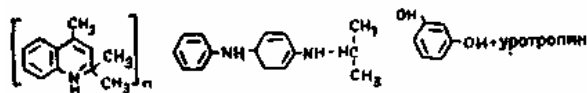


Изобретение относится к добавкам для резин, а именно: противостарителям и модификаторам.

Известно, что в качестве таких добавок используются различные органические соединения [1].

Наиболее эффективными противостарителями являются - поли-2,2,4-триметил-2-гидрохинолин (ацетонанил Р) и N-фенил-N'-изопропил-п-фенилендиамин (диафен ФП), а в качестве модификатора адгезии используется модификатор РУ-1 - комплексное соединение резорцина с гексаметилентетрамином (уротропином), полученное в присутствии борной кислоты.



ацетонанил Р диафен ФП модификатор РУ-1

Как правило, получение данных соединений является сложным технологическим процессом [2, 3] и сопровождается образованием большого количества отходов. В настоящее время все используемые добавки в резине дефицитны, а их недостаток сдерживает развитие резинотехнической и шинной промышленности.

Задача изобретения - создание противостарителя и модификатора адгезии для резин, в котором использован кубовый остаток производства дифениламина с определенной температурой размягчения и с определенным содержанием органически связанного азота, и за счет этого улучшается экологическая обстановка на производстве дифениламина, расширяется ассортимент противостарителей и модификаторов адгезии для резин.

Поставленная задача решается тем, что противостаритель и модификатор адгезии для резин согласно изобретению представляет собой кубовый остаток, образующийся при дистилляции сырого дифениламина с температурой размягчения 28-90°C и содержанием 3,0-10,0 массовых % органически связанного азота.

Поскольку кубовый остаток представляет собой твердый смолистый продукт, для удобства транспортировки и дозирования при использовании на технологических линиях получения резины предлагается предварительное смешение кубового остатка с наполнителем для придания ему порошкообразной сыпучей формы. В качестве наполнителя возможно использование каолина, цеолитовой муки, белой сажи, технического углерода, окиси цинка или других добавок, входящих в состав резин.

Дополнительное содержание наполнителя в противостарителе и модификаторе адгезии не во всех случаях необходимо, поэтому этот признак является частным случаем.

Дифениламин получают паровозгонкой каталитической конденсацией двух молекул анилина или жидкофазной каталитической конденсацией анилина с хлоргидратом анилина. После выделения сырой дифениламина очищают дистилляцией. В процессе дистилляции образуется кубовый остаток в количестве 55-80 кг на 1 т дифениламина. Этот отход представляет собой многокомпонентную смесь, содержащую первичные и вторичные ароматические амины, гетероциклические соединения, продукты осмоления, с температурой размягчения 28-90°C и содержанием органически связанного азота 3,0-10,0 мас. %. В настоящее время кубовый остаток производства дифениламина выбрасывается в отвал или сжигается.

В научно-технической и патентной литературе информация по использованию кубового остатка дифениламина в качестве противостарителя и модификатора для резин отсутствует.

Предлагаемый кубовый остаток производства дифениламина с температурой размягчения 28-90°C и содержанием органически связанного азота 3-10 мас.% был испытан в качестве модификатора, противостарителя и модификатора и противостарителя в рецептуре резиновой смеси для производства негорючих конвейерных лент и плоских бесконечных ремней с положительным результатом. Установлено, что использование кубового остатка одновременно в качестве антистарителя и модификатора позволяет уменьшить общее количество добавок, вводимых в резиновую смесь и упростить технологию получения эластомера.

Используемый кубовый остаток производства ДФА в качестве противостарителя и модификатора характеризуется двумя определенными параметрами: температурой размягчения 28-90° и содержанием органически связанного азота 3-10 мол.%. Применение кубового остатка с другими параметрами не позволяет получить резинотехнические изделия, обладающие качественными техническими характеристиками.

Примеры осуществления изобретения:

1. Использование кубового остатка в качестве противостарителя.

Данные таблиц 1-3 иллюстрируют использование кубового остатка производства дифениламина в качестве противостарителя при приготовлении стандартных резиновых смесей на основе изопренового каучука СКИ-3; бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30-АРКМ-15; бутадиен-нитрильного каучука СКН-40.

Резиновые смеси были изготовлены в лабораторном резиносмесителе при температуре 70-80°C в течение 5-7 минут. Вулканизация образцов осуществлялась в процессе при температуре 143°C.

В примере 1 (табл.1-3) приведены результаты испытаний в отсутствие противостарителей; в примерах 2-13 приведены результаты испытаний резиновых смесей с использованием базовых противостарителей - ацетонанила Р, диафена ФП и их композиций; в примерах 14-25 - результаты испытаний резиновых смесей с использованием в качестве противостарителей образцов кубовых остатков производства дифениламина и их композиций с базовыми противостарителями. Как видно из табл.1-3 (оп. 14-25), условная прочность при разрыве, относительное удлинение, изменения относительного удлинения и условной прочности при разрыве после теплового старения (24 часа при 100°C) озоностойкость резиновых смесей с использованием в качестве противостарителя кубового остатка производства дифениламина находятся на уровне соответствующих показателей - базовых стандартных смесей (оп.2-13). В примерах 14-25 (табл.1-3) в качестве противостарителя использовались различные образцы кубового остатка дифениламина с температурой размягчения в интервале от 28 до 90°C и содержанием органически связанного азота 3,0-10,0%.

В примерах 26-30 (табл.1), 26 (табл.2), 26, 27 (табл.3) приведены результаты испытаний в качестве противостарителей порошкообразных смесей, полученных в результате предварительного смешения

кубового остатка дифениламина с добавкой наполнителя. Использование наполнителей по сравнению с оп. 15, 17, 20, 23 (табл.1), 16 (табл.2), 17, 19 (табл.3) не ухудшает основных характеристик полученных эластомеров.

## II. Использование кубового остатка в качестве модификатора.

В табл.4 приведены результаты испытаний кубового остатка в качестве модификатора адгезии (примеры 7-12) в рецептуре прослойной резиновой смеси 66-102-1 для производства негорючих конвейерных лент вместо модификатора РУ-1.

Использование кубового остатка дифениламина в качестве модификатора адгезии (примеры 7-12) приводит к повышению прочности связи резины в капроном по сравнению с резиной, где в качестве базового модификатора применялся модификатор РУ-1 (табл.4, примеры 1-6). Применение добавки-наполнителя для предварительного перевода кубового остатка дифениламина в порошкообразную форму (пример 13) не ухудшает его свойства (сравни с примером 8) как модификатора.

## III. Использование кубового остатка в качестве модификатора и противостарителя.

В таблице 5 приведены результаты испытаний кубового остатка в качестве модификатора адгезии и противостарителя одновременно (примеры 7-12). В примерах 1-6 приведены результаты испытаний стандартных образцов с модификатором РУ-1 и в противостарителем - ацетонанилом Р. При использовании кубового остатка в рецептуре резиновой смеси 66-177 для производства плоских бесконечных ремней БД (примеры 7-12) прочность связи резины с полиамидными тканями превышает прочность связи для резины, в состав которой входит базовый модификатор - модификатор РУ-1 (примеры 1-6, табл.5)

При этом условная прочность при разрыве, относительное удлинение, изменение относительного удлинения после термического старения для опытных образцов (примеры 7-12, табл.5) находятся на уровне показателей образцов, где в качестве противостарителя использовался ацетонанил Р (примеры 1-6, табл.5). Таким образом, в примерах 7-12 (табл.5) кубовый остаток дифениламина успешно заменяет сразу две добавки: противостаритель (ацетонанил Р) и модификатор адгезии (модификатор РУ-1). Как показано в примерах 13-15 (табл.5) предварительное смешение кубового остатка с добавками наполнителями и использование в порошкообразной сыпучей форме не ухудшает его свойства как модификатора и противостарителя (по сравнению с примером 10).

Использование кубовых остатков производства дифениламина в качестве противостарителя и модификатора для резин позволяет:

1. Расширить ассортимент применяемых противостарителей и модификаторов для эластомеров, снизив потребление для этих целей других дефицитных добавок, например, ацетонанил Р, диафена ФП, модификатора РУ-1.

2. Улучшить экологическую обстановку на производстве дифениламина, исключив захоронение или сжигание кубовых остатков.

3. Заменяя одновременно противостаритель и модификатор кубовым остатком дифениламина, уменьшить общее количество добавок, вводимых в эластомер и упростить технологию его получения.

Таблица 1

### I. Испытание кубового остатка производства дифениламина в качестве противостарителя

Состав смеси эластомера (вес.ч.): СКИ-3 1 гр. – 100; сера – 1; алтакс – 0.6; дифенилтуанидин – 3; стеарин – 1; оксид цинка – 5; тех. углерод К-354 – 50

Образцы	1	Базовые												
№ опыта	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ацетонанил Р, вес.ч.	3	-	0,5	1	1,5	2	-	-	-	-	0,5	1	1,5	2
Диафен ФП, вес.ч.	4	-	-	-	-	-	0,5	1	1,5	2	0,5	1	1,5	2
Кубовый остаток дифениламина														
вес. ч.	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
т.размягчения, °С	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
содержание азота, %	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
наполнитель, вес.ч.	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Условная прочность при разрыве, МПа	9	32	32,1	32,1	32,5	32,3	31,7	32,2	32,4	32,2	32,2	32,7	32,2	32,5
Относительное удлинение, %	10	610	601	602	602	594	603	599	604	610	598	601	601	603
Изменение теплового старения (100°Сх24ч)														
по условной прочности при разрыве, %	11	-11,1	-6,1	-5,3	-1,1	-3,2	-5,6	-4,0	-0,8	-2,9	2,9	3,5	3,4	2,7
по относительному удлинению, %	12	-12,3	-5,3	-4,0	-0,2	-3,1	-4,0	-3,3	0	-2,6	3,9	0	-0,2	-1,0
Озоностойкость при концентрации О <sub>3</sub> = 1 10 <sup>-3</sup> %, мин	13	15	21	32	22	21	20	30	35	31	34	52	45	46

Образцы	Опытные																
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Ацетонанил Р, вес.ч.	-	-	-	-	0,5	1	1,5	2	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-
Диафен ФП, вес.ч.	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	1	1,5	2	-	-	-	1	1
Кубовый остаток дифениламина																	
вес. ч.	0,5	1	1,5	2	0,5	1	1,5	2	0,5	1	1,5	2	1	2	1,5	1	1
т. размягчения, °С	30-50	35-40	41-50	32-47	30-50	35-40	41-50	28-49	70-90	35-40	41-50	35-40	35-40	32-47	41-50	35-40	35-40
содержание азота, %	3,0	3,5	8,2	10,0	3,0	3,5	8,2	7,5	5,3	3,5	8,2	3,5	3,5	10,0	8,2	3,5	3,5
наполнитель, вес.ч.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2,4	1,5	2,5	2,0
Условная прочность при разрыве, МПа	32,0	32,4	32,7	32,0	32,4	32,6	32,2	32,1	32,4	32,9	32,6	32,6	31,9	32,1	31,9	32,5	техн. углер. 32,0
Относительное удлинение, %	592	603	600	594	610	612	603	601	607	590	598	604	605	592	595	591	595
Изменение теплового старения (100°Сх24ч)																	
по условной прочности при разрыве, %	-5,7	-4,5	-0,9	-3,0	1,4	3,0	3,7	2,0	3,3	4,0	3,0	3,1	-3,8	-3,1	3,2	3,9	3,5
по относительному удлинению, %	-4,6	-3,0	0	-2,8	-7,0	-0,8	-0,9	-2,1	1,2	0	-0,3	-0,8	-3,4	-2,9	-0,8	0,2	-0,3
Озоностойкость при концентрации Оз = 1 · 10 <sup>-3</sup> %, мин	20	25	31	25	32	46	41	41	42	55	51	45	25	26	38	56	52

Примечания: К – каолин, ЦМ – цеолитовая мука.

Таблица 2

II. Испытания кубового остатка производства дифениламина в качестве противостарителя  
 Состав смеси эластомера (вес.ч.): СКМС-30 АРКМ-15 – 100; сера – 2; ди-2-бензтиазолиндисульфид – 2,87; стеарин – 0,75; оксид цинка – 5; тех. углерод К-354 – 40

Образцы	1	Базовые												
	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ацетонанил Р, вес.ч.	3	-	0,5	1	1,5	2	-	-	-	-	0,5	1	1,5	2
Диафен ФП, вес.ч.	4	-	-	-	-	-	0,5	1	1,5	2	0,5	1	1,5	2
Кубовый остаток дифениламина														
вес. ч.	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
т. размягчения, °С	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
содержание азота, %	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
наполнитель, вес.ч.	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Условная прочность при разрыве, МПа	9	25,0	24,9	25,1	25,6	25,2	25,3	25,0	25,9	25,3	26,0	25,4	25,1	25,9
Относительное удлинение, %	10	640	632	639	631	632	594	602	604	608	507	606	592	603
Изменение после теплового старения (100°Сх24ч)														
по условной прочности при разрыве, %	11	-25,1	-24,1	-23,3	-19,4	-20,8	-25,1	-20,6	-14,6	-18,4	-17,1	-11,3	-13,4	-14,9
по относительному удлинению, %	12	-45,3	-45,0	-43,1	-40,4	-42,3	-45,1	-37,6	-33,0	-36,3	-29,1	-20,4	-22,1	-23,8
Озоностойкость при концентрации Оз = 1 · 10 <sup>-3</sup> %, мин	13	15	72	70	75	72	74	81	96	90	110	124	120	116

Таблица 3

Испытание кубового остатка производства дифениламина в качестве противостарителя  
 Состав смеси эластомера (вес.ч.): СКН-40 – 100; тех.углерод К-354 – 45; оксид цинка – 5; стеарин – 1,5; 2-меркаптобензтиазол – 0,8; сера – 1,5

Образцы	1	Базовые												
№ опыта	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ацетонанил Р, вес.ч.	3	-	0,5	1,0	1,5	2	-	-	-	-	0,5	1	1,5	2
Диафен ФП, вес.ч.	4	-	-	-	-	-	0,5	1	1,5	2	0,5	1	1,5	2
Кубовый остаток дифениламина														
вес. ч.	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
т.размягчения, °С	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
содержание азота, %	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
наполнитель, вес.ч.	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Условная прочность при разрыве, МПа	9	30,9	30,0	30,3	30,9	30,6	30,0	30,8	31,0	30,9	31,0	31,9	30,9	31,4
Относительное удлинение, %	10	572	589	590	581	593	578	580	592	571	581	603	583	580
Изменение после теплового старения (100°Сх24ч) по условной прочности при разрыве, %	11	-23,1	-18,8	-15,0	-10,1	13,2	-8,9	-3,4	-1,2	-4,5	-1,5	-0,4	-0,8	-0,8
по относительному удлинению, %	12	-43,7	-35,9	-33,4	-30,7	-33,2	-29,0	-27,1	-25,0	-26,3	-25,1	-20,0	-19,9	-20,3
Озоностойкость при концентрации Оз = 1·10 <sup>-3</sup> %, мин	13	110	110	115	125	115	120	120	140	130	130	150	145	145

Продолжение табл. 3

Образцы	Опытные													
№ опыта	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Ацетонанил Р, вес.ч.	-	-	-	-	0,5	1	1,5	2	-	-	-	-	-	1
Диафен ФП, вес.ч.	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	1	1,5	2	-	-
Кубовый остаток дифениламина														
вес. ч.	0,5	1	1,5	2	0,5	1	1,5	2	0,5	1	1,5	2	2	1
т.размягчения, °С	35-40	30-50	28-49	28-49	41-50	70-90	35-40	41-50	30-50	41-50	41-50	35-40	28-49	70-90
содержание азота, %	3,5	3,0	7,5	7,5	8,2	5,3	3,5	8,2	3,0	8,2	3,2	3,6	7,5	5,3
наполнитель, вес.ч.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	цеолитовая мука 2,4	каолин 1
Условная прочность при разрыве, МПа	30,9	30,9	31,2	30,8	31,0	31,4	31,4	31,0	31,4	31,6	30,9	31,2	31	31,6
Относительное удлинение, %	590	582	589	578	582	591	582	583	590	582	592	569	582	589
Изменение после теплового старения (100°Сх24ч) по условной прочности при разрыве, %	-10,4	-8,1	-5,6	-7,8	-1,8	-0,6	-0,9	-1,0	-1,3	-0,1	-1,0	-1,0	-7,5	-0,4
по относительному удлинению, %	-33,4	-30,1	-26,1	-27,6	-26,1	-20,8	-22,3	-22,0	-23,6	-19,0	-22,1	-21,3	-27,0	-20,2
Озоностойкость при концентрации Оз = 1·10 <sup>-3</sup> %, мин	116	119	135	132	136	144	140	141	145	155	150	151	131	143

Таблица 4

II. Испытание кубового остатка производства дифениламина в качестве модификатора  
 Состав резиновой смеси 66-177 (вес.ч.):

Хлорпеновый каучук меркаптанового регулирования	- 100;	Тиурам "Д"	- 0,5;
Сера	- 0,5;	Нафтам 2	-2;
Дифенилгуанидин	-0,5;	Дибутилфталат	- 7;
Оксид магния	- 4;	Пигмент железистый	- 5;
Смола СФ-281	- 7;	Белая сажа БС-100	-15;

Образцы		Базовые						Опытные							
№ опыта		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Модификатор РУ-1, вес.ч.		1	3	5	7	9	11	-	-	-	-	-	-	-	-
Кубовый остаток дифениламина	Вес.ч.	-	-	-	-	-	-	1	3	5	7	9	11	3	3
	Т. размягчения, °С	-	-	-	-	-	-	30-50	32-47	70-90	35-40	41-50	28-49	32-47	35-40
	Содержание азота, %	-	-	-	-	-	-	3,0	10	5,3	3,5	8,2	7,5	10	3,5
	Наполнитель, вес.ч.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	као- лин 7	Бе- лая сажа 100 5
Прочность связи с капроном арт. 56026, пропитанным эпоксидной смолой 3-89 (ТУ 17 РСФСР-62-4080-87), кгс/см		2,7	3,2	3,9	5,6	5,0	4,9	2,9	4,1	5,0	6,1	6,0	5,1	4,1	5,9

Таблица 5

III. Испытание кубового остатка производства дифениламина в качестве противостарителя и модификатора

Состав прослоечной резиновой смеси (вес.ч.):

СКИ-3	-6,7;	Техуглерод П-324	-20;
СКМС-30 АРКМ-15	-99;	Каолин	-46;
Сера	-3,5;	Трехокись сурьмы	-5;
Альтакс	-0,8;	Хлорпарафин ХП-1100	-20;
Сульфенамид "Ц"	-1,88;	Хлорпарафин ХП-470	-20;
Оксид цинка	-0,5;	Инден-кумаровая смола	-8;
Моноэтаноламиды		Белая сажа БС-100	-5;
СЖКс <sub>10-С16</sub>	-1;	Смола СФ-281	-0,8
СЖКс <sub>21-С25</sub>	-3,5;		

Образцы	Базовые						Опытные								
№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Ацетонанил, вес.ч.	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Модификатор РУ-1, вес.ч.	0,9	1,2	1,5	1,7	2,0	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Кубовый остаток:															
вес.ч.	-	-	-	-	-	-	0,9	1,2	1,5	1,7	2,0	2,5	1,7	1,7	1,7
t°С, размягчения,	-	-	-	-	-	-	35-40	30-50	70-90	41-50	28-49	32-47	41-50	41-50	41-50
содержание азота, %	-	-	-	-	-	-	3,5	3,0	5,3	8,2	7,5	10,0	8,2	8,2	8,2
наполнитель, вес.ч.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	цеолитовая мука 3,4	каолин 3,0	техн углер. П-324 3,4

Образцы	Базовые						Опытные								
№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Прочность связи с пропитанными латексно-резорцин-формальдегидным составом Д-20ф кгс/см															
1) Полиамидной тканью ТТЛ-К-450 (ТУ 17 УССР-179-505-91)	4,0	5,4	6,3	7,5	7,0	6,5	4,2	5,3	7,1	8,1	8,0	7,5	8,2	8,1	8,2
2) Лавсано-анидной тканью ТПА-200(ТУ 17 РСФСР-43-1,1480-87)	3,5	5,1	5,8	6,4	6,2	5,9	4,1	5,0	6,3	7,3	7,1	6,4	7,2	7,1	7,2
Условная прочность при разрыве, МПа	10,0	10,2	10,5	11,0	10,2	9,9	10,0	10,5	11,5	12,0	11,1	9,8	11,9	11,8	11,5
Относительное удлинение, %	540	540	540	550	540	530	580	580	580	590	550	530	589	590	550
Изменение относительного удлинения после термического старения (100°С x 24ч), %	-41	-40	-37	-36	-40	-43	-42	-40	-36	-31	-39	-44	-32	-31	-31