производства. На этапе удаления остатков растворителя используют процесс сушки с получением сухой порошкообразной нерастворимой серы, которая может все еще содержать неиспарившийся сероуглерод. Нерастворимая сера не отсеивается немедленно, то есть стадия удаления растворителя и следующая стадия размола или просеивания должны проводиться после перерыва. Техническое решение этой проблемы заключается в следующем [32]. На стадии удаления растворителя испарение сероуглерода проводят не полностью, затем нерастворимая сера и минеральное масло в соотношении от 1:3 до 1:10 нагреваются вместе для полного удаления сероуглерода до температуры 40 – 80 °С при давлении 0,02 – 0,8 МПа, суспензия подается на просеивание. Суспензия, содержащая частицы полимерной серы, не соответствующие требуемому гранулометрическому составу, в основном содержит агломерированные крупные куски серы, которые подаются на повторное просеивание. Таким образом исключается пылеобразование в технологическом процессе. Далее часть минерального масла, загрязненного сероуглеродом, отстаивается, суспензия вновь заливается минеральным маслом для полного пропитывания.

Использование добавления углеводородного масла может отрицательно сказаться на качестве продукта [33]. Углеводородное масло может разлагаться во время обработки серы, и в этом случае разложившееся масло появится в конечном продукте в виде мелких черных пятнышек. Часто обнаруживается, что электростатический заряд нерастворимой серы начинает увеличиваться после хранения в течение нескольких недель. Такие добавки, как сосновое масло, сосновый деготь, безусловно, стабилизируют нерастворимую серу, но не снижают ее склонность к накоплению

электростатического заряда. С этой точки зрения они больше похожи на нефть.

Некоторые масла имеют тенденцию увеличивать скорость реверсии нерастворимой серы, даже если она была стабилизирована. Механизм, с помощью которого обработка маслом стабилизированной нерастворимой серы вызывает увеличение скорости ее реверсии, полностью не изучен. Следует отметить, что не все технологические масла вызывают ускорение скорости превращения нерастворимой серы в растворимую серу. Некоторые технологические масла можно использовать без отрицательного влияния на стабильность обрабатываемой серы. Более того, трудно предсказать, повлияет ли какое-либо данное технологическое масло таким образом на стабилизированную нерастворимую серу. На практике стало обычным проверять каждую партию масла, фактически обрабатывая ею небольшое количество стабилизированной нерастворимой серы и измеряя ее влияние на скорость реверсии.

Есть и другое решение этой проблемы. В соответствии с изобретением [25] предлагается способ подавления ускоряющего действия масла на скорость реверсии нерастворимой серы. Суть его состоит в добавлении йода к маслу. Йод здесь применяется не для увеличения стабильности нерастворимой серы, а скорее для сохранения стабильности, близкой к исходному уровню, когда сера обрабатывается маслом. В практике настоящего изобретения небольшое количество йода примешивают к маслу, которое необходимо обработать. Требуемое количество йода обычно составляет от около 1 до около 200 мг на литр масла. Фактическое количество используемого йода будет варьироваться в зависимости от вида используемого масла и ограничиваться возникновением эффекта обесцвечивания масла при высоких концентрациях йода.

Йод хорошо растворяется в масле и может быть смешан с ним с использованием стандартных методов при температуре окружающей среды. Для непрерывной организации процесса удобно приготовить заранее концентрированный раствор йода в масле или другом растворителе (хлороформ, бензол), который вносится в поток масла для обработки серы. Обработка масла йодом не влияет на остальные стадии обработки, за исключением того, что она подавляет вызванное маслом ускорение скорости реверсии серы.

Для улучшения дисперсных свойств маслонаполненной полимерной серы предлагается использовать в качестве добавок стирол и ПАВ – алкилдисульфид [34], смешиваемых с готовой маслонаполненной нерастворимой серой.

Улучшение свойств при транспортировке полимерной серы, снижение накопления статического

электричества дает также ее обработка битумом [35]. Наиболее подходит стандартный битум типов 15 – 80 с температурой размягчения 59 – 67 °С. Битум растворяют в подходящем органическом растворителе, таком как, например, сероуглерод, бензол, ароматические углеводороды, бензин, четыреххлористый углерод и т.д., и в этот раствор добавляют при интенсивном перемешивании нерастворимую серу. Поскольку нерастворимая сера производится почти исключительно в присутствии органических жидкостей в качестве растворяющих или экстрагирующих агентов, это возможно, например, на установке для производства нерастворимой серы. После испарения сероуглерода остается сухая полимерная сера с распределенными равномерно по ее объему частицами битума. При нанесении на мелкодисперсную нерастворимую серу, например, 1% стандартного битума с указанной температурой размягчения, получается продукт, который свободно течет, легко отделяется от рабочих инструментов, не имеет электростатического заряда во время заполнения и опорожнения бумажных пакетов и может быть диспергирован при более низкой температуре в натуральном каучуке по сравнению с необработанной серой.

Необходимое количество стандартизированных битумов, естественно, зависит от крупности порошка серы; он составляет 0,5 – 2% масс. Причина особого действия этих стандартных битумов связана с определенной степенью вязкости при определенных температурах и, прежде всего, с высоким содержанием асфальтовых продуктов. Добавление битума влияет на состояние равновесия нерастворимая сера – циклооктасера. В эксперименте, в котором необработанный битум смешивали с первичной нерастворимой серой, содержание нерастворимой серы упало с исходных 95 до 85%. Нежелательное воздействие битума на чистую серу предотвращается обработкой битума кислотой [36]. Поэтому при обработке нерастворимой первичной серы битумом к ней предпочтительно следует предварительно добавить небольшое количество сильной минеральной кислоты [37], такой как соляная или азотная, предпочтительно серная или фосфорная кислота. Серная или фосфорная кислота для предотвращения превращения нерастворимой серы в растворимую форму. Способ в соответствии с изобретением имеет значительные преимущества по сравнению с известными способами, например, битум необходимо добавлять только в небольших количествах, а нерастворимая сера может диспергироваться без дальнейшего добавления при умеренных температурах в натуральном каучуке без наполнителя. Кроме того, поскольку при этих температурах обратное превращение обработанной нерастворимой серы в растворимую серу не увеличивается по сравнению с необработанной,

нежелательное поседение серы из невулканизированных изделий не стимулируется. Кроме того, ухудшение свойств резиновых смесей не происходит из-за примеси битума, используемого в способе настоящего изобретения, поскольку его добавка до нескольких процентов относительно содержания серы не оказывает какого-либо заметного влияния. Несмотря на эти достоинства, добавление битума, тем не менее, исключено в тех случаях, когда изменение цвета серы недопустимо.

Также известны различные агенты, снижающие склонность к накоплению электростатического заряда, такие как, например, аэросил (зарегистрированная торговая марка, химически чистая пирогенная оксид кремния SiO_2 с субмикроскопической крупностью частиц), соединения алюминия, основные или активные оксиды алюминия. Эти добавки часто увеличивают склонность к реверсии нерастворимой серы. Кроме того, в большинстве случаев они ухудшают диспергируемость натурального каучука, так что без добавления больших количеств масла нельзя гарантировать правильное дозирование.

В работе [38] показана возможность применения 2-метил-2,4-пентандиол ($(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{CHCH}_3$) от 1 до 3 масс.% для снижения электростатического эффекта без отрицательного воздействия на другие ее свойства. При этом, в отличие от этого соединения другие гликоли, такие как этиленгликоль, пропан-1,2-диол, бутан-1,4-диол, гексан-1,4-диол, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и полиэтиленгликоли, не имеют такого действия или, по крайней мере, необходимы гораздо большие добавки для достижения даже приблизительно сравнительного эффекта. Для снижения его расхода возможно использование в смеси с водой в соотношении от 9: 1 до 2: 1. Нерастворимая сера, содержащая добавку 2-метил-2,4-пентандиола, не создает электростатический заряд при перемещении, перемешивании или сжатии, а также не склонна к пылению. Еще одно преимущество состоит в том, что он легче диспергируется в резиновой смеси, при этом остальные свойства серы практически не изменяются.

Согласно изобретению [39] в качестве антистатического агента предлагается смесь из полиоксиэтиленового эфира жирного спирта и полибутилена. Ее введение в масло на стадии наполнения нерастворимой серы может эффективно улучшить характеристики диспергирования серы и обеспечить однородность смешивания с резиновой смесью. Композиция имеет относительно небольшое влияние на другие физические и химические свойства полученной нерастворимой серы, особенно на термическую стабильность.

УЛУЧШЕНИЕ ДИСПЕРГИРУЕМОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ РЕЗИНЫ

Благодаря накопленному опыту правильно подобранные режимы проведения процесса полимеризации, сушки, дробления, рационально обоснованные стабилизаторы, строгий контроль за параметрами технологических процессов и другие факторы в настоящее время позволяют получать полимерную серу с высоким содержанием нерастворимой фракции. Но чем больше степень полимеризации серы, тем труднее контролировать ее диспергируемость и стабильность [40]. Диспергируемость нерастворимой серы очень важна для их применения. Сера с плохой диспергируемостью будет накапливать статический заряд, при смешивании с каучуком плохо перемешиваться с резиновой смесью. Необходимо при этом также принимать во внимание способность серной пыли к образованию пожаро- и взрывоопасной смеси с воздухом. По сравнению с обычной серой нерастворимая сера плохо диспергируется в резине, и диспергируемость напрямую влияет на износостойкость резиновых изделий.

Таким образом, диспергируемость является ключевым показателем для оценки характеристик нерастворимой серы. Основные факторы, влияющие на диспергируемость нерастворимой серы, включают: молекулярный вес, размер и форма частиц, процентное содержание масла и параметры процесса смешивания.

Получение мелкой дисперсии частиц полимерной серы традиционно достигалось механическими способами. Недостатком этого способа является многостадийность, поскольку расплавленную серу вначале отверждают, затем подвергают дроблению, измельчению и диспергированию. Производство молотой серы путем размла отвержденной серы в мельницах различного типа с применением инертного газа сложное и дорогостоящее. Кроме того, если использование инертного газа снимает проблему накопления статического электричества в процессе размла серы, то эта проблема снова появляется в процессе хранения, транспортировки и использования серы при производстве шин и резинотехнических изделий. Известны способы получения тонкодисперсной серы, включающие распыление расплавленной серы в движущейся жидкой среде. Этот способ упрощает процесс получения тонкодисперсной серы, однако не решает задачу получения продукта хорошо диспергирующегося в резиновых, каучуковых и других смесях. Например, способ получения тонкой дисперсии полимерной серы в резиновой смеси, согласно которому кристаллизация серы проходит в среде 0,2 – 0,5%-ного водного раствора поливинилового спирта в присутствии стабилизатора гексахлорпарахлорола или

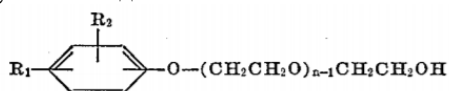
хлорциклогексана. Получают готовую к применению гранулированную серу, содержащую 45 – 50% полимерной серы [41]. Гранулы полимерной серы должны иметь механические характеристики, находящиеся в определенном диапазоне, чтобы материал не крошился и не пылил при транспортировке, но разрушался и равномерно распределялся в резине при смешивании.

В настоящее время в процессе производства серы диспергируемость в каучуке полимерной серы обычно улучшается путем наполнения маслом или добавления определенного антистатического агента. Для получения маслonaполненной серы известен способ, включающий подачу тонкоизмельченной серы в смеситель с последующим разбрызгиванием на поверхность частиц диспергирующего агента, например, вазелина, вазелинового масла, масляных пластификаторов или жирных кислот, после чего серу тщательно перемешивают. Преимущества и недостатки наполнения маслом были рассмотрены ранее.

Основным недостатком является тот факт, что их добавление обычно приводит к снижению характеристик и качества продукта до определенного уровня, особенно влияя на термическую стабильность продукта. Следовательно, эффективное улучшение антистатических характеристик и диспергируемости нужно проводить, ограничиваясь серьезным ухудшением других свойств и качества продукта. Кроме того, наполнение маслом не решает задачу получения продукта, хорошо распределяющегося в резиновых, каучуковых и других смесях.

В патенте [39] предложен способ получения высокодисперсной, высокостабильной полимерной серы, в которой нерастворимая сера (100 частей) смешивается с защитным барьерным агентом (от 0,5 до 2,0 частей), антистатическим агентом (от 0,5 до 1,0 части), светостабилизатором (0,05 – 0,2 части) и диспергатором (0,2 – 0,6 части), сушится в вакууме и затем наполняется маслом. В качестве антистатика предлагается использовать поверхностно-активное вещество алканоламид жирных кислот. Указано, что диспергируемость и стабильность нерастворимой серы относительно высоки, но точных данных в описании патента не приведено.

Диспергируемость в резине нерастворимой серы, используемой для вулканизации, может быть улучшена путем смешивания алкилфеноксиполи(этиленокси)этанолов (от 0,3% до 5% по весу) с серой [42]. Общая формула используемого соединения:



где R₁– алкильная группа из 4 – 20 атомов углерода; R₂– водород или алкильная группа C₄ – C₂₀.

Алкильные группы могут быть либо линейными, либо разветвленными, но предпочтительно разветвленными.

Композиции могут быть приготовлены простым смешиванием диспергирующей добавки с нерастворимой серой с использованием ламинарного перемешивания при комнатной температуре. Предпочтительно ввиду небольшого количества диспергирующей добавки ее растворение в небольшом количестве растворителя, такого как сероуглерод, с последующим добавлением нерастворимой серы к образованному таким образом раствору. Растворитель затем выпаривают. Диспергирующую добавку можно также наносить распылением на расплав.

В патенте [43] предлагается многостадийный процесс получения мелкодисперсной нерастворимой серы: на первом этапе частицы нерастворимой серы измельчаются механически, затем после охлаждения экстракционным хладагентом и экстракции сложным экстрагентом на поверхность расплывается в виде тумана стеариновая кислота и полиэтиленгликоль. После заполнения микропор на поверхности нерастворимой серы ее оставляют для затвердевания примерно на сутки. Затем продукт заполняется маслом для получения высокодиспергированной нерастворимой серы. Размер частиц полимерной серы составляет 100 мкм - 130 мкм. Изобретение значительно улучшает диспергируемость нерастворимой серы в резине и улучшает износостойкость резиновых изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В патентном обзоре были рассмотрено применение различных индивидуальных веществ и композиций для получения максимального выхода нерастворимой формы серы с прочно связанными обрывами цепочечной структуры в виду ее метастабильности. Показаны условия их применения, концентрации, влияние на термическую стойкость. Показано, что химическая природа стабилизатора и метод его добавления непосредственно влияют на термостойкость продукта и стабильность при хранении. Для улучшения этого комплекса свойств полимерной серы идут по пути усложнения состава добавок и многоступенчатого их ведения.

Термическая стабильность и характеристики диспергирования играют особенно важную роль в применении полимерной серы. Характеристики диспергирования напрямую влияют на однородность смешивания серы и каучука, значит, и на характеристики и срок службы резиновых изделий. Высокое содержание полимерной серы в коммерческом продукте обеспечивает его конкурентоспособность на мировом рынке.

Проблема накопления статического электричества при производстве, хранении и транспортировке

полимерной серы также является острой. Традиционно она решалась посредством обработки маслом порошка серы. Маслонаполненная сера имеет определенную степень улучшения стабильности при хранении и диспергируемости по сравнению с необработанной серой.

Последний процесс имеет много недостатков, среди которых можно указать на отсутствие однородности, заполнение пор маслом только в поверхностных слоях частиц серы, вытекание масла и агломерация, ограничение в использовании высоковязких пропитывающих жидкостей. Наполнение маслом вызывает также изменение физических свойств серы: уменьшает текучесть, увеличивает адгезию к оборудованию, трубопроводам и таре, что влияет на точность ее дозирования при смешивании с каучуком, а, значит, на состав получаемой резины. Кроме того, углеводородное масло может разлагаться во время обработки серы, и в этом случае разложившееся масло появится в конечном продукте в виде мелких черных пятнышек. Добавление масла оказывает отрицательное влияние на термостойкость.

При производстве маслонаполненной серы есть и технические проблемы производства. На этапе удаления остатков растворителя используют процесс сушки с получением сухой порошкообразной нерастворимой серы, которая может все еще содержать сероуглерод, остающийся не полностью испарившимся. Нерастворимая сера не отсеивается немедленно, то есть стадия удаления растворителя и следующая стадия размола или просеивания должны проводиться после перерыва, для того чтобы исключить контакт органического масла с сероводородом.

Все обозначенные проблемы вынуждают искать альтернативу маслу с аналогичным антистатическим эффектом. В обзоре были описаны различные агенты, снижающие склонность к накоплению электростатического заряда, такие как, например, AEROSIL, соединения алюминия, основные или активные оксиды алюминия. Эти добавки часто увеличивают нестабильность, то есть тенденцию нерастворимой серы превращаться во время хранения в форму, растворимую в сероуглероде. Кроме того, в большинстве случаев они ухудшают легкость диспергирования последнего в каучуке, так что без добавления больших количеств масла нельзя гарантировать его правильное и равномерное дозирование. Часто обнаруживается, что электростатический заряд нерастворимой серы, обработанной неорганическими порошками, начинает увеличиваться после хранения в течение нескольких недель. Такие добавки, как сосновое масло, сосновый деготь и др., безусловно, стабилизируют нерастворимую серу, но не снижают ее склонность к накоплению электростатического заряда.

Указанные недостатки говорят о необходимости дальнейших поисков добавок, снижающих накопление электростатического заряда и пыления полимерной серы. Антистатический агент должен обеспечивать однородность смешивания нерастворимой серы с каучуком за счет равномерной дисперсности обработанной серы, но незначительно влиять на другие ее физические и химические свойства, особенно на термическую стабильность. Следовательно, улучшение термической стабильности и характеристик диспергирования полученной нерастворимой серы – это проблема, на которую обычно обращают внимание потребители серы, и это также трудный момент в процессе производства серы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Промышленные способы получения полимерной серы / Л.М. Титова [и др.] // Южно-Сибирский научный вестник. – 2021. – № 4. – С. 81-91.
URL:<http://s-sibsb.ru/issues/112-2021-issues/issue-38/1153-14>.
2. Пат. CN107200309 (A), Китай, МПК C01B17/12. Способ получения нерастворимой серы путем блокирования молекулярной цепи продукта полимеризации мономера серы [Текст] / заявитель UNIV QINGDAO SCIENCE & TECH; патентообладатель Yin Jinhua; заявл. 2017.05.23; опубл. 2017.09.26; приоритет 2017.05.23, № CN201710368856.
URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=C&NR=107200309A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20170926&DB=EPODOC&locale=en_EP.
3. Пат. ITRM20020434 (A1), МПК C01B17/00, C01B17/12. Процесс производства полимерной серы [Текст] / заявитель и патентообладатель Катальдо Ф.; заявл. 2002.08.22; опубл. 2004.02.23; приоритет 2002.08.22, № IT2002RM00434.
URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=C&NR=RM20020434A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20040223&DB=EPODOC&locale=en_EP.
4. Пат. WO2020088047 (A1), МПК C01B17/12. Способ приготовления нерастворимой серы, используемый против реверсии стабилизатор [Текст] / заявитель SHANDONG YANGGU HUATAI CHEMICAL CO LTD [CN]; патентообладатель Du Mengcheng [CN]; GU QINGFEI [CN]; Wang Weiming [CN]; заявл. 2019.08.21; опубл. 2020.05.07; приоритет 2018.11.02, № CN201811300736.
URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=C&NR=2020088047A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20200507&DB=EPODOC&locale=en_EP.
5. Пат. CN108203082 (A), Китай, МПК C01B17/12. Нерастворимая сера IS90 и способ ее получения, стабилизатор для ее получения [Текст] / заявитель SHANGHAI JINGHAI ANHUI CHEMICAL CO LTD; патентообладатель Чен Цзи; Ху Цзяньминь; заявл. 2018.03.29; опубл. 2018.06.26; приоритет 2018.03.29, № CN201810276049.
URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20180626&CC=C&NR=108203082A&KC=A.
6. Пат. CN102730648 (A), Китай, МПК C01B17/12. Способ производства высококачественной нерастворимой серы [Текст] / заявитель SHANDONG SUNSINE CHEMICAL CO LTD; патентообладатель Song Zhang; Bowang; Yuebingma; Jing Fu Liu; Xiu Jun; заявл. 2012.07.03; опубл. 2012.10.17; приоритет 2012.07.03, № CN201210227300.
URL: <https://patents.google.com/patent/CN102730648A/en>.
7. Пат. CN108394869 (A), Китай, МПК C01B17/12. Способ получения высококачественной нерастворимой серы и стабилизатора для производства высококачественной нерастворимой серы [Текст] / заявитель SHANGHAI JINGHAI ANHUI CHEMICAL CO LTD; патентообладатель Chen Ji; Hu

Jianmin; заявл. 2018.03.29; опубл. 2018.08.14; приоритет 2018.03.29, № CN201810276051.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?I=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20180814&CC=C&NR=108394869A&KC=A.

8. Пат. CN 108516525 (A), Китай, МПК C01B17/12. Способ получения высококачественной нерастворимой серы [Текст] / заявитель SHANGHAI JINGHAI ANHUI CHEMICAL CO LTD; патентообладатель Chen Ji; Hu Jianmin; заявл. 2018.04.28; опубл. 2018.09.11; приоритет 2018.04.28, № CN201810399796.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?I=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20180814&CC=C&NR=108394869A&KC=A

9. Пат. CH407965 (A), Швейцарская Конфедерация, МПК C01B17/12. Способ стабилизации нерастворимой серы [Текст] / заявитель STAUFFER CHEMICAL CO [США]; патентообладатель Jerome N. Haimson [США]; заявл. 1960.01.11; опубл. 1966.02.28; приоритет 1960.01.11, № CH19600012654.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=CH&NR=407965A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19660228&DB=EPODOC&locale=en_EP.

10. Бондарев, Ю.М. Теории кислот и оснований / В.Ю. Кондрашин, Е.Г. Гончаров, И.Е. Шрамченко; Ю.М. Бондарев.— Воронеж : Издательский дом ВГУ, 2017. — 47 с.— URL: <https://rucont.ru/efd/673198>.

11. Пат. DE1171402 (B), Германия, МПК C01B17/12. Стабилизация непригодной серы [Текст] / заявитель STAUFFER CHEMICAL CO; патентообладатель Haimson Jerome N; Francisco San; заявл. 1960.01.10; опубл. 1964.06.04; приоритет 1960.01.10, № DE1960ST17100.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=DE&NR=1171402B&KC=B&FT=D&ND=3&date=19640604&DB=EPODOC&locale=en_EP.

12. Пат. GB727206 (A), Соединенное Королевство Великобритании и Северной Ирландии, МПК C01B17/12. Производство серы, нерастворимой в сероуглероде [Текст] / заявитель и патентообладатель BAYER AG; заявл. 1953.04.24; опубл. 1955.03.30; приоритет 1952.04.28, № DEX727206.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=GB&NR=727206A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19550330&DB=EPODOC&locale=en_EP.

13. Пат. GB652421 (A), Соединенное Королевство Великобритании и Северной Ирландии, МПК C01B17/12. Улучшения в производстве нерастворимой серы [Текст] / заявитель и патентообладатель MONSANTO CHEMICALS; заявл. 1948.07.24; опубл. 1951.04.25.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=GB&NR=652421A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19510425&DB=EPODOC&locale=en_EP.

14. Пат. WO2004018356 (A1), МПК C01B17/00, C01B17/12. Процесс производства полимерной серы [Текст] / заявитель и патентообладатель Cataldo F.; заявл. 2002.08.22; опубл. 2004.02.23; приоритет 2002.08.22, № IT2002RM00434.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=IT&NR=RM20020434A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20040223&DB=EPODOC&locale=en_EP.

15. Пат. JPН06115910 (A), Япония, МПК C01B17/12. Нерастворимая сера, улучшающая термическую стабильность, и состав каучука, полученный с использованием серы [Текст] / заявитель SHIKOKU CHEM; патентообладатель Nakayama Akisuke; Koga Yukihiko; Takechi Mayumi; заявл. 1992.10.01; опубл. 1994.04.26; приоритет 1992.01.01, № JP19920289449.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=JP&NR=H06115910A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19940426&DB=EPODOC&locale=en_EP.

16. Пат. US4234552 (A), США, МПК C01B17/12. Стабилизация серы [Текст] / заявитель KURTALDS LLC; патентообладатель Graham L. Stanley; заявл. 1979.09.28; опубл. 1980.11.18; приоритет 1978.10.18, № GB19780041114.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&I=141&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=1

9801118&CC=US&NR=4234552A&KC=A%20Stabilizationofsulphur#?locale=en_EP&CC=US&I=141&date=19801118&NR=4234552A&ND=3&KC=A+Stabilizationofsulphur&rnd=1624385959168&adjacent=true&DB=EPODOC&FT=D.

17. Пат. CN106995207 (A), Китай, МПК C01B17/12. Процесс получения высококачественной нерастворимой серы методом плавления [Текст] / заявитель SHANGHAI JINGHAI (ANHUI) CHEMICAL CO LTD; патентообладатель Chen Ji; Hu Jianmin; заявл. 2017.04.11; опубл. 2017.08.01; приоритет 2017.08.01, № CN201710233877.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=CN&NR=106995207A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20170801&DB=EPODOC&locale=en_EP.

18. Пат. CN107055483 (A), Китай, МПК C01B17/12. Среднерастворимая высокодисперсная сера и способ ее получения [Текст] / заявитель SHANGHAI JINGHAI (ANHUI) CHEMICAL CO LTD; патентообладатель Chen Ji; Hu Jianmin; заявл. 2017.04.11; опубл. 2018.08.18; приоритет 2017.04.11, № CN201710233873.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=CN&NR=107055483A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20170818&DB=EPODOC&locale=en_EP.

19. Пат. RU2076843 (C1), Россия, МПК C01B17/12. Способ получения полимерной серы [Текст] / заявитель Смирнов А.В.; патентообладатель Смирнов А.В.; Котельников В.А.; Диковченко С.Д.; Неделькин В.; заявл. 1996.05.28; опубл. 1997.04.10; приоритет 1996.05.28, № RU19960110169. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2076843C1_19970410.

20. Пат. RU2713358 (C1), РФ, МПК C01B17/12. Способ получения полимерной серы [Текст] / заявитель ООО ЛИДЕР С; патентообладатель Никитенко В.А.; заявл. 2019.10.03; опубл. 2020.02.04; приоритет 2019.10.03, № RU20190131180.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=RU&NR=2713358C1&KC=C1&FT=D&ND=3&date=20200204&DB=&locale=en_EP.

21. Пат. CN106145056 (A), Китай, МПК C01B17/12. Способ получения высокотемпературной нерастворимой серы с использованием закрывающего концевую группу ароматического углеводорода, содержащего карбокатионную структуру [Текст] / заявитель SHANDONG SUNSINE CHEMICAL CO LTD; патентообладатель Zhang Fengli; Ma Yuebin; Zhang Song; Van Bai; Bao Cui; Wu Yanping; заявл. 2015.03.23; опубл. 2016.11.23; приоритет 2015.03.23, № CN201510127912.

URL: <https://patents.google.com/patent/CN106145056A/zh>.

22. Пат. US3689227 (A), США, МПК C01B17/12. Способ получения полимерной серы [Текст] / заявитель UNION OIL CO; патентообладатель Block Michael J; заявл. 1971.11.12; опубл. 1972.09.05; приоритет 1971.11.12, №US19710198129.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=US&NR=3689227A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19720905&DB=EPODOC&locale=en_EP.

23. Пат. RU2142406 (C1), РФ, МПК C01B17/12. Способ производства полимерной серы [Текст] / заявитель Волгоградское открытое акционерное общество ХИМПРОМ; патентообладатель Богач Э.В.; Кузнецов А.А., Куликова О.А., Мильготин И.М.; Мудрый Ф.В.; Поддубный И.С.; Гришин Б.С. Фроликва В.Г.; Яловая Л.И.; заявл. 1998.04.21; опубл. 1999.12.10; приоритет 1998.04.21, № RU19980107713.

URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2142406C1_19991210.

24. Пат. RU2713358 (C1), РФ, МПК C01B17/12. Способ получения полимерной серы [Текст] / заявитель ООО ЛИДЕР С; патентообладатель Никитенко В.А.; заявл. 2019.10.03; опубл. 2020.02.04; приоритет 2019.10.03, № RU20190131180.

URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2713358C1_20200204.

25. Пат. ZA804621 (B), Южно-Африканская Республика, МПК C01B17/12. Способ обработки нерастворимой серы [Текст] / заявитель STAUFFER CHEMICAL CO; патентообладатель Young R.; заявл. 1980.07.30; опубл. 1981.07.29; приоритет 1980.07.30, № US19790062447.

URL: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=ZA&NR=804621B&KC=B&FT=D&ND=3&date=19810729&DB=E>

PODOC&locale=en EP.

26. Пат. US4359452 (A), США, МПК C01B17/12. Процесс производства нерастворимой серы [Текст] / заявитель STAUFFER CHEMICAL CO; патентообладатель Shim Kyung S.; заявл. 1980.12.10; опубл. 1982.11.16; приоритет 1980.12.10, № US19800214945.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=US&NR=4359452A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19821116&DB=EPODOC&locale=en_EP.

27. Пат. CN105752941 (A), Китай, МПК C01B17/12. Способ получения нерастворимой серы высокой чистоты и высокой диспергируемости [Текст] / заявитель SHANGHAI JINGHAI (ANHUI) CHEMICAL CO LTD; патентообладатель Chen Ji; Hu Jianmin; заявл. 2016.01.22; опубл. 2016.07.13; приоритет 2016.01.22, № CN20161048650.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=CN&NR=105752941A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20160713&DB=EPODOC&locale=en_EP.

28. Пат. US5290321 (A), США, МПК C01B17/12. Способ получения гранулированной мю – серы с улучшенной сыпучестью в качестве вулканизирующего агента резиновой смеси [Текст] / заявитель: Shikoku Chem; патентообладатель Koga Yukihiro, Matsuoka Tadahiko, Sasa Masatoshi; заявл. 1992.11.03; опубл. 1994.03.01. URL:

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=US&NR=5290321A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19940301&DB=EPODOC&locale=en_EP.

29. Пат. FR2603273 (A1), Франция, МПК C01B17/12. Пропитанная порошкообразная сера, полученная путем обработки пропиитывающим агентом, например, маслом или алифатической кислотой, и последующей сушки [Текст] / заявитель RAFFINERIES SOUFRE REUNIES [FR]; патентообладатель Santelli Maurice; Discours Michel; Reynard Remi; заявл. 1986.09.02; опубл. 1988.03.04; приоритет 1986.09.02, № FR19860012332.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=FR&NR=2603273A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=19880304&DB=EPODOC&locale=en_EP.

30. Пат. JP04219305 (A), Япония, МПК C01B17/12. Производство гранулярной нерастворимой серы с повышенной текучестью и составом резины [Текст] / заявитель SHIKOKU CHEM; патентообладатель Koga Yukihiro, Matsuoka Tadahiko, Sasa Masatoshi; заявл. 1991.03.30; опубл. 1992.08.10; приоритет 1991.03.30, № JP19910092836.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=JP&NR=H04219305A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19920810&DB=EPODOC&locale=en_EP.

31. Пат. JP06157011 (A), Япония, МПК C01B17/12. Нерастворимая сера, повышающая термическую стабильность при высоких температурах, и ее получение [Текст] / заявитель KASHIMA KOGYO KK; патентообладатель Susuki Takayuki; Nakazawa Masayuki; Ito Isao; Mizumoto Toshiyuki; заявл. 1992.11.17; опубл. 1994.06.03; приоритет 1992.11.17, № JP19920307257.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=JP&NR=H06157011A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19940603&DB=EPODOC&locale=en_EP.

32. Пат. CN108203081 (A), Китай, МПК C01B17/12. Способ производства и оборудование для производства нерастворимой серы в масле [Текст] / заявитель WUXI HUASHENG RUBBER TECHNICAL CO LTD; патентообладатель Chen Xilin; заявл. 2018.03.19; опубл. 2018.06.26; приоритет 2018.03.19, № CN201810224875.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?I=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20180626&CC=C&NR=108203081A&KC=A.

33. Пат. US4359452 (A), США, МПК C01B17/12. Процесс производства нерастворимой серы [Текст] / заявитель STAUFFER CHEMICAL CO; патентообладатель Sim Kyung S.; заявл. 1980.12.10; опубл. 1982.11.16; приоритет 1980.12.10, № US19800214945.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=US&NR=4359452A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19821116&DB=EPODOC&locale=en_EP.

EPODOC&locale=en EP.

34. Пат. CN104555943 (A), Китай, МПК C01B17/12. Способ получения качественной нерастворимой серы из непрерывного трубопроводного перегретого серного пара [Текст] / заявитель LIANGSU HONGTAI RUBBER CHEMICAL CO LTD; патентообладатель Zhang Zhicheng; заявл. 2013.10.12; опубл. 2015.04.29; приоритет 2013.10.12, № CN201310474879.

URL:<https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?DB=EPODOC&ND=3&FT=D&date=20150429&CC=CN&NR=104555943A&KC=A>

35. Пат. FR1439701 (A), Франция, МПК C01B17/12. Способ получения нерастворимой серы без электростатического заряда и легко диспергируемой в резиновых смесях [Текст] / заявитель KALI CHEMIE AG; патентообладатель Rademacher Theo; заявл. 1965.07.12; опубл. 1966.05.20; приоритет 1965.07.12, № FR19650024307.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=FR&NR=1439701A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19660520&DB=EPODOC&locale=en_EP.

36. Пат. GB1096599 (A), Соединенное Королевство Великобритании и Северной Ирландии, МПК C01B17/12. Усовершенствования производства нерастворимой серы, не содержащей электростатических зарядов, и связанные с ней [Текст] / заявитель KALI CHEMIE AG; патентообладатель Rademacher T.; Schober R.; заявл. 1965.06.30; опубл. 1967.12.29; приоритет 1964.07.14, № DE1964K053464.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=GB&NR=1096599A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19671229&DB=EPODOC&locale=en_EP.

37. Пат. DE1262245 (B), Германия, МПК C01B17/12. Процесс производства электростатически незаряженной и легкодиспергируемой в резиновых смесях нерастворимой серы [Текст] / заявитель KALI CHEMIE AG; патентообладатель Schober R., Rademacher T.; заявл. 1965.08.14; опубл. 1968.03.07; приоритет 1965.08.14, № DE1965K056890.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=DE&NR=1262245B&KC=B&FT=D&ND=3&date=19680307&DB=EPODOC&locale=en_EP.

38. Пат. GB1154540 (A), Соединенное Королевство Великобритании и Северной Ирландии, МПК C01B17/12.

Электростатически нейтральная нерастворимая сера [Текст] / заявитель KALI CHEMIE AG; патентообладатель Schober R., Rademacher T.; заявл. 1968.03.07; опубл. 1969.06.11; приоритет 1967.03.23, № DE1967K061811.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=GB&NR=1154540A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19690611&DB=EPODOC&locale=en_EP.

39. Пат. CN108559190 (A), Китай, МПК C01B17/12. Способ получения нерастворимой серы IS90 и антистатик для получения нерастворимой серы IS90 [Текст] / заявитель SHANGHAI JINGHAI ANHUI CHEMICAL CO LTD; патентообладатель Chen Ji; Hu Jianmin; заявл. 2018.04.28; опубл. 2018.09.21; приоритет 2018.04.28, № CN201810399770.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=CN&NR=108559190A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20180921&DB=EPODOC&locale=en_EP.

40. Пат. CN104724681 (A), Китай, МПК C01B17/12. Высокодисперсная высокостабильная нерастворимая сера и способ ее получения [Текст] / заявитель WUXI HUASHENG RUBBER TECHNICAL CO LTD; UNIV JIANGNAN; патентообладатель Chen Mingqing; Liu Shirong; Chu Hong; Chen Jie; Ni Zhongbin; Gu Rongying; заявл. 2015.03.18; опубл. 2015.06.24; приоритет 2015.03.18, № CN201510118500.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=CN&NR=104724681A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20150624&DB=EPODOC&locale=en_EP.

41. Пат. RU2186795 (C2), Россия, МПК C08F28/02. Способ получения тонкой дисперсии полимерной серы в резиновой смеси [Текст] / заявитель Волгоградское открытое акционерное общество ХИМПРОМ; патентообладатель Кузнецов А.А., Куликова О.А., Богач Э.В.; Мильготин И.М.; Поддубный И.С.; Инжилова Л.М.,

Чеботарева Л.С.; заявл. 2000.02.14; опубл. 2002.08.10; приоритет 2000.02.14, № RU 20000103592. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=C=RU&NR=2186795C2&KC=C2&FT=D&ND=3&date=20020810&DB=EPODOC&locale=en_EP,

42. Пат. US3706708 (A), США, МПК C01B17/12. Дисперсируемые нерастворимые вулканизирующие композиции серы [Текст] / заявитель STAUFFER CHEMICAL CO; патентообладатель Kearnan James Edward; Newsbaum Robert William; заявл. 1970.09.28; опубл. 1972.12.19; приоритет 1970.09.28, № US19700076282.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=C=US&NR=3706708A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19721219&DB=EPODOC&locale=en_EP.

43. Пат. CN105694096 (A), Китай, МПК C01B17/12. Экологически безопасный метод получения высокодисперсной нерастворимой серы [Текст] / заявитель CHANGZHOU DAAO NEW MAT TECH CO LTD; патентообладатель Wang Liwei; Zhang Fan; Lin Dawei; заявл. 2016.01.29; опубл. 2016.06.22; приоритет

2016.01.29, № CN20161062824.

URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?C=C=CN&NR=105694096A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20160622&DB=EPODOC&locale=en_EP.

Титова Любовь Михайловна – к.т.н., доцент, доцент кафедры «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет» тел. (8512)614469, e-mail: titovalybov@mail.ru.

Максименко Юрий Александрович – д.т.н., доц., профессор кафедры «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет» тел. (8512)614469, e-mail: amxs1@yandex.ru.

Ерес Дарья Владимировна – магистрант, ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет» тел. (8512)614469, e-mail: das.u99@mail.ru.

HIGH QUALITY POLYMER SULFUR PRODUCTION TECHNIQUES: PATENT REVIEW

L.M. Titova, Yu.A. Maksimenko, D.V. Eres

Federal State Educational Institution of Higher Education "Astrakhan State Technical University", Astrakhan

Abstract - The main method of preventing sulfur from fading out of rubber is the use of its insoluble μ -form (polymeric sulfur). Insoluble sulfur is used to increase the strength, heat resistance and wear resistance of articles. It also found application in the production of sulfur concrete for the formation of pavement in various sectors of construction. Thermal methods for producing insoluble sulfur (gasification and melt cooling method) are most common in world industrial production. But there are many unresolved problems: the low content of the target product, the use of highly toxic reagents in production, the production of a product that is poorly dispersible in rubber, the return of the polymer form to a more stable cyclic eight-membered in the process of production and storage. The main trends in the development of insoluble sulfur production methods are aimed at achieving "three maxima" of insoluble sulfur indicators: high content, high dispersibility and high heat resistance. The purpose of this article is to review the current technical achievements in the production of high-quality insoluble sulfur based on the analysis of the world patent literature of recent years. The scope of the review includes discussion of ways to increase polymer form stability, quantitative yield, reduce electrostatic effect and improve dispersibility in rubber production. The use of various individual substances and compositions for maximizing the yield of insoluble form of sulfur with firmly bound cuts of chain structure is considered. The conditions of their application, concentration, influence on thermal resistance are shown. It has been shown that the chemical nature of the stabilizer and the method of its addition directly affect the heat resistance of the product and storage stability. To improve this complex of properties of polymer sulfur, the composition of additives and their multistage management are complicated. Various versions of traditional and new antistatic and dispersing additives, arising technical and technological problems in their application are considered.

Index terms: polymer sulfur, stabilizer, antistatic effect, dispersing agent.

REFERENCES

1. Titova, L.M., et al, «Industrial methods of polymer sulfur production», *South-Siberian Scientific Bulletin*, №4 (38), pp.81-91, Aug. 2021.
2. Yin Jinhua, «Method for preparing insoluble sulfur through blocking molecular chain of quenching polymerization product of sulfur monomer», China Patent CN107200309 (A), Sep. 26 2017.
URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=CN&NR=107200309A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20170926&DB=EPODOC&locale=en_EP.
3. Cataldo F., «Process for the production of polymeric sulphur», Patent ITRM20020434 (A1), Feb. 23 2004.
URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=IT&NR=RM20020434A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20040223&DB=EPODOC&locale=en_EP.
4. Du Mengcheng, Gu Qingfei, Wang Weiming, «Preparation method for insoluble sulfur, and anti-reversion stabilizer used thereby», Patent WO2020088047, May 07 2020.
URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=WO&NR=2020088047A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20200507&DB=EPODOC&locale=en_EP.
5. Chen Ji; Hu Jianmin, «IS90 insoluble sulfur and preparation method thereof and stabilizer for preparing thereof», China Patent CN108203082, June 26 2018.
URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20180626&CC=CN&NR=108203082A&KC=A.
6. Song Zhang, Bowang Yuebingma, Jing Fu Liu; Xiu Jun, «Production method of high-quality insoluble sulfur», China Patent CN102730648 (A), Okt 17 2012. URL: <https://patents.google.com/patent/CN102730648A/en>.
7. Chen Ji; Hu Jianmin, «Production method of high-grade insoluble sulfur and stabilizer for production of high-grade insoluble sulfur», China Patent CN108394869 (A), Aug 14 2018.
URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20180814&CC=CN&NR=108394869A&KC=A.
8. Chen Ji; Hu Jianmin, «Production method of high-grade insoluble sulfur and stabilizer for production of high-grade insoluble sulfur», China Patent CN 108516525 (A), Sep 11 2018.
URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20180814&CC=CN&NR=108394869A&KC=A.
9. Jerome N. Haimson, «Method for stabilizing insoluble sulfur», USA Patent CH407965 (A), Feb 28 1966.
URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=CH&NR=407965A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19660228&DB=EPODOC&locale=en_EP.
10. Kondrashin V.Yu., Goncharov E.G., Shramchenko I.E.; Bondarev Yu.M. *Theory of acids and bases*. Voronezh, Russia: Voronezh State University Publishing House, 2017. URL: <https://rucont.ru/efd/673198>.
11. Haimson Jerome N., Francisco San, «Stabilizing insoluble sulfur», Germany Patent DE1171402 (B), June 04 1964.
URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=DE&NR=1171402B&KC=B&FT=D&ND=3&date=19640604&DB=EPODOC&locale=en_EP.

12. «Production of carbon disulphide-insoluble sulphur», Germany Patent GB727206 (A), Mart 30 1955. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=GB&NR=727206A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19550330&DB=EPODOC&locale=en_EP.
13. «Improvements in or relating to the manufacture of insoluble sulphur», USA Patent GB652421 (A), Apr. 25 1951. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=GB&NR=652421A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19510425&DB=EPODOC&locale=en_EP.
14. Cataldo F., «A high quality text as facsimile in your desired language may be available amongst the following family members», WO Patent WO2004018356 (A1), Mart 04 2004. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=IT&NR=RM20020434A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20040223&DB=EPODOC&locale=en_EP.
15. Nakayama Akisuke; Koga Yukihiro; Takechi Mayumi, «Insoluble sulphur having improved thermal stsbility and rubber composition produced by using the sulfur », Japan Patent JPH06115910 (A), Apr. 26 1994. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=JP&NR=H06115910A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19940426&DB=EP ODOC&locale=en_EP.
16. Graham L. Stanley, «Stabilization of sulphur», USA Patent US4234552 (A), Nov. 18 1980. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=141&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19801118&CC=US&NR=4234552A&KC=A%20Stabilizationofsulphur#?locale=en_EP&CC=US&II=141&date=19801118&NR=4234552A&ND=3&KC=A+Stabilizationofsulphur&rnd=1624385959168&adjacent=true&DB=EPODOC&FT=D.
17. Chen Ji; Hu Jianmin, «Preparation process of high-grade insoluble sulfur through melting method», China Patent CN106995207 (A), Aug. 01 2017. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=CN&NR=106995207A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20170801&DB=EPODOC&locale=en_EP.
18. Chen Ji; Hu Jianmin, «High-dispersibility medium-grade insoluble sulphur and preparation method thereof», China Patent CN107055483 (A), Aug. 18 2018. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=CN&NR=107055483A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20170818&DB=EPODOC&locale=en_EP.
19. Smirnov A.V. ; Kotelnikov V.A. ; Dikovchenko S.D. ; Nedelkin V. «Method of obtaining polymer sulfur», Russia Patent RU2076843 (C1), Apr. 10 1997. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2076843C1_19970410.
20. Nikitenko V.A. «Method of obtaining polymer sulfur», Russia Patent RU2713358 (C1), Feb. 04 2020. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=RU&NR=2713358C1&KC=C1&FT=D&ND=3&date=20200204&DB=&locale=en_EP.
21. Zhang Fengli; Ma Yuebin; Zhang Song; Van Bay; Bao Cui; Wu Yanping « Method for preparing insoluble sulfur with high thermal stability by using aromatic hydrocarbon capping agent containing carbocation structure», China Patent CN106145056A/zh. URL: <https://patents.google.com/patent/CN106145056A/zh>.
22. Block Michael J. «Method for producing insoluble sulfur», USA Patent US3689227 (A), Sep. 05 1972. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=US&NR=3689227A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19720905&DB=EPODOC&locale=en_EP.
23. Bogach E. E.; Kuznetsov A.A., Kulikova O.A., Milgotin I.M. ; Wise F.V. ; Poddubny I.S. ; Grishin B.S. Frolikova V.G. ; Yalovaya L.I. «Method for producing insoluble sulfur», Russia Patent RU2142406 (C1), Dec.10 1999. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2142406C1_19991210.
24. Nikitenko V.A. «Method of obtaining polymer sulfur», Russia Patent RU2713358 (C1), Feb. 04 2020. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2713358C1_20200204.
25. Young R. «Method for oil-treating insoluble sulfur» South Africa Patent ZA804621 (B), July 30 1980. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=ZA&NR=804621B&KC=B&FT=D&ND=3&date=19810729&DB=EPODOC&locale=en_EP.
26. Shim Kyung S. «Method for producing insoluble sulfur», USA Patent US4359452 (A), Nov. 16 1982. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=US&NR=4359452A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19821116&DB=EPODOC&locale=en_EP.
27. Chen Ji; Hu Jianmin, «Method for preparing high-purity and high-dispersibility insoluble sulfur », China Patent CN105752941 (A), July 13 2016. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=CN&NR=105752941A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20160713&DB=EPODOC&locale=en_EP.
28. Koga Yukihiro, Matsuoka Tadahiko, Sasa Masatoshi, «Process for preparation of granular mu -sulfur having improved flowability, as a vulcanizing agent of rubber composition», USA Patent US5290321 (A), Mart 01 1994. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=US&NR=5290321A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19940301&DB=EPODOC&locale=en_EP.
29. Santelli Maurice; Discours Michel; Reynard Remi, « Impregnated pulverulent sulphur prodn. - by treating sulphur particles with solution contg. impregnation agent, e.g. oil or aliphatic acid filtering, and drying», France Patent FR2603273 (A1), Mart 04 1988. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=FR&NR=2603273A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=19880304&DB=EP ODOC&locale=en_EP.
30. Koga Yukihiro, Matsuoka Tadahiko, Sasa Masatoshi, «Production of granular insoluble sulfur having improved fluidity and rubber composition», Japan Patent JPH04219305 (A), Aug. 10 1992. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=JP&NR=H04219305A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19920810&DB=EP ODOC&locale=en_EP.
31. Takayuki; Nakazawa Masayuki; Ito Isao; Mizumoto Toshiyuki, «Insoluble sulfur improved in high-temperature thermal stability and its production », Japan Patent JPH06157011 (A), June 03 1994. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=JP&NR=H06157011A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19940603&DB=EP ODOC&locale=en_EP.
32. Chen Xilin, « Production method and production equipment of oil-filled insoluble sulfur», China Patent CN108203081 (A), July 26 2018. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20180726&CC=CN&NR=108203081A&KC=A.

33. Sim Kyung S., «Process for the production of insoluble sulfur », USA Patent US4359452 (A), Nov. 16 1982. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=US&NR=4359452A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19821116&DB=EPODOC&locale=en_EP.

34. Zhang Zhicheng, «Method for preparing high-quality insoluble sulphur from continuous pipelined overheated sulphur steam», China Patent CN104555943 (A), Oct. 12 2015. URL:<https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?DB=EPODOC&ND=3&FT=D&date=20150429&CC=CN&NR=104555943A&KC=A>.

35. Rademacher T., «Process for the production of insoluble sulfur free from electrostatic charge and easily dispersible in rubber mixtures», France Patent FR1439701 (A), May 20 1966. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=FR&NR=1439701A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19660520&DB=EPODOC&locale=en_EP.

36. Rademacher T.; Schober R., «Improvements in and relating to the production of electrostatically uncharged insoluble sulphur», United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland Patent GB1096599 (A), Dec. 29 1967. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=GB&NR=1096599A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19671229&DB=EPODOC&locale=en_EP.

37. Schober R., Rademacher T., «Process for the production of non-electrostatically charged and easily dispersible in rubber compounds, insoluble sulfur», Patent DE1262245 (B), Mart 07 1968. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=DE&NR=1262245B&KC=B&FT=D&ND=3&date=19680307&DB=EPODOC&locale=en_EP.

38. Schober R., Rademacher T., «Electrostatically Neutral Insoluble Sulphur», United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland Patent GB1154540 (A) July 11 1969. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=GB&NR=1154540A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19690611&DB=EPODOC&locale=en_EP.

39. Chen Jie; Hu Jianmin «Preparation method of IS90 insoluble sulfur and antistatic agent for preparing IS90 insoluble sulfur», China Patent CN108559190 (A), Sep. 21 2018.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=CN&NR=108559190A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20180921&DB=&locale=en_EP.

40. Chen Mingqing; Liu Shirong; Chu Hong; Chen Jie; Ni Zhongbin; Gu Rongying «Highly dispersed high-stability insoluble sulfur and preparation method thereof », China Patent CN104724681 (A), Juny 24 2015.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=CN&NR=104724681A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20150624&DB=EPODOC&locale=en_EP.

41. Kuznetsov A.A., Kulikova O.A., Bogach E.V. ; Milgotin I.M. ; Poddubny I.S. ; Inzhirova L.M., Chebotareva L.S. «Method of preparing fine dispersion of sulfur in rubber compoung », Russia Patent RU2186795 (C2), Aug. 10 2002. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=RU&NR=2186795C2&KC=C2&FT=D&ND=3&date=20020810&DB=&locale=en_EP.

42. Kearman James Edward; Newsbaum Robert William, «Uniformly dispersible insoluble sulfur vulcanizing compositions», USA Patent US3706708 (A), Dec. 19 1972. URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=US&NR=3706708A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19721219&DB=EPODOC&locale=en_EP.

43. Wang Liwei; Zhang Fan; Lin Dawei «Environment-friendly preparation method of high-dispersity insoluble sulfur», China Patent CN105694096 (A), Juny 22 2016.

URL:https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=CN&NR=105694096A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20160622&DB=EPODOC&locale=en_EP.

Titova Lyubov Mikhajlovna –Candidate of Technical Sciences, associate professor, Associate Professor of the Department “Technological Machines and Equipment”, FSEI of HE “Astrakhan State Technical University” tel. (8512) 614469, e-mail: titovalybov@mail.ru.

Maksimenko Yuri Alexandrovich - Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department "Technological Machines and Equipment", FSEI of HE "Astrakhan State Technical University" tel. (8512) 614469, e-mail: amxs1@yandex.ru.

Eres Dar'ya Vladimirovna – Undergraduate student, FSEI of HE "Astrakhan State Technical University" tel. (8512) 614469, e-mail: das.u99@mail.ru.