



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81566 (13) C2  
(51) МПК  
C01B 17/12 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

### (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ

1

2

(21) a200607764

(22) 11.07.2006

(24) 10.01.2008

(72) ЯВОРСЬКИЙ ВІКТОР ТЕОФІЛОВИЧ, UA,  
КАЛИМОН ЯРОСЛАВ АНДРІЙОВИЧ, UA, ЗНАК  
ЗЕНОВІЙ ОРЕСТОВИЧ, UA, ГЕЛЕСЬ АНДРІЙ  
БОГДАНОВИЧ, UA, ПОЗНЯК ІГОР ВІКТОРОВИЧ,  
UA

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА  
ПОЛІТЕХНІКА", UA

(56)	UA	43216	A,	15.11.2001
	UA	17827	A,	03.06.1997
	UA	48885	A,	15.08.2002
	RU	2076843	C1,	10.04.1997
	JP	06191805,		12.07.2004

Воронков М.Г. и др. Переработка промышленных  
хлор- и серосодержащих отходов // Химия в  
интересах устойчивого развития. 2001. - № 3, т. 9.  
- С.393-403

(57) Спосіб одержання полімерної сірки, що  
включає розкладання сірковмісної сполуки  
сильною мінеральною кислотою, який  
**відрізняється** тим, що як сірковмісну сполуку  
використовують рідкі відходи технологічних  
процесів очищення газів від сірководню, що  
містять тіосульфат натрію та олігомер гідроксину  
або хінону, або хінгідрону при масовому  
співвідношенні тіосульфату натрію та олігомеру  
(350-400):(0,5-3,5).

Винахід відноситься до хімічної технології  
сірковмісних матеріалів, зокрема до способів  
отримання полімерної сірки, яка застосовується у  
шинній промисловості як вулканізуючий агент,  
будівельній галузі та технологіях захисту від  
іонізуючого випромінювання.

Найближчим за технічною суттю є спосіб  
отримання полімерної сірки [Патент України №  
43216A, C01B17/12, Бюл. №10, 15.11.2001]  
розкладом сірковмісної сполуки сильною  
мінеральною кислотою. Як сірковмісну сполуку  
використовують рідкі відходи технологічних  
процесів, що містять натрію тіосульфат, а як  
сильні мінеральні кислоти концентровані розчини,  
наприклад, нітратної та хлоридної кислоти.  
Суспензію дисперсної сірки, що утворюється  
внаслідок кислотного розкладання натрію  
тіосульфату, розділяють відомими методами,  
наприклад, фільтрацією, з подальшим  
промиванням твердої фази та її сушінням.

Проте отриманий дисперсний продукт, який є  
сумішшю полімерної та ромбичної сірки,  
характеризується невисоким вмістом полімерної  
модифікації сірки та невисокою термостабільністю.  
Крім того, дисперсність продукту не є стабільною,  
вона коливається у доволі широких межах і може  
зменшуватись внаслідок агрегації частинок під  
час фільтрації та сушіння. При розширенні

дисперсного складу продукту зростає загальна  
тривалість його кристалізації, що потребує  
застосування технологічного обладнання з  
більшими робочими об'ємами. Крім того, для  
досягнення рівномірного розподілу одержаного  
продукту в об'ємі каучукової композиції необхідний  
тривалий час її приготування шляхом змішування  
необхідних компонентів.

В основу винаходу поставлено завдання  
створити такий спосіб отримання полімерної сірки,  
в якому зміна складу реакційного середовища  
дала б змогу отримати дисперсний продукт з  
вузьким фракційним складом, з вищим вмістом  
полімерної модифікації сірки, більшою  
термостабільністю, кращою здатністю до  
диспергування в каучукових композиціях.

Поставлене завдання вирішується тим, що у  
спосіб отримання полімерної сірки розкладом  
сірковмісної сполуки сильною мінеральною  
кислотою, згідно з винаходом, як сірковмісну  
сировину використовують рідкі відходи  
технологічних процесів очищення газів від  
сірководню, що містять натрію тіосульфат та  
олігомер гідроксину або хінону, або хінгідрону за  
масового співвідношення натрію тіосульфат :  
олігомер 350...400 : 0,5...3,5.

Це дає змогу отримати дисперсний продукт  
стабільного складу, в якому процес кристалізації

(19) UA (11) 81566 (13) C2

відбувається швидко та рівномірно. Продукт характеризується високими вмістом полімерної модифікації та термостабільністю, а також швидше і рівномірніше диспергується в об'ємі каучукової композиції. Пояснюється це тим, що при кислотному розкладі натрію тіосульфату утворюються високомолекулярні фрагменти сірки, які під час свого росту можуть перебувати у вигляді бірадикалів (як однієї з резонансних форм), тобто кінцеві атоми сірки в макромолекулі є радикалами. Олігомери гідроксіону, хінону або хінгідрону у своєму складі містять стабільні радикали. Внаслідок рекомбінації радикалів, що належать макромолекулі сірки та олігомера, відбувається стабілізування макромолекул сірки. Оскільки швидкість рекомбінації радикалів є високою, то формуються відносно короткі ланцюги сірки, стабілізовані молекулами олігомеру. Внаслідок цього вміст полімерної модифікації у продукті зростає, а продукт характеризується вузьким фракційним складом та високою термостабільністю.

Для отримання полімерної сірки використовували сильні мінеральні кислоти - HCl (ГОСТ 3118-77) і HNO<sub>3</sub> (ГОСТ 4461-77), розчини натрію тіосульфату з концентрацією 350 і 400 г/л, що містив олігомер хінгідрону, хінону або гідроксіону. Вміст полімерної сірки визначали за ТУ 113-23-01-7-87, а її термостабільність - гравіметричне після витримання зразка в толуолі з температурою 105°C протягом 15 хвилин.

#### Приклад 1

Проводили розклад 100 мл розчину тіосульфату натрію з концентрацією 400 г/л 50 мл концентрованої хлоридної кислоти. Отримали такі результати:

Концентрація олігомеру хінгідрону, г/л	Вміст полімерної сірки в продукті, %	Термостабільність полімерної сірки, %	Примітка
0	42	70	
0,5	44	73	
2,0	46	74	
3,5	48	76	
4,0	50	77	Утворення грубодисперсних частинок в гумі

#### Приклад 2

Проводили розклад 100 мл розчину тіосульфату натрію з концентрацією 400 г/л 35 мл концентрованої нітратної кислоти. Отримали наступні результати:

Концентрація олігомеру хінгідрону, г/л	Вміст полімерної сірки в продукті, %	Термостабільність полімерної сірки, %	Примітка
0	70	70	
0,5	75	73	
2,5	76	74	
3,5	78	76	
5,0	80	77	Утворення грубодисперсних частинок в гумі

#### Приклад 3

Проводили розклад 100 мл розчину тіосульфату натрію з концентрацією 350 г/л 50 мл концентрованої хлоридної кислоти. Отримали наступні результати:

Концентрація олігомеру хінгідрону, г/л	Вміст полімерної сірки в продукті, %	Термостабільність полімерної сірки, %	Примітка
0	42	70	
0,5	46	75	
2,0	47	77	
3,5	50	78	
4,0	51	78	Утворення грубодисперсних частинок в гумі

#### Приклад 4

Проводили розклад 100 мл розчину тіосульфату натрію з концентрацією 350 г/л 50 мл концентрованої хлоридної кислоти. Отримали наступні результати:

Концентрація олігомеру гідроксіону, г/л	Вміст полімерної сірки в продукті, %	Термостабільність полімерної сірки, %	Примітка
0	42	70	
0,5	45	74	
2,0	47	75	
3,5	50	77	
4,0	52	77	Утворення грубодисперсних частинок в гумі

#### Приклад 5

Проводили розклад 100 мл розчину тіосульфату натрію з концентрацією 400 г/л 35 мл концентрованої нітратної кислоти. Отримали наступні результати:

Концентрація олігомеру хінону, г/л	Вміст полімерної сірки в продукті, %	Термостабільність полімерної сірки, %	Примітка
0	70	70	
0,5	73	72	
2,5	76	74	
3,5	78	75	
5,0	80	77	Утворення грубодисперсних частинок в гумі

За вмісту олігомеру понад 3,5г/л утворюється продукт, який за підвищених температур утворює грубодисперсні частинки з високою термічною та механічною стійкістю. Вони утворюються внаслідок взаємодії олігомерів, що входять до складу макромолекул полімерної сірки. Такі частинки утворюються також в каучуковій масі в процесі приготування каучукових сумішей, що відбувається за підвищених температур. Це призводить, по-перше, до втрати частини сірки як вулканізатора, по-друге, погіршення рівномірності структури гуми і, як наслідок, погіршення її механічних властивостей.