

УДК 678.7

ЗАМЕДЛИТЕЛИ ПОДВУЛКАНИЗАЦИИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ДЛЯ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ СКН-40 М**Р.З.Шахназарли, К.Г.Гулиев, Н.Я.Ищенко, Б.А.Мамедов, А.М.Гулиев***Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана
AZ 5004 г. Сумгайыт, ул. С.Вургуна, 124. E-mail: abasgulu@yandex.ru*

Реакцией дихлоркарбена с сопряженными диеновыми углеводородами, выделенными из жидких продуктов пиролиза нефтяных углеводородов, получены моно- и бис-аддукты и испытаны в составе резиновых смесей в качестве замедлителей преждевременной вулканизации. Показано, что введение в состав резиновых смесей на основе нитрильного каучука в оптимальном количестве моно- и бис-аддуктов приводит к возрастанию времени начала подвулканизации резиновой смеси и прочностных показателей резин. Изготовленные резины при этом приобретают самозатухаемость. Установлено, что коэффициенты теплового старения изготовленных резин при 100°C за 72 часа по сопротивлению разрыву и по относительному удлинению увеличиваются в 1.13 и 1.26 раза, соответственно.

Ключевые слова: жидкие продукты пиролиза, замедлители преждевременной вулканизации, гем-дихлорциклопропилалкены, тетрахлордициклопропилы.

ВВЕДЕНИЕ

Продукты нефтепереработки и нефтехимии, содержащие непредельные углеводороды, используются в получении нефтеполимерных смол (НПС), которые находят широкое применение в качестве замены канифоли, фенолформальдегидных и инден-кумароновых и других смол [1]. Эти продукты используются в производстве шин и резино-технических изделий, в лакокрасочной и целлюлозно-бумажной промышленности, НПС применяются в качестве структурообразующей добавки. Применение НПС в составе резиновых смесей в качестве смягчителей также является одним из доступных способов изменения свойств резин. Одним из таких продуктов является фракция, выделенная из продуктов пиролиза жидкого и газообразного нефтяного сырья (некоторые продукты каталитического и термического крекинга также могут быть отнесены к этой категории), на основе которых полученные аддукты используются в качестве добавок к резиновым смесям [2].

Следует подчеркнуть, что вулканизуемые резиновые смеси, не имеющие склонность к преждевременной вулканизации, позволяют получить на их основе резины с улучшенными эксплуатационными показателями и стойкостью к тепловому старению [3]. Однако многие резиновые смеси до основной вулканизации подвергаются подвулканизации, что отражается в основных свойствах резин. Для устранения преждевременной вулканизации при формировании резиновых смесей на основе каучуков обычно в состав резиновых смесей вводят специальные добавки – замедлители преждевременной вулканизации [4]. Замедлители преждевременной вулканизации, относящиеся к различным классам соединений, обычно бывают малоустойчивыми к термическому воздействию и имеют в своих молекулах атомы хлора, серы, азота и ряд функциональных групп и фрагментов. В данной работе приводятся результаты исследования хлорцикло-пропанов,

полученных из жидких продуктов пиролиза нефтяных углеводородов, в качестве замедлителей подвулканизации резиновых

смесей, изготовленных на основе нитрильного каучука марки СКН-40 М.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соблюдая последовательность введения компонентов, приготовление резиновой смеси осуществляли следующим образом: бутадиен-нитрильный каучук марки СКН-40 – 0; стеариновая кислота – 15 мин.; каптакс – 17 мин.; окись цинка – 19 мин.; сажа ДГ – 21 мин.; сера – 34 мин.; общее время смешения – 41 мин. Смешение каучука с ингредиентами и замедлителем подвулканизации проводили на

лабораторных вальцах при температуре валков 323К. Готовую резиновую смесь выдерживали в течение 3-4 часов при комнатной температуре, а затем вулканизовали при температуре 423К и давлении прессы 12 МПа в течение 20 мин. Состав резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука марки СКН-40 М представлен в таблице 1.

Табл.1. Состав резиновых смесей на основе нитрильного каучука марки СКН-40, изготовленных на вальцах в соответствии с ГОСТ 11138-72.

Ингредиенты	Резиновая смесь, масс. ч.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
СКН-40 М	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Стеариновая кислота	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Окись цинка	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Каптакс	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Сажа ДГ-100	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Сера	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2,0
Соединение 1 (алкенилзамещенные гем-дихлорциклопропаны)	–	1.5	2.5	3.5	5.0	–	–	–	–
Соединение 2 (тетрахлорзамещенные дициклопропилы)	–	–	–	–	–	1.5	2.5	3.5	5.0

Далее, при помощи гидравлического прессы ПГ-63 полученные смеси прессовали в специальных пресс-формах в виде пластинок толщиной 1.5-2.0 мм. С использованием стандартных ножей из полученных пластинок вырезали образцы нужных форм и размеров для определения физико-механических (предел прочности, относительное удлинение, остаточная деформация) и др. свойств. Прочностные и деформационные свойства образцов определяли при помощи разрывной машины РМ-250.

Гем-дихлорциклопропилалкены и тетрахлордициклопропилы были синтезированы реакцией дихлоркарбена, генерированного из щелочного гидролиза хлороформа в условиях межфазного катализа, с диеновыми соединениями, выделенными в виде фракций из пироконденсата – пиролиза нефтяных углеводородов, согласно методике, описанной в [5].

Вязкость по Муни и время до начала вулканизации резиновых смесей определяли при 130°C. Предел прочности и относительное удлинение, а также

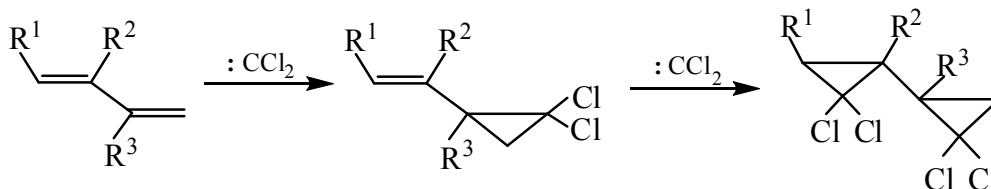
остаточное удлинение определяли согласно ГОСТ 11262-80. Старение изготовленных резиновых образцов осуществляли при 100°C в течение 72 час.

Самозатухаемость (стойкость к горению) определяли по ГОСТ 28157-89.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на многообразие замедлителей преждевременной вулканизации, используемых в технологии резин, они не полностью соответствуют современным требованиям резиновой промышленности. В связи с этим, нами синтезированы хлорсодержащие циклопропаны, которые испытаны в качестве замедлителей преждевременной вулканизации резиновых смесей, изготовленных на основе нитрильного каучука марки СКН-40 М. Синтез хлорциклопропанов был осуществлен по реакции дихлоркарбена, генерированного щелочным гидролизом

хлороформа в условиях межфазного катализа, с непредельными соединениями согласно методике, описанной в работе [6]. В данной работе нами проведены реакции дихлоркарбена с фракцией, выделенной из жидких продуктов пиролиза нефтяных углеводородов (пироконденсата), в результате которых получены как моноаддукты соответствующих сопряженных диеновых углеводородов – алкенилзамещенные гем-дихлорциклопропаны (соединение 1), так и бис-аддукты – тетрахлорзамещенные дициклопропилы (соединение 2):



Моноаддукт (соединение 1) Бис-аддукт (соединение 2)

Синтезированные соединения были по отдельности использованы в составе резиновых смесей. Эксперименты показали, что при введении необходимого количества замедлителя время подвулканизации повышается от 32 до 65 мин. При этом оптимальное время вулканизации уменьшается до 20 мин, улучшаются физико-механические показатели, резина приобретает самозатухаемость (табл. 2).

Полученные результаты показали, что наличие в молекулах соединений 1 и 2 большого количества лабильных хлорных атомов, а также циклопропановых колец и

алкенильной группы делает эти соединения более эффективными для решения намеченной проблемы. В результате использование соединений 1 и 2 в качестве добавок приводило к уменьшению скорости процесса подвулканизации резиновых смесей.

Из данных, приведенных в табл. 2, также следует, что некоторые показатели резиновых смесей и физико-механические свойства резин, изготовленных с использованием соединений 1 и 2, превосходят соответствующие данные резиновых смесей, не содержащих упомянутых соединений. Так, предел

прочности при оптимальном количестве замедлителей подвулканизации возрастает на 19-36 %, а относительное удлинение увеличивается в 1.09-1.11 раза. Кроме этого, резиновые смеси имеют высокую

стойкость к тепловому старению и коэффициент сопротивления тепловому старению возрастает по пределу прочности – от 0.77 до 0.87, по относительному удлинению – от 0.73 до 0.91.

Таблица 2. Свойства резиновых смесей и резин на их основе

№	Показатели	Резиновые смеси и резины на их основе					
		1	2-5	6-9	10*		11 **
					2-5	6-9	
1.	Время до начала вулканизации при 230°C, мин.	32	52-58	50-65	47	58	70
3.	Предел прочности при разрушении, МПа: до старения после старения при 100°C, 72 ч.	31	35-37	38-45	37	42	46
		24	30-32	31-36	31	33	40
4.	Относительное удлинение, %: до старения после старения при 100°C, 72 ч.	500	530-560	535-565	548	555	580
		365	482-498	471-509	499	500	534
5.	Остаточное удлинение, %: до старения после старения при 100°C, 72 ч.	10	6-11	7-10	7.5	9.3	10
		6	4-8	5-10	6.2	7,5	7.5
6.	Модуль при 300%-ном удлинении, МПа	21,3	17-19	18-21	18	20	21
7.	Твердость по ТМ-2, условных единиц	59	60-65	65-60	62	67	68
8.	Коэффициент сопротивления тепловому старению (через 72 ч при 100°C) По сопротивлению разрыву По относительному удлинению	0.77	0.86-0.87	0.81-0.80	0.84	0.79	0.87
		0.73	0.91-0.89	0.88-0.90	0.91	0.90	0.92
9.	Самозатухаемость, мин	горит	2.0-1.2	1.2-0.8	1.5	1.0	0.8

* Оптимальное значение;

** значения, полученные в присутствии инициатора.

Таким образом, использование соединений 1 и 2 в качестве замедлителей подвулканизации резиновых смесей, изготовленных на основе СКН-40 М, позволяет получить резиновую смесь, не подвергающуюся подвулканизации длительное время (58 мин. против 32 мин.), что отражается на свойствах резиновых изделий. Полученные резины обладают хорошими прочностными показателями, имеют высокую стойкость к тепловому старению и приобретают свойство самозатухаемости. Оптимальное количество

замедлителей подвулканизации соответствует 2.5-3.0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Ингибирующее действие добавок, используемых в качестве замедлителей подвулканизации, очевидно, связано с наличием в их составе атомов хлора, двойной связи и циклопропанового кольца. В то же время участие этих групп в процессе вулканизации увеличивает плотность сшивки, тем самым повышая физико-механические показатели резин.

ВЫВОДЫ

1. Реакцией дихлоркарбена, генерированного щелочным гидролизом хлороформа в условиях межфазного катализа с сопряженными диеновыми углеводородами, выделенными из жидких продуктов пиролиза нефтяных углеводородов, получены моно- и бис-аддукты и испытаны в составе резиновых смесей в качестве замедлителей преждевременной вулканизации.
2. Показано, что введение в состав резиновых смесей на основе нитрильного каучука в оптимальном количестве моно- и бис-аддуктов приводит к повышению времени начала подвулканизации резиновой смеси и прочностных показателей резин. Изготовленные резины при этом приобретают самозатухаемость.
3. Установлено, что изготовленные резины имеют высокую стойкость к тепловому старению и коэффициент сопротивления тепловому старению возрастает: по пределу прочности – от 0.77 до 0.87, по относительному удлинению – от 0.73 до 0.91.

Работа выполнена при финансовой поддержке SOCAR по гранту Фонда развития науки (проект № 24).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев В.С., Альтман Н.Б. Синтетические смолы из нефтяного сырья. / М.: Химия, 1965, 156 с.
2. Шахназарли Р.З., Гулиев К.Г., Ищенко Н.Я., Мамедов Б.А., Гулиев А.М. Хлорциклопропаны, полученные из продуктов пиролиза нефтяных углеводородов, в качестве замедлителей подвулканизации резиновых смесей. // Нефтегазовые технологии. 2016, № 7, с.66-69.
3. Рамазанов Г.А., Шахназарли Р.З., Назаралиев Х.Г., Гулиев А.М. Бис-аддукты этандитиола с дихлорзамещенными винилциклопропанами – замедлители подвулканизации резиновых смесей. // Пластические массы, 2011, №4, с.59-61.
4. Henning S.K., Costin R. Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents I: Coagent Structure - Property Relationships. // 167th Technical Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, San Antonio, TX. May 16-18, 2005.
5. Шахназарли Р.З., Гулиев К.Г., Ищенко Н.Я., Мамедов Б.А., Гулиев А.М. Дихлорциклопропанирование жидких продуктов пиролиза нефтяных углеводородов. Синтез гем-дихлорзамещенных циклопропанов. // Нефтегазовые технологии. 2016, № 3, с.73-77.
6. Пархам У.Э., Швейцер Э.Э. Галогенциклопропаны из галогенкарбенов. В кн. Органические реакции. Сб.13. М.: Мир, 1966, с.83-85.

REFERENCES

1. Aliyev V.S., Altman N.B. 6. *Sinteticheskie smoly iz nefljanogo syr'ja* [Synthetic resins from oil stock]. Moscow: Himiya Publ., 1965, 156 p.
2. Shahnazarli R.Z., Guliev K.G., Ishhenko N.Ja., Mamedov B.A., Guliev A.M. Chlorocyclopropanes obtained from products of oil hydrocarbon pyrolysis as precure inhibitors of rubber compounds. *Zh. «Neftegazovye Tehnologii» - Oil & Gas Tecnology*. 2016, no. 7, pp.66-69. (In Russian).

3. Ramazanov G.A., Shahnazarli R.Z., Nazaraliev H.G., Guliev A.M. Bis-adducts of ethanedithiol with dichlorine substituted vinylcyclopropanes – precure inhibitors of rubber compounds. *Plast.massy – Poly Plastic*, 2011, no.4, pp.59-61. (In Russian).
4. Henning S.K., Costin R. Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents I: Co-agent Structure - Property Relationships. *167th Technical Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society*, San Antonio, TX. May 16-18, 2005.
5. Shahnazarli R.Z., Guliev K.G., Ishhenko N.Ja., Mamedov B.A., Guliev A.M. Dichlorocyclopropaning of liquid products of pyrolysis of oil hydrocarbons. Synthesis of heme-dichlor-substituted cyclopropanes. *Zh. «Neftegazovye Tehnologii» - Oil & Gas Tecnology*. 2016, no. 3, pp.73-77. (In Russian).
6. Parham U.Je., Shvejcer Je.Je Halogencyclopropanes from halogencarbenes. In the book of organic reactions. Collection of 13. Moscow: Mir Publ, 1966, pp.83-85.

**INHIBITORS OF PRECURE OBTAINED FROM PRODUCTS OF
PYROLYSIS OF OIL HYDROCARBONS FOR RUBBER COMPOUNDS
ON THE BASIS OF SKN-40 M**

R.Z.Shahnazarli, K.G.Guliyev, N.Y.Ishenko, B.A.Mamedov, A.M.Guliyev

*Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan
124 S.Vurgun str., AZ 5004 Sumgait, Azerbaijan; e-mail: abasgulu@yandex.ru*

Mono- and bis-adducts have been obtained and tested in rubber compounds as inhibitors of premature precure through the reaction of dichlorocarbene with conjugated diene hydrocarbons extracted from liquid products of pyrolysis of oil hydrocarbons. It found that introduction of maximum mono- and bis-adducts into nitrile rubber-based compounds results in time increase to start procuring of rubber compound and strength properties of rubber. In so doing, rubber obtained are becoming self-extinct. It revealed that heat ageing coefficients of rubber obtained at 100°C over 72 hours increase 1.13 and 1.26 times respectively by rupture strength and tensile strength.

Ключевые слова: *liquid products of pyrolysis, inhibitors of premature precure, heme-dichlorocyclopropylalkenes, tetrachlordicyclopropyles.*

**SKN-40 KAUCUKU ƏSASINDA REZİN QARIŞIQLARI ÜÇÜN VULKANLAŞMADAN ÖNCƏ BAŞ
VERƏN PROSESLƏRİN NEFT KARBOHİDROGENLƏRİNİN PİROLİZ MƏHSULLARINDAN
ALINAN LƏNGİDİCİLƏRİ**

R.Z.Şahnəzərli, K.Q.Quliyev, N.Ya.İşenko, B.Ə.Məmmədov, A.M.Quliyev

*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Polimer Materialları İnstitutu
AZ 5004, Sumqayıt şəh., S.Vurğun küç. 124. E-mail: abasgulu@yandex.ru*

Neft kardohidrogenlərinin pirolizinin maye məhsullarından ayrılmış konyuqə olunmuş dien karbohidrogenlərin dixlorkarbenlə reaksiyasından mono- və bis-adduktlar alınmış və rezin qarışıqlarında vulkanlaşmadan öncə baş verən proseslərin ləngidiciləri kimi sınaqdan keçirilmişdir. Göstərilmişdir ki, nitril kauçuku əsasında hazırlanmış rezin qarışıqlarının tərkibinə mono- və bis-adduktların optimal miqdarda daxil edilməsi vulkanlaşmadan öncə proseslərin baş verməsini ləngidir və alınan rezinlərin möhkəmlik xassələrini yaxşılaşdırır. Əldə edilən rezinlər öz-özünə sönmə xassələrinə malik olur. Müəyyən olunmuşdur ki, hazırlanmış rezinlərin 100°C-də 72 saat müddətində qocalması zamanı qırılmada müqavimət və nisbi uzanmanın temperatur əmsalları, uyğun olaraq, 1.21 və 1.23 dəfə artır.

Açar sözlər: *pirolizin maye məhsulları, vulkanlaşmadan öncəki proseslərin ləngidiciləri, hem-dixlor-tsiklopropilalkenlər, tetraxlorditsiklopropillər.*

Поступила в редакцию 21.06.2016.