

## ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРИРОВАННОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА НЕКАТАЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ И ТЕСТИРОВАНИЕ ЕГО В РЕЗИНОВЫХ СМЕСЯХ

Н.М. Щеглова, Ю.Р. Носикова, В.Д. Колесник, С.В. Туренко

В ходе выполнения работы были проведены исследования процесса некаталитического гидрирования латекса бутадиен-нитрильного каучука в присутствии промотирующей добавки с целью получения технологичного каучука со степенью гидрирования до 96 %. На основе опытных образцов ГБНК были получены вулканизаты и исследованы их физико-механические свойства. Показано, что опытные вулканизаты как серной, так и перекисной вулканизирующих систем обладают высоким уровнем деформационно-прочностных свойств при нормальных условиях и термо-, бензо-, маслостойкостью.

Ключевые слова: гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, восстановление, гидразин гидрат, радикальная ловушка.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время гидрированный бутадиен-нитрильный каучук (ГБНК) является одним из перспективных каучуков. Благодаря ценным свойствам резин на его основе, таким как топливо-, масло- и термостойкость, в сочетании с озоно- и морозостойкостью, ГБНК используется для широкого круга РТИ.

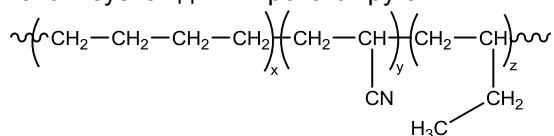


Рисунок 1 - Химическое строение ГБНК

Традиционным промышленным способом получения ГБНК является каталитическое гидрирование водородом бутадиен-нитрильного каучука (БНК). Данный метод требует применения дорогих катализаторов, высоких давлений и температур. Поэтому, несмотря на высокие эксплуатационные характеристики, ГБНК все еще остается каучуком специального назначения.

Альтернативным методом получения ГБНК является восстановление БНК диимидом, генерируемым *in situ* реакцией гидразина с перекисью водорода (Рисунок 2) [1, 2, 3]. Главным достоинством этого метода, является то, что он позволяет гидрировать каучук в форме латекса. При этом процесс проходит при атмосферном давлении и низких температурах. Однако этот способ имеет ряд недостатков, главным из которых является протекание побочных процессов образования органических радикалов, приводящих к сшив-

ке полимерной цепи, что негативно сказывается на технологических свойствах каучука.

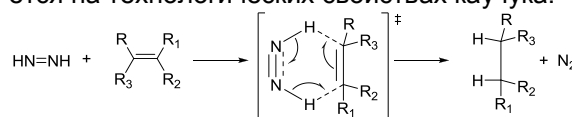
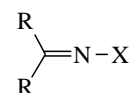


Рисунок 2 - Схема гидрирования неполярной С=C связи диимидом

Уменьшить негативное действие генерируемых в процессе восстановления радикалов возможно при добавлении к латексу во время гидрирования промотирующих добавок, в качестве которых применяют соединения, структура которых представлена на рисунке 3 [4].



R - Alk, Ar, H  
X - OH, OR, NR<sub>2</sub>, SR

Рисунок 3 - Структура промотирующих добавок

Целями данной работы является получение технологичного ГБНК со степенью гидрирования не менее 90 % некаталитическим гидрированием латекса БНК и апробация его в резиновых смесях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований использовали латексы БНК марок СКН-3345 и СКН-3335, предоставленных ОАО «Красноярский завод синтетического каучука».

Гидрирование латекса проводили в металлургическом реакторе при 20-30 °С при мольном соотношении количество двойных связей: гидразин-гидрат:перекись водорода 1,0:2,0:1,5 в присутствии борной кислоты (0,1 г на 1,0 г каучука) при равномерном добавлении 10 % раствора перекиси водорода в течение 24 часов. Промотирующую добавку в латекс вводили в количестве 10 % от массы каучука в виде 5% щелочного раствора равными порциями перед началом гидрирования, через 6 и 20 часов после начала гидрирования. По окончании добавления всего объема перекиси водорода реакционную массу выдерживали еще в течение 24 ч при 20-30 °С. Коагуляцию проводили стандартными методами [5].

Для определения содержания двойных связей и нитрильных групп в каучуках использовали ЯМР-спектрометр Bruker AVANCE III 400МГц и ИК-Фурье спектрометр Varian Excalibur HE 3600 НПВО с кристаллом ZnSe/алмаз.

Вязкость каучуков определяли по ГОСТ 10722-76. Вязкость сшитых каучуков (с вязкостью более 240 ед) оценивали на анализаторе перерабатываемости резин Rubber Process Analyzer RPA-2000.

Испытания опытных образцов ГБНК проводились в сравнении с каучуком Therban 3467 в резинах с перекисной и серной вулканизующими группами (ВГ). Принципиальный состав резиновых смесей приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав резиновых смесей

Наименование ингредиента	Содержание, мас. ч. на 100 мас.ч. каучука	
	перекисная вулканизация	серная вулканизация
Каучук	100,00	100,00
Технический углерод (N 339)	40,00	50,00
Противостарители	1,00	4,00
Компоненты ВГ	15,40	10,90
Пластификатор		8,00

Резиновые смеси с перекисной ВГ вулканизовали в две стадии. Первая стадия проводилась в прессе при 180 °С в течение 20 мин. Вторая стадия заключалась в термостабилизации вулканизатов при 150°С в течение

6-12 ч. Вулканизация резиновых смесей с серной ВГ осуществлялась при 153 °С в течение 15 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе описан большой список добавок, предотвращающих радикальную сшивку полимера. На основании этих данных с целью получения технологичного высокогидрированного ГБНК на основе латексов БНК был опробован широкий набор веществ, относящихся к различным классам соединений: амины, диарилгуанидин, оксимы, альдегиды, бензиловый эфир дитиобензойной кислоты, аскорбиновая кислота. Определено их влияние на степень гидрирования и вязкость по Муни каучука (Таблица 2).

Таблица 2 - Влияние природы добавок на процесс гидрирования и свойства продукта

Добавка	Свойства каучука	
	Вязкость по Муни, ед	Степень гидрирования, %
Диэтаноламин	341*	94
N,N-Дибензилэтилендиамин	170	92
Дициклогексиламин	340*	95
N-метиланилин	367*	92
Аскорбиновая кислота	273*	84
Бензиловый эфир дитиобензойной кислоты	260*	91
Оксим глюкозы	157	95
Оксим бензальдегида	155	94
Оксим салицилового альдегида	79	96
Оксим 2-этилгексаналя	126	97
Цетиловый оксим	233	97
Диметилглиоксим	≈400*	90-96
Оксим бензофенона	≈400*	90-96
Гексаналь	89	96
Глюкоза	129	88
Бензальдегид	69	76

\* вязкость оценивали на анализаторе Rubber Process Analyzer RPA-2000.

Опытные образцы ГБНК были испытаны в резиновых смесях в сравнении с низкогидрированной маркой промышленного образца ГБНК, полученного по технологии каталитического гидрирования (Therban 3467, количество остаточных двойных связей 5,5 %, содержание акрилонитрила 34 %, вязкость по Муни 68 ML (1+4) 100°С).

**ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРИРОВАННОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА НЕКАТАЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ И ТЕСТИРОВАНИЕ ЕГО В РЕЗИНОВЫХ СМЕСЯХ**

Влияние опытного ГБНК на кинетику вулканизации зависит от типа ВГ (Таблица 3). Так, вулканизация опытной резиновой смеси с перекисной ВГ отличается от эталонной меньшей скоростью вулканизации и значительно меньшим Мн. В то время, как в резинах с серной ВГ, напротив, опытный каучук характеризуется повышенной скоростью вулканизации и Мн.

Сравнительный анализ физико-механических свойств вулканизатов (таблица 4) показывает, что опытный ГБНК обеспечивает резинам обоих типов вулканизации высокий уровень деформационно-прочностных свойств. Однако наблюдается отставание свойств опытных образцов по прочности при растяжении ( $\sigma_p$ ) от эталона. В среднем отставание составляет 10-14 % и не является критичным.

По стойкости к термоокислительному старению и старению в СЖР-3 и смеси изооктана и толуола опытные резины как перекисной, так и серной вулканизации сравнимы с эталонными образцами. Тогда как по морозостойкости они в 2 раза уступают эталонным резинам.

Таблица 3 - Вулканизационные характеристики резиновых смесей

Показатель	Перекисная вулканизация		Серная вулканизация	
	Опытный ГБНК	Therban 3467	Опытный ГБНК	Therban 3467
Максимальный крутящий момент, (Мн), дНхм	10,6	38,5	23,8	19,9
Скорость процесса вулканизации, дНхм/мин	2,6	10,1	10,7	5,5

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В ходе выполнения работы были проведены исследования процесса гидрирования латекса БНК в присутствии промотирующей добавки с целью получения каучука со степенью гидрирования до 96 %, обладающего хорошими технологическими свойствами.

Таблица 4 - Физико-механические свойства вулканизатов

Показатель	Перекисная вулканизация		Серная вулканизация	
	Опытный ГБНК	Therban 3467	Опытный ГБНК	Therban 3467
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	5,4	6,2	4,6	4,6
Условная прочность при растяжении $\sigma_p$ , МПа	24,5	27,7	23,3	27,2
Относительное остаточное удлинение, $\epsilon_{ост}$ , %	10	4	13	5
Относительное удлинение при разрыве, $\epsilon_{отн}$ , %	350	290	390	360
Твердость Шор А	69	69	69	70
Эластичность по отскоку, %	36	37	37	41
После термоокислительного старения : 120°C x 72 ч:				
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	8,1	7,5	14,0	10,9
Условная прочность при растяжении $\sigma_p$ , МПа	25,1	25,4	24,0	27,6
Относительное удлинение при разрыве, $\epsilon_{отн}$ , %	270	220	180	220
Твердость Шор А	74	71	82	79
Эластичность по отскоку, %	32	33	32	36
Изменение массы в среде изооктан : толуол (7:3), 24 ч, 23 °С	31,3	28,2	22,0	21,7
Изменение массы в СЖР-3, 72 ч, 100 °С	10,5	11,1	2,0	1,4
Изменение массы в СЖР-1, 72 ч, 100 °С	8,5	8,9	-1,0	-0,6
Коэффициент морозостойкости по ГОСТ 13808.79 (при -25 °С)	0,10	0,23	0,12	0,26

На основе опытных образцов ГБНК были получены вулканизаты и исследованы их физико-механические свойства. Показано, что опытные вулканизаты как серной, так и перекисной вулканизирующих систем обладают высоким уровнем деформационно-прочностных свойств при нормальных условиях и термо-, бензо-, маслостойкостью.

of nitrile-butadiene rubber to form thermoplastic elastomer with excellent thermooxidation resistance. // Journal of Applied Polymer Science. 2003. V. 90. P. 1026-1031.

3.X. Lin, Q. Pan, G.L. Rempel. Hydrogenation of nitrile-butadiene rubber latex with diimide. // Applied catalysis A: General. 2004. V. 276. P. 123-128.

4.Pat. № 6552132 B2 / Process for the hydrogenation of a polymer composed of diene monomer units and nitrile group containing monomer units and hydrogenated polymer. // J.W. Belt, J.A.A. Vermeulen, N.K. Singha, O.M. Aagaard, M. Kostermann. – USA, 2003.

5.Нейман Р.Э., Киселева О.Г., Егоров А.К., Васильева Т.М. Коллоидная химия синтетических латексов. – Воронеж:Издательство ВГУ, 1984. – 196 с.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.Pat. № 4452950 / Process for hydrogenation of carbon-carbon double bonds in an unsaturated polymer in latex form. // L.G. Wideman. – USA, 1984.

2.H.-Q. Xie, X.-D. Li, J.-S. Guo. Hydrogenation

УДК 547-39, 66-94

## АНАЛИЗ МАРКЕТИНГОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РЫНКА ПОРИСТОЙ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ И ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ПО НАРАЩЕНИЮ ОБЪЕМОВ ПРОИЗВОДСТВА

В.В. Медведев

*Проведен анализ маркетинговых исследований рынка пористой аммиачной селитры, ссылаясь на прогнозы, определена дальнейшая тенденция развития данного рынка. Сделана оценка перспектив непрерывного увеличения объемов производства пористой аммиачной селитры на базе действующих агрегатов аммиачной селитры.*

Ключевые слова: взрывчатые вещества (ВВ), пористая аммиачная селитра (ПАС), нитрат аммония, производство, качество продукта, насыпная плотность, слеживаемость, удерживающая способность, гранулометрический состав, прогноз.

Аммиачная селитра (нитрат аммония) является составной: частью многих простейших взрывчатых веществ (ВВ) [2]. Опыты по использованию гранулированной аммиачной селитры (АС) при взрывных работах показали, что применение ее в качестве взрывчатого вещества неэффективно без органических добавок [1]. К наиболее распространенным составам относятся смеси, содержащие около 6% жидкого топлива и 94% нитрата аммония (гранулиты (игданиты)). При добавлении дизельного топлива (ДТ) к обычной гранулированной аммиачной селитре, оно мало впитывается гранулами и стекает с их поверхности. Из-за этого не обеспечивается - нулевой кислородный баланс, что ведет к низкой эффективности ВВ. Поэтому промышленностью было освоено производство пористой гранулированной аммиачной селитры (ПАС) [2].

ПАС российского и импортного производства отличаются гранулометрическим составом, в меньшей степени пористостью, впитывающей и удерживающей способностями

ми по отношению к дизельному топливу из-за разных технологий производства. В России ПАС получают по методу приллирования высококонцентрированного плава АС с газонасыщением расплава за счет химического взаимодействия  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , чаще всего с карбонатами различных неорганических солей. За счет этого в кристаллизующихся каплях расплава возникает дополнительная распределенная усадочная пористость (наиболее дешевый способ). Зарубежные фирмы получают ПАС в основном методом приллирования увлажненного (2-3% влаги) расплава и сушки гранул с проведением циклических модификационных переходов III ↔ IV (32,3°C) в кристаллической структуре гранул (дорогой способ).

Основной целью производства ПАС является создание эффективных промышленных взрывчатых веществ. Этого достигают благодаря хорошему поверхностному контакту между жидким топливом и пористой гранулированной аммиачной селитрой при про-