

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО–ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи

УДК 66.097.3;547.362.3

**УЛУГБЕКОВ ЖАВОХИР
СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УСКОРИТЕЛЕЙ
ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКОВ**

5A520402 – Химическая технология органических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание академической степени магистра

Научный руководитель:
доц. Солихова О.А.

ТАШКЕНТ - 2018

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	1
	ГЛАВА I ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
	1.1 Органические ускорители вулканизации каучуков	6
	1.2 Конденсация альдегидов с аммиаком и аминами	11
	1.3 Конденсация альдегидов с амидами кислот	16
	ГЛАВА II Методика проведения экспериментов	25
	2.1 Исходные реагенты	25
	2.2 Конденсация кротонового альдегидов с мочевиной	27
	2.3 Конденсация мочевины и тиомочевины с уксусным альдегидом	30
	2.4 Методика определения эластичности резин полученных с использованием гидрокси- и аминосодержащими ускорителями вулканизации каучуков	31
	Глава III Обсуждение полученных результатов	37
	3.1 Конденсация формальдегида с мочевиной и тиомочевиной	37
	3.2 Конденсация мочевины с уксусным и кротоновым альдегидами	45
	3.3 О вероятном механизме действия синтезированных ускорителей привулканизации каучуков	51
	3.4 Технология производства ускорителей вулканизации каучуков на основе мочевины (тиомочевины) и кротонового альдегида	54
	ВЫВОДЫ	58
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	59

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Производства резиновых изделий - крупная отрасль промышленности, продукция которой используется во всех областях народного хозяйства. Специфические свойства резины - высокая эластичность, способность к большим обратимым деформациям при статических и динамических нагрузках, стойкость к действию активных химических веществ, малая водо- и газопроницаемость, хорошие диэлектрические и другие свойства - обусловили ее широкое использование в различных областях техники.

Как известно вулканизация является завершающим процессом резинового производства, в результате вулканизации каучук теряет пластические свойства, становится эластичным и прочным и приобретает другие характерные для резин свойства. До открытия процесса вулканизации применение каучука было ограничено. Можно утверждать, что только благодаря открытию вулканизации каучука стал технически ценным материалом.

В подавляющем большинстве случаев вулканизация заключается в том, что резиновые смеси, содержащие свободную элементарную серу, нагревают при 10 - 160°C. Однако ни повышенная температура, ни наличие серы не являются обязательными условиями вулканизации. Некоторые резиновые смеси могут вулканизоваться под действием ультраускорителей при комнатной температуре; признаки вулканизации наблюдаются также в присутствии некоторых химических соединений, не содержащих серы, например ди- и тринитробензола, органических перекисей, галоид-производных бензохинона, диазоминобензола и др. полихлоропрен приобретает свойства вулканизата при обычной температуре в присутствии следов кислорода, вулканизуется при помощи окислов цинка, свинца, кадмия и др.

В связи с увеличением ассортимента новых видов синтетических каучуков, находящих все большее применение в промышленности,

расширяется применение новых вулканизирующих веществ и новых способов вулканизации.

Из новых химических веществ следует отметить применение алкилформальдегидных смол, особенно для вулканизации бутилкаучука, дающих возможность получать высокотермостойкие резины.

Резинотехническая промышленность Республики Узбекистан ежегодно потребляет около 100 тонн ускорителей вулканизации каучуков. Из - за отсутствия производства ускорителей вулканизации каучуков они завозятся из стран СНГ за валюту.

В тоже время в республике имеются все необходимое сырьё, материалов и оборудования для производства ускорителей вулканизации каучуков - кротоновый альдегид, содержащийся в составе промышленных отходов производстве ацетальдегида в ОАО «Навоиазот», также в республике ежегодно выпускается более 600 тыс. т. мочевины, 1000 т. тиомочевина, 7 тыс. т формальдегида, которые могут быть использованы как основным сырьём производства ускорителей вулканизации каучуков.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР Настоящее исследование проведено согласно Гранта по фундаментальным исследованиям Комитета по координации и развития техники и технологии при КМ РУз, шифр ОТФ-3-143, на тему: «Исследование закономерностей формирования структур полидентатных соединений с заранее заданным строением»

Цели и задачи исследования:

разработка безотходной, экологически чистой и ресурсосберегающей технологии

изучение взаимодействия кротоновой фракции с амидами - мочевиной и тиомочевинной;

изучение взаимодействия кротоновой фракции с мочевиной и тиомочевинной в присутствии формальдегида;

синтез, исследование свойств и разработка технологий получения новых ускорителей вулканизации каучуков для резинотехнической промышленности.

Практическая ценность работы

- изучена конденсация кротоновой фракции с аммиаком и амидами;
- изучена конденсация кротоновой фракции с аммиаком и амидами в присутствии формальдегида;
- синтезированные продукты использованы в качестве ускорителей вулканизации каучуков;

Научная новизна и результаты работ.

- изучены взаимодействие кротоновой фракции с аммиаком и амидами;
- изучены взаимодействие кротоновой фракции с аммиаком и амидами в присутствии формальдегида;
- разработана технология получения новых ускорителей вулканизации каучуков композиции на основе продукта взаимодействия кротоновой фракции с тиомочевинной в присутствии формальдегида, установлены оптимальные параметры процесса.

Апробация работы. Основные результаты исследования доложены и обсуждены на республиканской научно-технической конференции:

Опубликованность результатов. По теме магистерской диссертации опубликованы 2 тезисов докладов на различных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 60 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, указателя литературы из 72 наименований и приложения.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Органические ускорители вулканизации каучуков

Для придания композиционным эластомерным материалам требуемых свойств каучуки смешивают с органическими или неорганическими, сыпучими или жидкими веществами и подвергают затем вулканизации [2,3]. Большинство ингредиентов изменяют свойства не только вулканизатов, но и резиновых смесей и влияют таким образом на их поведение в производственных процессах [4,5].

Вулканизирующие вещества представляют собой химически активные соединения, принимающие участие в образовании пространственной структуры вулканизатов [2,6,7]. В процессе образования пространственной структуры с увеличением степени поперечного сшивания происходит уменьшение среднечисловых (M_c) отрезков цепей полимера и соответственно увеличение количество поперечных связей в единице объема вулканизата(ν) [8].

С изменением степени поперечного сшивания происходит постепенное изменение свойств вулканизатов. Равновесный модуль с увеличением густоты вулканизационной сетки и в соответствии с молекулярно- кинетической теорией эластичности растет прямо пропорционально числу поперечных связей или обратно пропорционально средней молекулярной массе отрезков цепи между узлами пространственной сетки вулканизата [8,9].

Изменение твердости и прочностных характеристик вулканизатов зависит от многих факторов. Так, при вулканизации каучуков серой в зависимости от содержания присоединенной серы, а значит и от густоты вулканизационной сетки, сначала до содержания связанной серы около 5 масс-ч. происходит увеличение прочности при растяжении вулканизатов. Такой вулканизат имеет свойства мягкой резины. При дальнейшем увеличении содержания связанной серы до 10 масс-ч прочность вулканизатов снижается, материал становится жестким, кожеподобным. Если содержание связанной серы еще больше увеличить, то прочность вулканизата снова

возрастает и он превратится в твердый эбонит [8-10]. Это объясняется тем, что при достижении определенной степени сшивания расстояние между некоторыми узлами в результате неравномерности сшивания становится слишком малым, что затрудняет ориентацию молекулярных цепей при растяжении. Это приводит к локальным перенапряжениям, следовательно, к разрыву цепей в этих местах. Дальнейшее увеличение прочности связи с переходом от высоко эластической деформации к упругой и прочность в этом случае будет обусловлена чисто химическими связями.

С увеличением густоты вулканизационной сетки относительное и остаточное удлинения уменьшаются до очень малых значений, характерных для хрупких материалов. При этом эластичность изменяется по сложной зависимости: максимум эластических свойств проявляется при такой густоте вулканизационной сетки, при которой наблюдается максимум прочности для мягких резин. Кроме того, набухание в растворителях уменьшается пропорционально увеличению степени сшивания [11,12].

Для получения резин с заданным комплексом свойств необходимо обеспечить определенную степень поперечного сшивания эластомеров путем введения в композиции определенного количества вулканизирующих веществ. При этом число образовавшихся поперечных связей будет зависеть от природы каучука, природы и содержания вулканизирующего вещества, условий вулканизации [6,8,13,14].

Некоторые ускорители одновременно являются вулканизирующими веществами [15,16]. Так, например, тиурамы, и полисульфидные ускорители при температуре вулканизации могут вулканизовать некоторые каучуки без применения элементарной серы. Активность большинства ускорителей повышается при введении оксидов металлов, стеариновой кислоты и др. [17].

Ускорители вулканизации для одного вида каучука, могут полностью утратить свойства ускорителей и играть иную роль в композициях на основе другого каучука [8,14-16]. Например, дибензтиазолилдисульфид, являясь ускорителем вулканизации натурального и бутадиен-стирольных

каучуков, служит замедлителем подвулканизации и пластификатором для наирита.

Применение [8] органических ускорителей внесло самые существенные изменения в процесс вулканизации каучука. Они значительно улучшают технические свойства вулканизатов, повышают сопротивляемость резиновых изделий старению, создают возможность получения однородных массивных изделий, сокращают продолжительность вулканизации, в результате чего в несколько раз уменьшается число оборудований и расход энергии, увеличивается производительность труда.

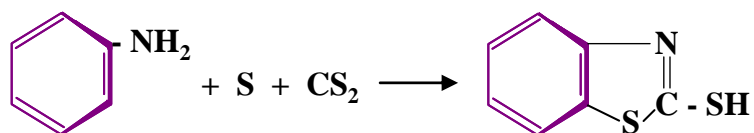
Многие ускорители [2,8,18] в процессе вулканизации взаимно активируются. Используя различные системы ускорителей можно влиять на свойства вулканизатов: изменять кривую "каучука - растяжение", повышать напряжение при определенном удлинении и прочностные свойства даже в отсутствие усиливающих наполнителей.

Описано большое количество соединений, обладающих свойствами ускорителей вулканизации каучуков. Их можно классифицировать следующим образом [19]:

1. Дитиокарбонаты
2. Ксантогенаты
3. Тиурамы
4. Тиазолные ускорители
5. Алдегидо-аминные ускорители
6. Гуанидиновые и др. ускорители (ускорители основного характера)

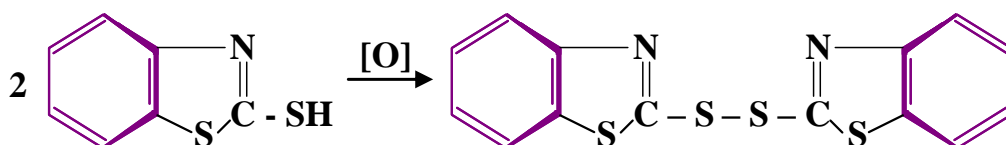
В настоящее время в резинотехнической промышленности широкое применение нашли триазоновые ускорители типа «Каптакс», «Альтакс» и их производные.

2-Меркаптобензтиазол (каптакс) был получен Гофманом в 1887 году нагреванием о-аминотиофенола с сероуглеродом или взаимодействиеманилина, серой и сероуглеродом при температуре 280-283 °С и давлении атмосфер по схеме:



«Каптакс» является ускорителем высокой активности. Применяется в резиновых и латексных смесях из натуральных (НК) и синтетических каучуков и т.д. В смесях на основе хлоропренового каучука действует как заменитель альдегидамина, дифенилгуанидина и др.

Ди-2-бензотиазолилсульфид (альтакс) получают окислительной конденсации каптакса по схеме:



«Альтакс» практически нерастворим в воде, этиловом спирте, бензине. В смесях на основе хлоропренового каучука действует как замедлитель и пластификатор. В соответствии с дифенилгуанидином обеспечивает эффективную вулканизацию в горячем воздухе.

Резиновые смеси с «Альтаксом» не подвергаются преждевременной вулканизации. В связи с этим, резинотехнические заводы республики Узбекистан в основном пользуются «Альтаксом» и «Каптаксом».

К широкому промышленному применению «Каптакса» и «Альтакса» препятствуют их малодоступность, отсутствие сырьевой базы для их производства. Из-за горького вкуса они не могут применяться для изделий, используемых в пищевой промышленности.

В качестве ускорителей вулканизации каучуков большой практический интерес представляют альдегидамины.

Ускорители, получаемые на базе альдегидов и аминов, находят широкое применение при изготовлении массивных и эбонитовых изделий.

Альдегидаминные ускорители, известные под различными названиями А-5, А-11, А-16 и др. получают конденсацией анилина с альдегидами:

В настоящее время, в промышленном масштабе выпускается ускоритель; «А-10», продукт конденсации анилина с формальденгидом, который используется как активатор тиазоловых ускорителей.

Из анилина и альдегидов (ацетальдегид, масляный альдегид, а-этил- (3-пропилакролеин, гепманал) синтезированы и выпускаются в промышленности ускорители с различной степенью активности. Отсутствие сырьевой базы также препятствует организации их производства и применение в республике.

Для получения резин, стойких под вулканизации, предложено применить аминотетильные производные тиомочевины [20]. При этом установлено, что аминотетильные производные тиомочевины обладают высокой активностью и придают резиновым смесям различную стойкость, предотвращают преждевременной вулканизации.

Ускоритель, получаемый путём ввода ангидрида ароматической карбоновой кислоты в смесь ускорителей сульфенамидного и тиурамового типов, не вызывает сморщивание, придаёт резине стабильность при хранении [21].

В качестве ускорителя вулканизации каучуков предлагалось применение полимерных материалов, как полиамид - 6, полиамид - 6,6, полибутадиен, полистирол и др. [22] в смеси альдегидаминами, указанного ускорителя, в резиновую смесь обеспечивает высокую стойкость до вулканизации во время переработки и высокую стойкость вулканизации.

В качестве ускорителей вулканизации кабельных резин на основе полихлоропрена предложено применить моно- и бис-замещённые аминотетильные производные тиомочевины [23]. Применение тиомочевины в качестве ускорителя вулканизации каучуков позволяет получать вулканизаты, не уступающие стандартным по своим физико-механическим свойствам.

Изучена вулканизирующая активность производных тиомочевины в резиновых смесях на основе фторкаучук СФК-26 и эффективность

использования аминотетильных производных тиомочевины в качестве вулканизирующих агентов для СФК - 26 [24].

Исследован процесс вулканизации пищевых резиновых смесей на основе хлорсульфированного полиэтилена, предназначенного для изготовления защитных оболочек кабелей в присутствии практически не токсичных аминотетильных производных тиаминов: N,N¹- бис - (биперидинометил-) тиомочевины и N,N¹- бис-(морфолинометил-) тиомочевины [25].

Разработаны новые ускорители вулканизации каучуков, исследованы их физико-механические и эксплуатационные свойства на основе азот и серосодержащих соединений [26-33]. Однако из-за недоступности сырья и сложности производства почти все эти ускорители не вышли за рамки лабораторных исследований.

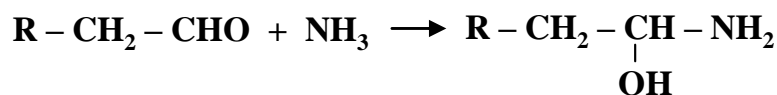
В настоящее время описаны более тысячи соединений, способных ускорять процесс вулканизации. Но, несмотря на это, интенсивно продолжается поиск новых эффективных ускорителей вулканизации каучуков и в настоящее время.

В свете вышеизложенного, разработка новых высокоэффективных ускорителей вулканизации каучуков на базе доступного местного сырья и отходов промышленности является весьма актуальной задачей.

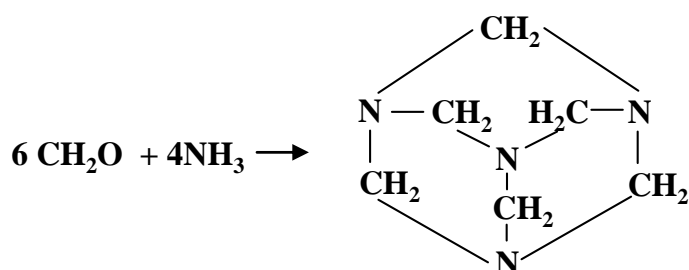
1.2 Конденсация альдегидов с аммиаком и аминами

Изучению реакции алифатических ароматических и гетероциклических альдегидов с аммиаком в паровой фазе в литературе посвящено много работ. При взаимодействии альдегидов с аммиаком образуются характерные для альдегидов кристаллические соединения - альдегида аммиаки. Альдегида аммиаком долгое время приписывали строение оксиаминов, т.е. продуктов присоединения аммиака к карбонильной группе по реакции:

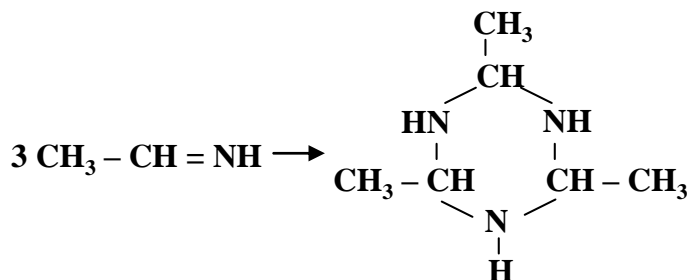
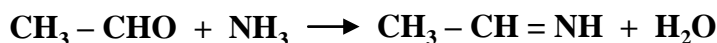
Последующими исследованиями установлено, что альдегидаммиаками являются продуктами дальнейшего превращения оксиаминов в альдимины [33]



Альдимины легко циклизируются с образованием циклических продуктов. Например, формальдегид с аммиаком образует гексаметилентетраамин [33]

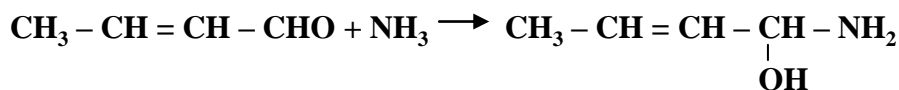
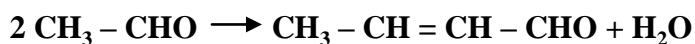


Продуктом взаимодействия ацетальдегида является триметил-триметиленстриамин - производное 1,3,5-триазола.

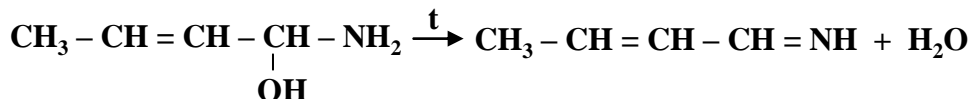


При очень осторожном действии аммиака могут быть получены и сами оксиамины - нестойкие кристаллические вещества, переходящие при нагревании в триметилтриметиленстриамины. В случае ацетальдегида можно получить и ацетальдиамин, нагревая триметилтриметиленстриамин до температуры 260°C и быстро охлаждая пары. Жидкий ацетальдиамин при хранении снова превращается в твёрдый триметилтриметиленстриамин.

Э.Д. Юсуповым и др. [34] показано, что при взаимодействии ацетальдегида с аммиаком при температурах 20-30°C в качестве основного продукта образуется 1-амино-3-кетонол по реакции:



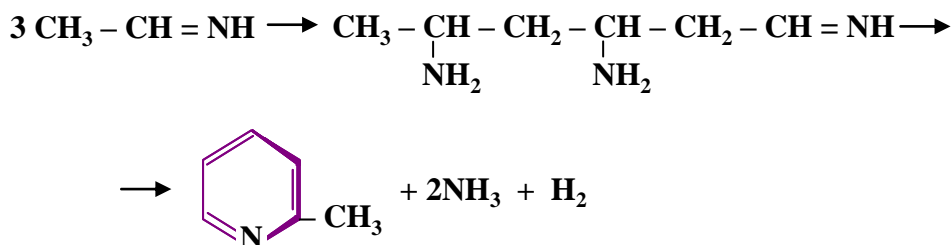
1-Амино-1-кротонол устойчив до температур 90-100°C. При нагревании 1-амино-1-кротонол теряет воду и превращается в кротонилиденимин.



В литературе много работ посвящено каталитической конденсации алифатических и ароматических альдегидов с аммиаком в паровой фазе [35-50], которая приводит к образованию сложных смесей замещённых пиридинов.

Синтез замещённых пиридинов термической циклоконденсацией альдегидов с аммиаком не вызывают реакции. Байера-Чичибабина [35] и имеет важное значение в синтезе различных алкилпиридинов с заранее заданным строением.

Мнение о механизме реакции Байера-Чичибабина довольно противоречивы. Авторы считают [36], что альдегиды первоначально реагируют с аммиаком и в результате внутримолекулярной циклизации дают пиридиновое основание. Так, образование 2-метилпиридина из ацетальдегида они объясняют следующей схемой [36]:

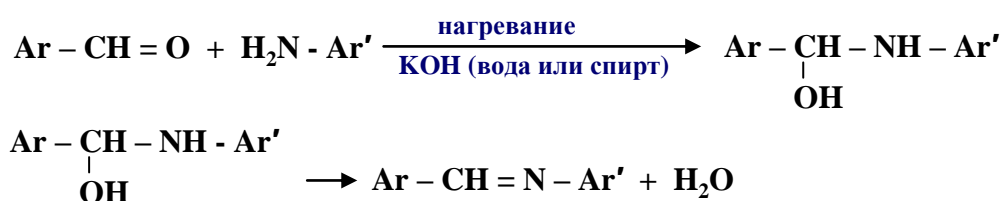


Другие авторы [33] считают, что аммиак вступает в реакцию только при образовании пиридинового кольца и в первой стадии реакции не участвует.

Однако прямых доказательств в пользу того или другого мнения до сих пор отсутствуют.

Учитывая доступность кротонового альдегида в последние годы Д. Юсуповым и сотрудниками проведены целенаправленные исследования по парафазной каталитической конденсации кротонового альдегида с аммиаком [51-54]. При этом получены 2- и 4-метилпиридины и 2-метил-5-этилпиридин с выходом и не выше 5, 6, 12,5 и 24% соответственно. Метод Чичибабина-Байера как реакция пиридиновых оснований с заданным строением не приобрела широкого распространения, вследствие образования в этом случае трудно разделяемой смеси пиридиновых оснований и смолистых веществ.

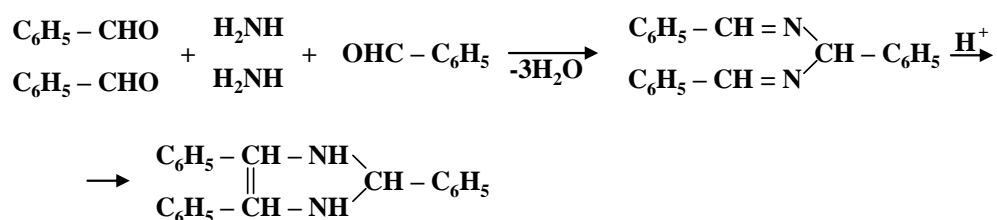
Конденсация ароматических альдегидов с ароматическими аминами приводит к образованию Шиффовых оснований [55]:



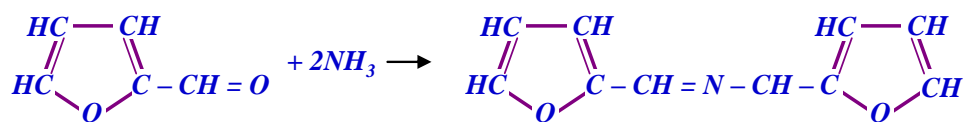
При действии разбавленных кислот эти основания подвергаются расщеплению на альдегид и амин.



В отличие от альдегидов жирного ряда ароматические альдегиды реагирует с аммиаком в малярном соотношении 3:2. Из бензойного альдегида получается гидробензамид, превращающийся при нагревании в присутствии кислот в амарин [56]:



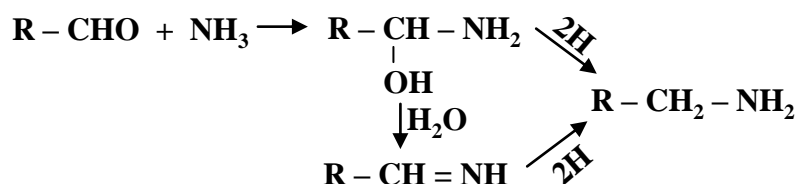
Аналогично бензальдегиду в результате конденсации фурфурола с аммиаком образуется гидрофурамид.



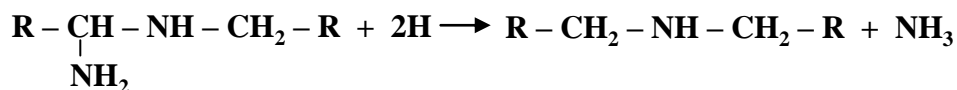
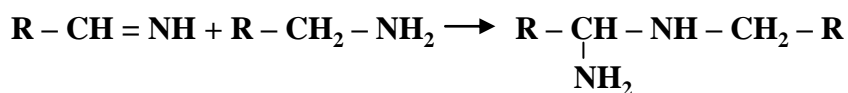
Весьма большое значение имеет получение первичных, вторичных и третичных аминов восстановительным алкилированием карбонильных соединений [57,68].

Процесс восстановления каталитическим аммиаком заключается в при соединении аммиака к карбонильному соединению и последующему восстановлению либо самого продукта присоединения, либо продукта дегидратации последнего.

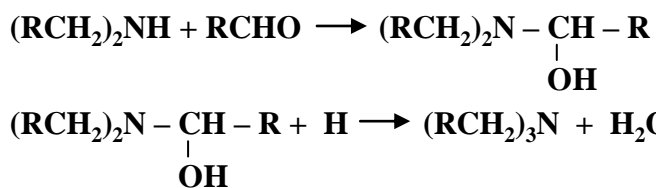
В случае метода каталитического восстановления реакцию проводят в спиртовом растворе. Реакция идёт по схеме:



Образующийся в присутствии альдегида первичный амин также способен реагировать подобно аммиаку, с образованием основания Шиффа— $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{R}$ при восстановлении который превращается во вторичный амин.



Вторичный амин также может реагировать с альдегидом, с образованием при восстановлении третичных аминов:



С помощью восстановительной реакции аминирования карбонильных соединений может быть получены амины различного строения. Единственным недостатком данного способа является образования смеси продуктов сложного состава и низких выход целевых продуктов.

Как упоминалось выше, кротоновый альдегид является самым доступным среди альдегидов. Он образуется в качестве побочного продукта (6% от целевого продукта) в производстве ацетальдегида путем гидратации ацетилен [59]. Кротоновый альдегид весьма реакционно-способный продукт, из-за отсутствия удобных методов его переработки до настоящего времени не находит промышленного применения. Только в ПО "Навоиазот" при производстве ацетальдегида ежегодно образуется 600-800 тонн кротонового альдегида который отправляется либо в узел БХО, либо сжигается. Наряду с чистым альдегидом в ОАО "Навоиазот" образуется также кротоновая фракция, которая кроме кротонового альдегида содержит до 24% паральдегида и до 10% ацетона [34]. Кротоновая фракция также образуется в родственных предприятиях СНГ (ПО "Азот" г.Северодонецк, ПО "Азот" г. Невыноминск и др.) в количестве до 1000 тонн в год.

В литературе имеется множество работ по переработке кротонового альдегида в целевой продукт [60,61].

В целях изыскание областей практического применения кротонового альдегида в последние годы на основе кротонового альдегида разработаны новые способы получения ингибиторов коррозии, сорбиновой кислоты и ускорителей вулканизации каучуков [62,63].

1.3 Конденсация альдегидов с амидами кислот

Реакция конденсации формальдегида с мочевиной, тиомочевинной, меламинам, дициандиамидам и других, в молекулах которых имеются амидные группы, характеризуются определёнными закономерностями. Эти реакции протекают в несколько стадий, направления которых зависят от температуры, значения рН, концентрации реагентов и т. д.

Первой стадией реакции является присоединение формальдегида к амидной группе с образованием метилольных производных, которые в соответствующих условиях взаимодействуют между собой, образуя линейные полимеры высокой степени полимеризации.

При повышении температуры, или изменении рН, или одновременно изменение этих факторов может происходить дальнейшая поликонденсация, приводящая к возникновению пространственных структур, т.е. к сшиванию, жилализации и отверждению. Среди перечисленных соединений наиболее детально изучена реакция формальдегида с карбамидом.

Реакции протекающие в системе карбамид-формальдегид были предметом многих исследовательских работ, в результате которых установлены закономерности формирования структуры мочевины - формальдегидных смол.

Реакция присоединения формальдегида к карбамиду и образования смол исследовались главным образом и в водных растворах, так как они прежде всего имеют практическое значение. Карбамид хорошо растворяется в водных растворах формальдегида при комнатной температуре и растворимость с повышением температуры. Процесс растворения эндотермичен. После растворения карбамида рН раствора несколько возрастает, а в некоторых случаях происходит её снижение, что объясняется загрязнением карбамида продуктами его гидролиза. Реакция протекает в гомогенной среде. Независимо от условий протекания реакции мочевины с формальдегидом в первой её стадии образуется оксиметилольные производные. Карбамид имеет четыре реакционноспособных атома водорода и теоретически может присоединить четыре молекулы формальдегида, образуя тетраметилолмочевину.

Реакция образования метилольных производных мочевины в водном растворе обратима и протекает до установления равновесия. При $\text{pH} > 7$ и при комнатной температуре моно- и диметилолмочевину можно выделять в виде чистых кристаллов. Триметилолмочевину выделить нельзя, поскольку

константа равновесия реакции её образования гораздо больше, чем константа равновесия образования групп NHCH_2OH . Это объясняется тем, что водороды двух метилольных групп в диметиллолмочевине стабилизированы за счёт образования внутримолекулярных водородных связей с разными атомами. В триметиллолмочевине стабилизация атомов кислорода метилольных групп значительно слабее так как две из них должны стабилизироваться водородными связями с одним атомом кислорода.

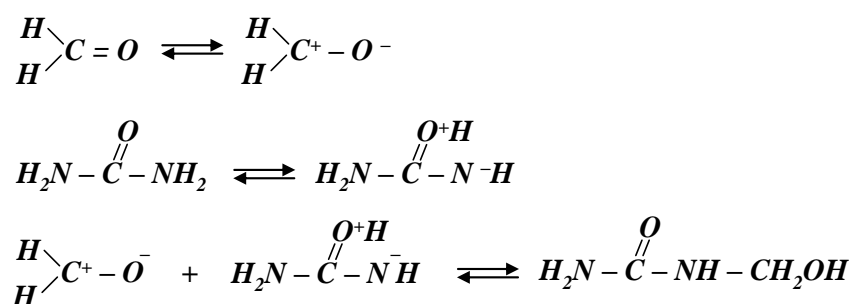
Обнаружено, что константы равновесия реакции образования моно-, ди- и триметиллолмочевины при температуре 50°C равны соответственно 0,45, 0,27 и 1,8. Константа равновесия реакции образования тетраметиллол- мочевины должна иметь ещё большую величину [64].

Реакции образования метилолмочевины являются бимолекулярными, а диссоциации мономолекулярными. Равновесие реакции практически не зависит от pH реакционной среды. Реакции образования и диссоциации метилолмочевины катализируются H_3O^+ , OH^- а также кислотами и их солями.

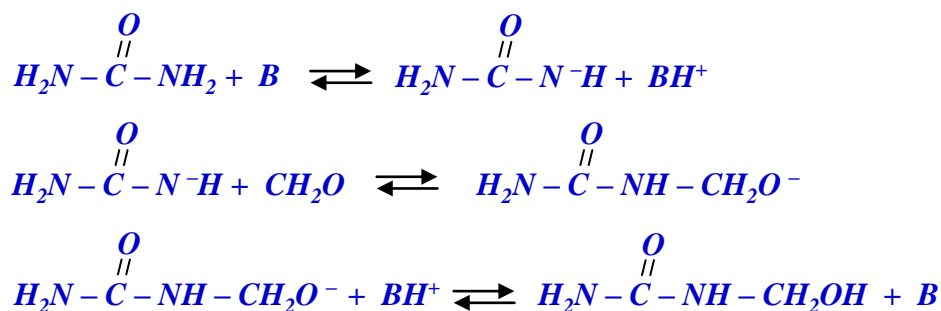
Формальдегид в водном растворе существует главным образом в виде метиленгликолей или полиэтиленгликолей [65].

Константа равновесия метиленгликоль - формальдегид равно порядка 10^{14} . Однако в реакцию с мочевиной формальдегид вступает только в безводной альдегидной или её резонансной форме. Это объясняется тем, что скорости реакций деполимеризации полигликолей и дегидратации так велики, что не влияют на скорость взаимодействия формальдегид с мочевиной.

Механизм кислотного катализа на примере реакции образования монометилол мочевины можно представить следующим образом [66].



Механизм основного катализа реакции присоединения формальдегида можно представить следующим образом:



Диссоциация метилолмочевины протекает вероятно, аналогично но только в обратном направлении.

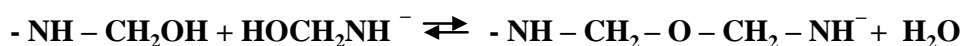
Таким образом, образование метилолмочевины может протекать как в условиях кислотного, так и основного катализа.

Реакции метилольных групп являются основными - процесса конденсации. Можно выделить несколько основных типов реакции конденсации.

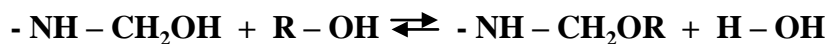
1. Возникновение метиленовых связей:



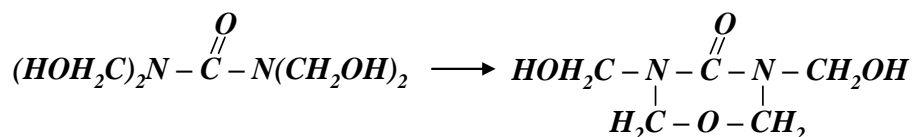
2. Возникновение диметиленэфирных связей:



3. Возникновение алкилэфирных связей:



4. Внутримолекулярная конденсация с образованием урановых колец или кольцевых циклических группировок:



Реакционная способность метилольных, особенно, моно- и диметилольных производных мочевины очень высока. При изменении температуры, особенно *pH* среды, они конденсируются с образованием

Однако малодоступность вышеуказанных амидов ограничивают их широкое применение.

В настоящее время появилась возможность расширить исследования реакции конденсации тиомочевины, дипиандиамида, меламина и гуанидина с формальдегидом, в связи с появившейся возможностью наличия исходных реагентов.

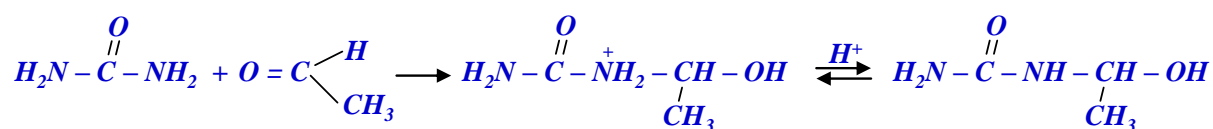
В ОАО «Навоiazот» действует производство тиомочевины мощностью 500 т/год. При этом образуется определённое количество гуанидина, меламина, дициандиамида в качестве побочного продукта, которые в настоящее время не находят своих применений.

В связи с этим, разработка новых аминосмол на основе тиомочевины, гуанидина и др. и изыскание их области практического применения является весьма актуальной задачей.

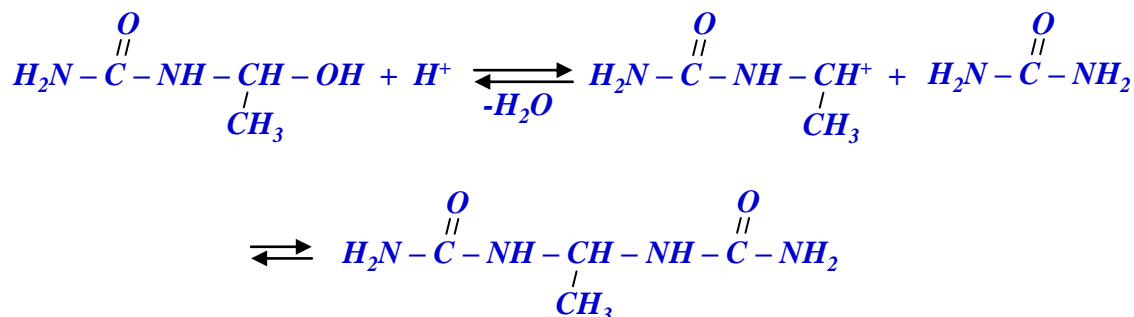
Исследование процесса взаимодействия мочевины и тиомочевины с алифатическими, ароматическими и гетероциклическими альдегидами посвящено ограниченное число работ [70].

Наличие электронордных групп в высших альдегидах уменьшает скорость их взаимодействия с мочевиной. В результате уменьшения электрофильность карбонильной группы, реакция присоединения альдегидов к аминогруппе менее выгодно с точки зрения образования конечного продукта.

При этом уменьшается стабильность алкилмочевины и облегчается их конденсация. Уксусный альдегид присоединяется к карбамиду в нейтральной или слабокислой среде, точно также как формальдегид, с образованием довольно нестабильной структуры. В разбавленном водном растворе около половины уксусного альдегида находится в неактивной гидратированной форме. При этом сначала происходит одновременная атака кислоты и карбамида альдегидом, от продукта присоединения отщепляется протон.



Константа равновесия реакции присоединения равна $2,05 \text{ м}^{-1}$ при температуре $24,2^\circ\text{C}$. Оксиэтиловые группы могут реагировать и дальше с образованием частично ассоциированных продуктов с молекулярной массой около 1000 у.е.



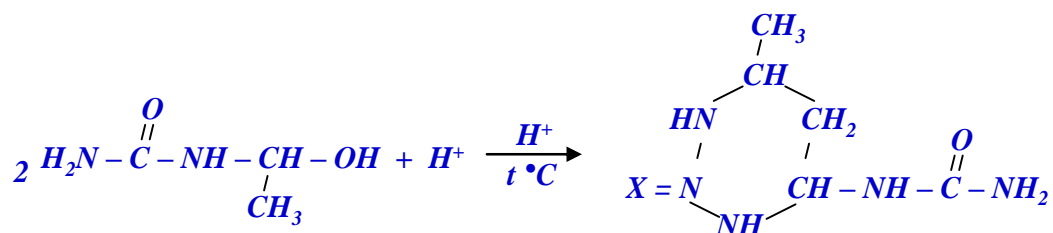
Наличие электронодонорных групп ускоряет первую стадию реакции конденсации и замедляет вторую. Продукты конденсации неоднородные, они содержат 2-3 трудно разделяемые фракции. По мере протекания реакции поликонденсации может наступить отверждение смолы.

Присоединения уксусного альдегида к карбамиду, а также поликонденсация этилолмочевины катализируются кислотами и основаниями в отличие от реакции конденсации метилольных групп, катализируемой ионами водорода. Константа скорости реакции получения этилентиомочевины в растворе равна $K = K'/[\text{H}_2\text{O}] + 1,3 [\text{H}_3^+\text{O}] + 1,4 [\text{OH}^-]$. Константа равновесия этой реакции при $24,2^\circ\text{C}$ равно $0,72 \text{ мин}^{-1}$.

Образование этилиденмочевины требует большого избытка мочевины. Гидролитическое разложение этилиденмочевины с образованием этилолмочевины протекает быстро, а разложение этилолмочевины на мочевины и уксусной альдегид - медленно.

Во время реакции мочевины с другими алифатическими и ароматическими альдегидами в нейтральной или слабокислой среде образуются линейные продукты поликонденсации. В сильно кислой среде происходит циклизация продуктов взаимодействия карбамида с альдегидами

в результате альдольной конденсации и образования гидротированных пиримидинов по реакции



Подобные соединения можно получить из мочевины и кротонового альдегида, ацетона, винилметилкетона и других карбонильных соединений.

В свете выше изложенного можно сделать вывод о том, что на основе алифатических альдегидов и амидов (мочевиной и тиомочевиной) можно синтезировать различные производные пиримидинов - весьма ценных гетероциклических соединений. Поскольку, изучение данной реакции в литературе освящено недостаточно работ, проведение систематических исследований по синтезу соединений пиримидина и

изыскание областей их практического применения являются весьма актуальной задачей.

Подробные данные по синтезу аминосмол конденсацией альдегидов с аминами и амидами описаны в книге Элисса [71].

Взаимодействие разбавленных растворов фурфурола с анилином в присутствии минеральной кислоты, хлористых солей кальция, железа или цинка при температуре 60°C приводит к образованию смолы, плавящейся при температуре 150°C, которая полимеризуется дальше под давлением при температуре 180-220°C. Фурфурольно-анилиновый конденсат применим к качестве отвердителя для фенольно-альдегидных смол. При кислой конденсации мочевины с фурфуролом получают черные, блестящие смолы, похожие на эбонит, которые пригодны для пропитки дерева или целлюлозы.

В настоящее время достаточно хорошо изучена конденсация формальдегида с мочевиной и меламином. Разработана технология и действует производство, но получению мочевино-формальдегидных и меламино-формальдегидных смол.

Реакции конденсации других альдегидов, таких или уксусного альдегида, кротонового альдегида, фурфурола и других с аминами и амидами изучено недостаточно. В работе [72-77] показана, что продукты конденсации ацетальдегида и кротонового альдегида с аммиаком могут служить эффективными ингибиторами коррозии металлов и ускорителями вулканизации каучуков.

В Республике хорошо налажено производство уксусного альдегида, фурфурола, аммиака, мочевины. В ПО "Навоиазот" действует установка по производству тиомочевины мощностью 500т/год. Кротоновый альдегид является крупнотоннажным отходом производства уксусного альдегида получаемого гидратацией ацетилена.

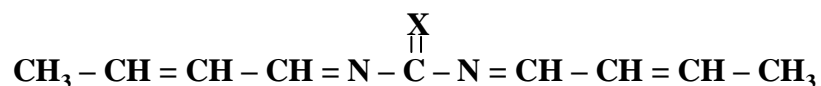
В связи с этим, весьма большой интерес представляет исследование реакции конденсации ацетальдегида, кротонового альдегида фурфурола с аминами и амидами и создание на их основе импортозамещаемых продуктов.

ГЛАВА II Методика проведения экспериментов

2.1 Исходные реагенты

Характеристика готового продукта

Ускоритель вулканизации каучуков - продукт конденсации кротонового альдегида (или кротоновой фракции) с мочевиной или тиомочевинной имеет следующее строение:



где: X = O (I); = S(II)

Молекулярная масса (I) 164; (II) 180.

Насыпная масса, г/см³ (I) 0,6200 (II) 0,7800

Температура плавления, °C (I) 112,0 (II) 102,0

Ускоритель вулканизации каучуков представляет собой порошок темно-коричневого цвета со специфическим запахом. Плохо растворим в органических и неорганических растворителях.

Ускоритель вулканизации каучуков применяется в резино-техинческой промышленности. Он может применяться, также в качестве ингибитора коррозии для защиты газонефтепромыслового оборудования и металлов от соляно-кислотной коррозии и использоваться при перевозке соляной кислоты в железнодорожных цистернах.

1-Амидо-1,3,5-триазин-4-он (МН-1) 1-амидо-1,3,5-триазин-4-он представляет собой белые кристаллы.

Эмпирическая формула

Структурная формула

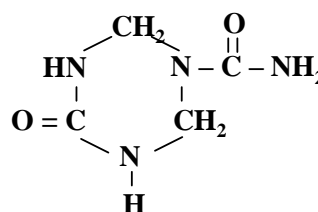
Молекулярная масса, у. е. 144

Насыпная масса, г/см³ 1,1 - 1,2

Растворимость в воде, %не растворим

Растворимость в органических растворителях: в спирте, %1,5 - 2,0

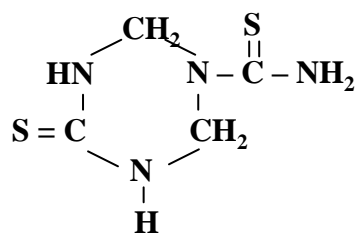
1 -тиамидо-1,3,5 -триазин-4-тион (МН-2)



1-тиамидо-1,3,5-триазин-4-тион представляет собой кристаллы от белого до слабо коричневого цвета.

Эмпирическая формула $C_4H_8N_4S_2$

Структурная формула



Молекулярная масса, у. е.

Насыпная масса, г/см

Растворимость в воде, %

Растворимость в органических растворителях: в спирте, %

Характеристика исходных веществ, полупродуктов и материалов

Карбамид (мочевина) - белое кристаллическое вещество без запаха.

Эмпирическая формула CH_4N_2O

Структурная формула $NH_2-CO-NH_2$

Молекулярная масса, у.е. 60,06

Насыпная масса, г/см 1,335

Температура плавления, °С 132,7

Температура кипения, °С разлагается

Растворимость в воде, % 108

Растворим в спирте, метаноле

Тиокарбамид (тиомочевина) - белое кристаллическое вещество без запаха.

Эмпирическая формула CH_4N_2S

Структурная формула $NH_2-CS-NH_2$

Молекулярная масса, у.е. 76,12

Насыпная масса, г/см 1,405

Температура плавления, °С 182

Температура кипения, °С разлагается

Растворимость в воде, % 9,18 (13°C)

Растворим в спирте

Соляная кислота - жидкость со слабожёлтым цветом и характерным запахом.

Эмпирическая формула HCl

Молекулярная масса, у.е. 36,46

Плотность, г/см³ 1,64

Температура плавления, °С 112

Температура кипения, °С 84

Растворимость в воде, % 72,1

Растворим в спирте, эфире, бензоле, этаноле

Кротоновая фракция, состава, % масс:

Кротоновый альдегид - 57,4-66,95

Паральдегид- 13,45-29,47

Ацетон-0,63-10,58

Вода - 1,43-5,28

Формалин - марки «Технический», 37 %-ный водный раствор

Эмпирическая формула C_3H_4O

Структурная формула $H-C(=O)-H$

Молекулярная масса, у.е. 30,12

Температура плавления, °С 282

Растворимость в воде, % 9,18 (13°С)

2.2 Конденсация кротонового альдегидов с мочевиной

В реактор помещают 127 см (2,5 моль) кротонового альдегида и охладив реактор до температуры 0-5 °С, интенсивно перемешивая, постепенно помещают 60 г (1 моль) мочевины. Образуется маслоподобная жидкость. Продукты реакции сливают в фарфоровую чашку, помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре 105 - 120°С, измельчают, просеивать через сито 014 К.

Выход 106 г или 94,6 % от теории.

В реактор помещают 80 см (1 моль) кротонового альдегида и при перемешивании добавляют порциями 30 г (0,5 моль) мочевины. Реакцию проводят при температуре 70 - 80°С в течении 2 - 3 часов. После окончания образововшуюся маслоподобную жидкость сливают в фарфоровую чашку и сушат при 105 - 115°С в течении 2 часов. Образуется твердая масса

коричневого цвета. Массу измельчают и отсеивают через сито 014 К. Продукт реакции плохо растворим в воде, органических и неорганических растворителях. Температура плавления 112°C.

Выход 75,5 г или 92,0 % от теории.

Конденсация кротонового альдегидов с тиомочевинной

В раствор помещают 160 см³ (2 моль) кротонового альдегида и при интенсивном перемешивании порциями добавляют 76 г (1 моль) тиомочевинны. Перемешивание осуществляют в магнитной мешалке. Реакцию проводят при температуре 50 - 60°C в течении 2,5 - 3,0 часов. Образовавшуюся маслоподобную жидкость сливают в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при температуре 105 - 120°C в течении 3 часов. Образуется твердая масса темно-коричневого цвета. Продукты реакции измельчают и просеивают. Полученный продукт нерастворим в воде, спиртах, ароматических углеводородах, слабых растворах щелочи и кислот (HCl, H₂SO₄).

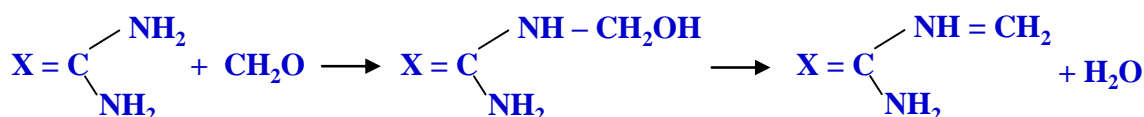
Температура плавления 102°C. Выход 171 г или 95 % от теории.

Конденсация мочевины и тиомочевинны с формальдегидом

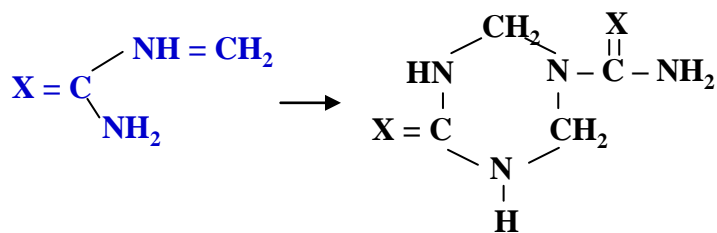
В круглодонную колбу помещали 500 мл 32 %-ного водного раствора формалина (1 моль) и при интенсивном перемешивании порциями добавляли 30 г мочевины (38 г тиомочевинны) при температуре 70 - 80°C. Реакцию проводили на водяной бане, присоединив обратный холодильник. Перемешивание смеси продолжали в течении 1,5 часов до образования густой массы.

По окончании реакции, массу подкисляли 10 мл ортофосфорной кислоты до pH = 4 - 5 и нагревали при температуре 85 - 100°C в течение 2-х часов.

Продукты реакции промывали горячей водой и перекристаллизовывали из этилового спирта, сушили при температуре 100 - 105°C в течение 2-х часов. Выделяли 31 г продукта. Выход 82 % от теории. Реакции идут по схеме:



При нагревании метиленмочевины (тиомочевины) в присутствии каталитических количеств минеральных кислот образуются производные 1,3,5-триазина по схеме:



где X = O или S

В аналогичных условиях из 38 г тиомочевины и 500 мл 32 %-ного формалина получали 38 г продукта. Выход 86% от теории.

ИК - спектры продуктов (III) и (IV) приведены на рисунках 1 и 2.

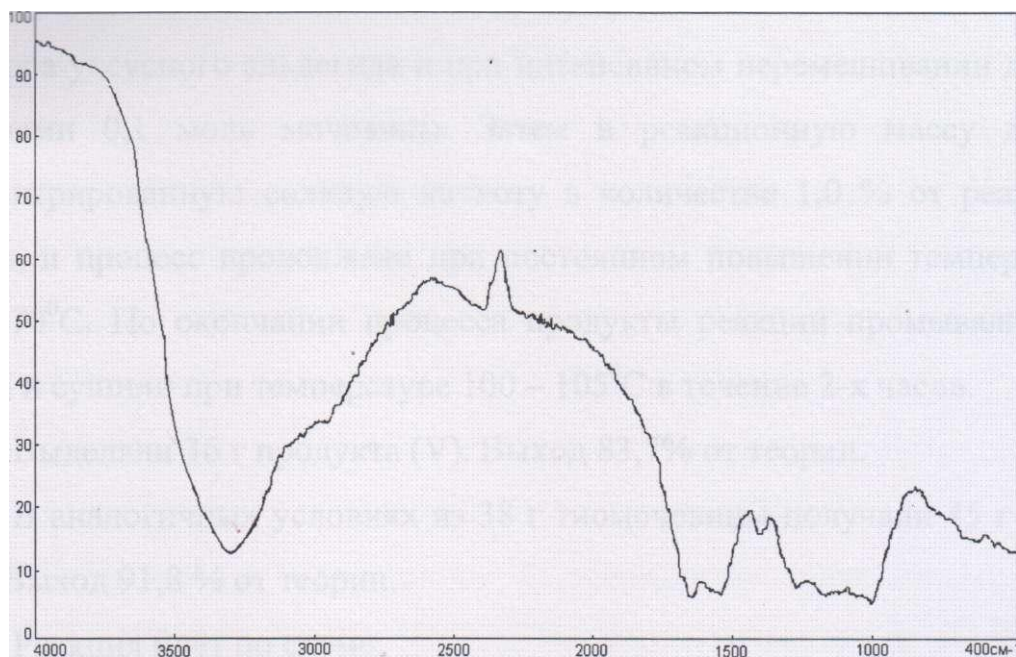


Рис. 1. ИК - спектр конденсации мочевины с формальдегидом

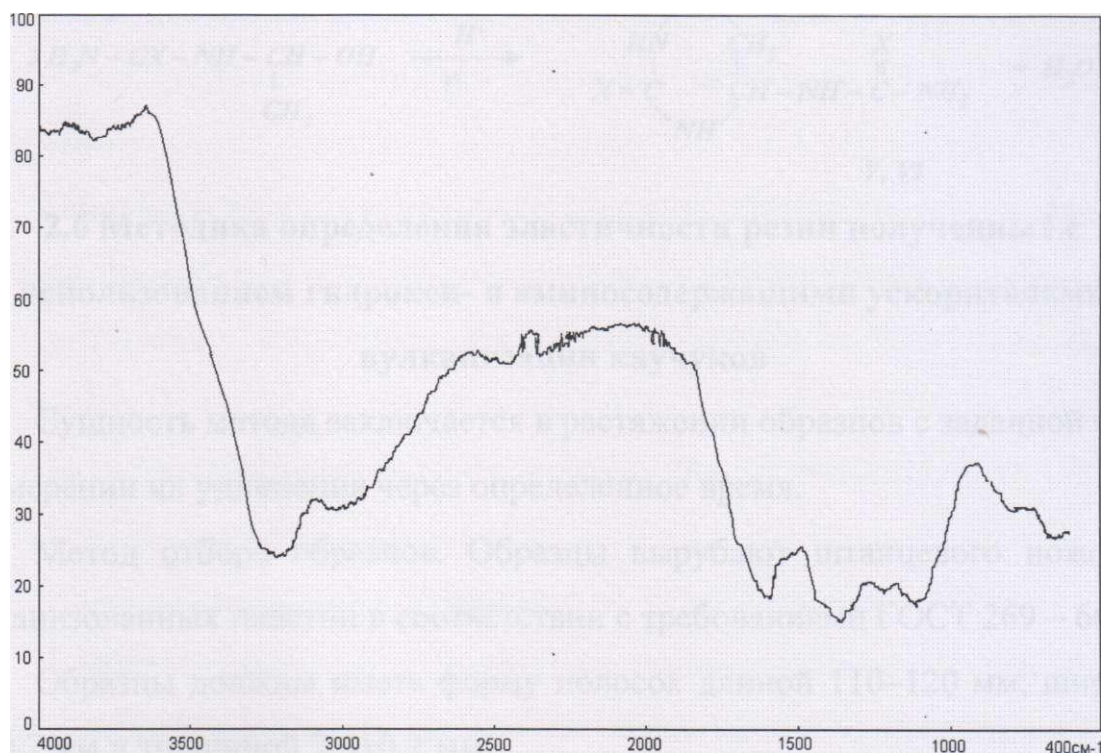


Рис.2. ИК - спектр конденсации тиомочевины с формальдегидом

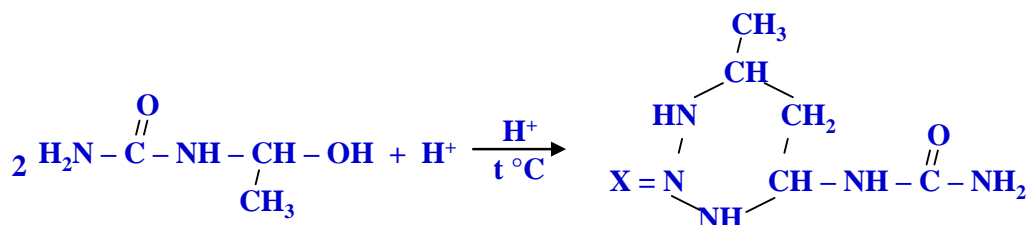
2.3 Конденсация мочевины и тиомочевины с уксусным альдегидом

Конденсацию мочевины (тиомочевины) с уксусным альдегидом проводили в стационарных условиях. В реактор, снабжённый металлической мешалкой и обратным водяным холодильником, заливали 0,2 моль водного раствора уксусного альдегида и при интенсивном перемешивании добавляли порциями 0,1 моль мочевины. Затем в реакционную массу добавляли концентрированную соляную кислоту в количестве 1,0 % от реакционной массы, и процесс продолжали при постоянном повышении температуры до 60 - 70°C. По окончании процесса продукты реакции промывали горячей водой и сушили при температуре 100 - 105°C в течение 2-х часов.

Выделяли 36 г продукта (V). Выход 83,7% от теории.

В аналогичных условиях из 38 г тиомочевины получали 45 г продукта (VI). Выход 91,8 % от теории.

Реакция идёт по схеме:



2.4 Методика определения эластичности резин полученных с использованием гидрокси- и аминоксодержащими ускорителями вулканизации каучуков

Сущность метода заключается в растяжении образцов с заданной силой и измерении их удлинения через определенное время.

Метод отбора образцов. Образцы вырубает штанцевым ножом из вулканизированных пластин в соответствии с требованиями ГОСТ 269 - 66.

Образцы должны иметь форму полосок длиной 110-120 мм, шириной $10 \pm 0,2$ мм и толщиной $2,0 \pm 0,2$ мм.

За размеры образца принимают размеры штанцевого ножа.

При испытании резин из готовых изделий допускается применять образцы другой толщины, но не более 4 мм. При этом результаты будут сопоставимы, если толщина образцов отличается не более чем на 25%.

Число испытываемых образцов должно быть не менее трех.

Аппаратура. Для определения модуля эластичности при растяжении применяют прибор, который должен обеспечивать:

Установление заданной постоянной растягивающей силы от 10 до 100 Н (от 1 до 10 кгс) с погрешностью не более 0,1% от ее вычисляемого значения; растяжение образца от 0 до 300%; надежное закрепление образца в зажимах; установку зажимов - строго перпендикулярно направлению действия силы; измерение расстояния между метками рабочего участка с погрешностью не более $\pm 0,5$ мм.

Толщиномер по ГОСТ 11358-74, с ценой деления 0,01 мм и измерительной силой от 0,8 до 2,0 Н (от 80 до 200 г-с).

Подготовка к испытанию. С помощью параллельных меток отмечают рабочий участок образца (l_0) длиной $50 \pm 0,5$ мм.

Для облегчения установки образцов в зажимах рекомендуется наносить дополнительные метки с расстоянием между ними 80 мм.

Метки наносят штрихами шириной не более 0,5 мм в средней части образца.

Измеряют толщину рабочего участка образца в трех точках, за результат измерения принимают среднее арифметическое.

Проведение испытания. Испытания проводят при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Начальные растягивающие напряжения (f) должны быть -0,5; 1,0 или 2,0 МПа (5, 10 или 20 кгс/см²).

Образцы закрепляют в зажимах по установочным меткам.

К образцу плавно, без рывков прикладывают растягивающую силу, обеспечивающую заданное начальное напряжение (f) и одновременно отмечают время начала испытания.

Растягивающую силу (P) в Н (кгс) вычисляют по формуле

$$P = f \cdot b_0 h_0$$

где f - заданное начальное напряжение, МПа (кгс/см);

b_0 - первоначальная ширина образца, см;

h_0 - среднее значение первоначальной толщины образца, см.

Через 15 мин после приложения силы измеряют длину рабочего участка образца в растянутом состоянии (l).

Обработка результатов. Модуль эластичности при растяжении (E_A) в МПа (кгс/см) вычисляют по формуле

$$E_0 = \frac{P \cdot l_0}{b_0 \cdot h_0 \cdot (l - l_0)}$$

где P - растягивающая сила, Н (кгс);

l_0 - первоначальная длина рабочего участка образца, см;

b_0 - первоначальная ширина образца, см;

h_0 -среднее значение первоначальной толщины образца, см;

l- длина рабочего участка образца в растянутом состоянии, см;
o- индекс, указывающий при каком начальном напряжении проведены испытания.

За результат испытания принимают среднее арифметическое показателей не менее трех образцов, отличающихся от среднего не более чем на $\pm 5\%$.

Результаты испытаний, полученные при разных заданных начальных напряжениях, несопоставимы.

Результаты испытаний заносят в протокол, который должен содержать следующие данные: марку резины;

среднее значение первоначальной толщины образца;

растягивающую силу;

заданное начальное напряжение;

модуль эластичности каждого образца;

среднее арифметическое значение модуля эластичности;

обозначение настоящего стандарта;

дату проведения испытания;

подпись лица, проводившего испытания.

Метод испытания на многократное сжатие резины. Сущность метода заключается в циклическом сжатии цилиндрического образца при заданной деформации и частоте в течение определенного времени и измерения его температуры и высоты после многократного сжатия.

Метод отбора образцов. Образцы для испытания должны иметь форму цилиндра диаметром 32 ± 1 мм и высотой 38 ± 1 мм. Для большой устойчивости образцы изготовляют с цилиндрическим выступом.

Образцы изготовляют вулканизацией в пресс-форме. На поверхности образца не должно быть посторонних включений, пор и других дефектов.

Образцы испытывают не ранее чем через 16 ч и не позднее чем через 28 суток после вулканизации.

Количество испытываемых образцов должно, быть не менее трех.

Аппаратура. Машина для испытания должна обеспечивать: закрепление образцов между двумя параллельными площадками, одна из которых в процессе испытания неподвижна, а другая - совершает возвратно-поступательное движение с частотой 250; 300; 500 цикл/мин с погрешностью ± 20 цикл/мин;

смещение подвижной площадки в диапазоне от 0 до 20 мм и установку ее с погрешностью ± 1 мм;

смещение неподвижной площадки в диапазоне от 0 до 15 мм и установку ее с погрешностью ± 1 мм;

одновременное испытание одного или двух образцов.

В центре подвижной площадки должно быть цилиндрическое отверстие глубиной $11,0 + 0,5$ мм и диаметром $10,5 + 0,5$ мм.

Допускается использовать машины без термокамер и с термокамерами.

Машины с термокамерами должны обеспечивать температуру воздушной среды в камере от 50 до 150°C с погрешностью, поддержания установившейся температуры среды в рабочем объеме камеры $\pm 2^\circ\text{C}$ и с погрешностью измерения температуры среды $\pm 2^\circ\text{C}$.

Штангенциркуль - по ГОСТ 166-73.

Игольчатая термopара - по нормативно-технической документации.

Допускаемая погрешность средств измерения температуры не должна превышать $\pm 2^\circ\text{C}$.

Проведение испытания

Испытания проводят при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ или $27 \pm 2^\circ\text{C}$, частоте 250; 300 или 500 цикл/мин и заданной динамической деформации сжатия.

Рекомендуемый ряд динамических деформаций сжатия: 10, 20, 30 и 40%.

Для резин, работающих в условиях статического, и динамического нагружения, допускается проводить испытание при статической деформации сжатия 10 или 20%.

Допускается проводить испытания при других значениях динамических и статических деформаций сжатия, при этом суммарная деформация гае должна превышать 60%.

Допускается проводить испытания при повышенных температурах рекомендуемого ряда: 55, 70, 100, 125°C.

Высоту образца измеряют в трех местах штангенциркулем, за результат измерения принимают среднее арифметическое значение.

Устанавливают заданное динамическое смещение подвижной площадки и частоту сжатия.

Величину смещения (Δh) вычисляют по формуле

$$\Delta h = \frac{h_0 \cdot \varepsilon_0}{100}$$

где: h_0 - высота образца, мм;

ε_0 - величина динамической деформации, %

Установив величину смещения, площадки фиксируют на максимальном расстоянии друг от друга.

Образец помещают так, чтобы выступ его вошел в гнездо подвижной площадки.

Неподвижную площадку опускают до соприкосновения с образцом.

Перед испытанием при повышенных температурах образец выдерживают при заданной температуре в камере 45 ± 1 мин.

Включают машину и проводят испытания в течение 25 ± 1 мин.

После окончания испытания останавливают машину и измеряют температуру в центре недеформированного образца игольчатой термопарой. Термопару вводят в образец с боковой поверхности на глубину 15-16 мм. Измерение температуры в образце производят не позднее чем через 5 с после остановки машины.

Образец вынимают из машины и через $1,0 \pm 0,1$ мин после остановки машины измеряют его высоту.

Далее образцу задается величина статической деформации сжатия (Δh_{ct}) посредством смещения неподвижной площадки на величину, вычисляемую по формуле

$$\Delta h = \frac{h_0 \cdot \varepsilon_{ct}}{100}$$

где: h_0 - высота образца, мм;

ε_{ct} - величина статической деформации, %.

Обработка результатов. Остаточную деформацию образца ($\varepsilon_{ост}$) в процентах вычисляют по формуле

$$\varepsilon_{ост} = \frac{h_0 - h_1}{h_0}$$

где: h_0 - высота образца до испытания, мм;

h_1 - высота образца после 1 мин «отдыха» по окончании испытания, мм.

Увеличение температуры образца (Δt) °С вычисляют по формуле

$$\Delta t = t_{25} - t_0$$

где: t_{25} - температура образца после 25 мин испытания, °С;

t_0 - температура, при которой проводят испытания, °С.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое значение показателей всех испытываемых образцов. Показатели, отличающиеся более чем на 10%, не учитывают и среднее арифметическое вычисляют из оставшихся показателей, число которых должно быть не менее трех.

Результаты испытаний, полученные в разных условиях (величина динамической и статической деформации, частота, температура), несопоставимы.

Глава III Обсуждение полученных результатов

3.1 Конденсация формальдегида с мочевиной и тиомочевиной

Реакция конденсации формальдегида с мочевиной, тиомочевиной, меламинам, дициандиамидам и др. содержащих в молекуле амидные группы, характеризуются определёнными закономерностями. Эти реакции протекают в несколько стадий, направления которых зависят от температуры, значения pH, концентрации реагентов и т.п.

В молекуле карбамида имеются четыре реакционноспособных атома водорода и теоретически может присоединить четыре молекулы формальдегида образуя тетраметилолмочевину. При pH=7 и при комнатной температуре моно- и диметилолмочевины можно выделить в виде чистых кристаллических соединений. Триметилмочевину и тетраметилолмочевину в чистом виде выделить нельзя, поскольку константа равновесия реакции её образования гораздо больше, чем константа равновесия реакции образования – NHCH_2OH групп. Это объясняется, вероятно, тем, что водороды двух метилольных групп в диметилолмочевине стабилизированы за счёт образования внутримолекулярных водородных связей с разными атомами. В триметилолмочевине стабилизация атомов кислорода метилольных групп значительно слабее, так как две из них должны стабилизироваться водородными связями с одним атомом кислорода.

Конденсацию мочевины с формальдегидом проводили в трехгорловой колбе, снабжённой обратным водяным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой. В реактор помещали 36,6 г мочевины (0,61 моль), при интенсивном перемешивании добавляют порциями 40 мл воды. Смесь в течении 25-30 минут перемешивали при температурах 30-40 °С. Затем в раствор добавляли 126 мл (1,55 моль) 37 %-ного формальдегида, после 1 мл 10%-ного раствора едкого натра.

После этого в реакционную смесь добавляли 50 мг хлористого аммония и 2,5 мл 25%-ной аммиачной воды. Получившуюся реакционную массу тщательно перемешивали при температуре 80-84 °С в течении 1 часа, затем

смесь помещали в колбу при давлении 10 ммрт.ст., температуре 60 °С и отгоняли формальдегид, метанол и воду. Получали 103 г мочевино-формальдегидной смолы с содержанием основного продукта 67 ± 69 %. Полученная смола является смесью моно-, ди-, три- и тетра-метиллолпроизводных мочевины. Синтезированная смола характеризуется следующими показателями (табл.2.2).

Таблица 2.2

Некоторые физико-химические характеристики метиллолпроизводных мочевины

№	Наименование показателей	Показатели
1.	Внешний вид	Однородная суспензия от белого до светло-жёлтого цвета
2.	Массовая доля сухого остатка, %	69,0
3.	Массовая доля свободного формальдегида, % не более	0,4
4.	Условная вязкость при $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$, по вискозиметру В №-246 с сопел диаметром 8,0	36
5.	Концентрация водородных ионов, рН	8,2
6.	Время хелатинизации при 100°C , с	47
7.	Смешиваемость смолы с водой при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении по объёму 1:2	полная

Данные элементного анализа.

Найдено, %: С = 26,52 Н = 6,68 N = 31,41

Вычислено, % С = 26,67 Н = 6,66 N = 31,11

В ИК-спектре продуктов конденсации мочевины с формальдегидом обнаружены интенсивные пики поглощения в областях $1070-1150\text{ см}^{-1}$ – валентное колебание –СО-группы, $3200-3400\text{ см}^{-1}$ – деформационное колебание –ОН-группы, $650-900$ и $1560-1640\text{ см}^{-1}$ – валентное колебание NH_2 -группы, $1490-1580\text{ см}^{-1}$ – валентное колебание NH-группы.

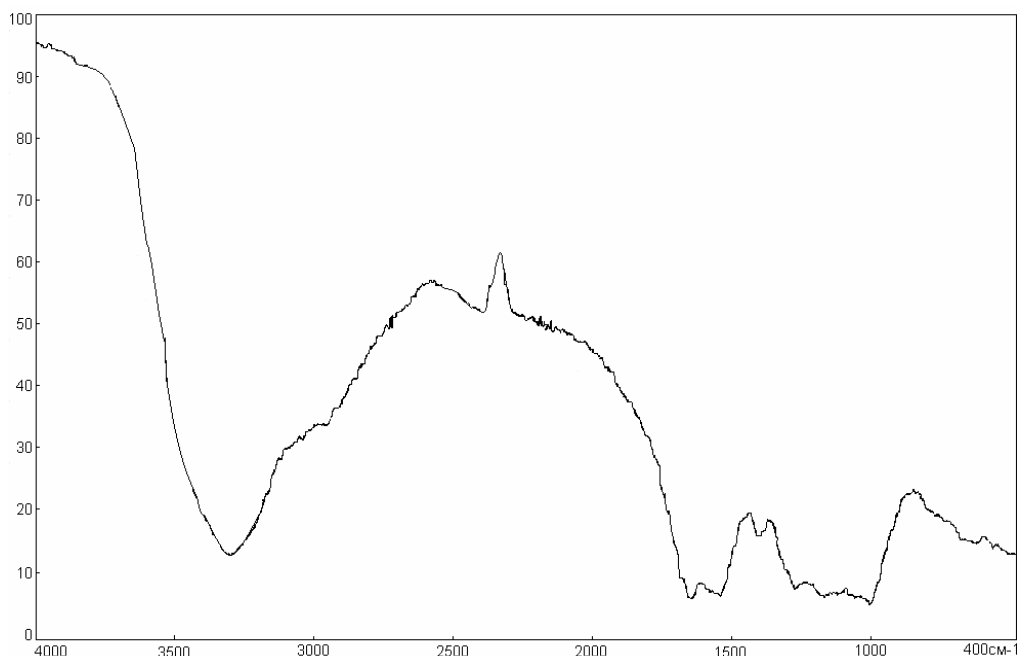
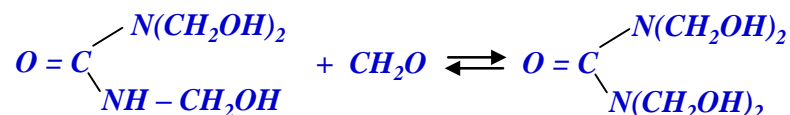
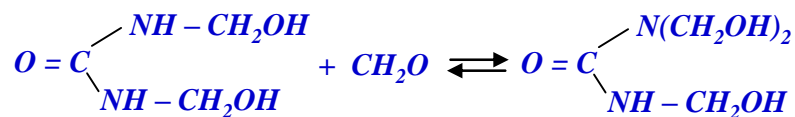
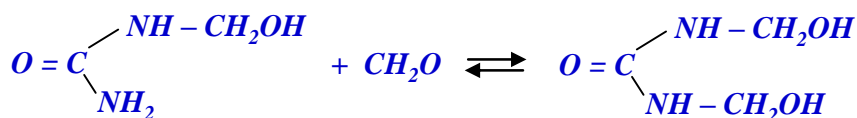
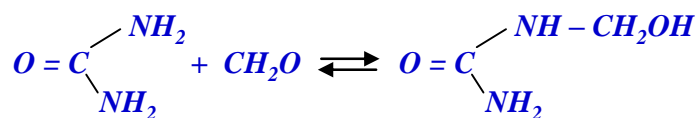


Рис.2.1. ИК-спектр продукта конденсации мочевины с формальдегидом

Установлено, что даже при 20-кратном избытке формальдегида прореагирует только 2,8 моль формальдегида с 1 моль карбамидом.

Реакцию образования метилолмочевины можно представить уравнениями:

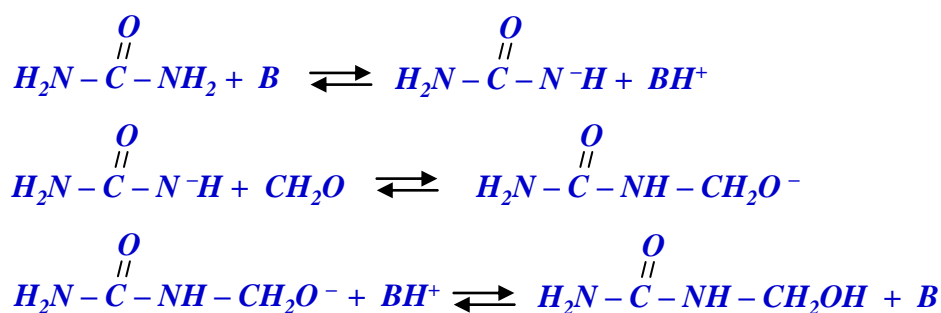


В связи с этим, для проведения реакции конденсации карбамида с формальдегидом нами выбрано соотношение карбамид:формальдегид = 1: 3.

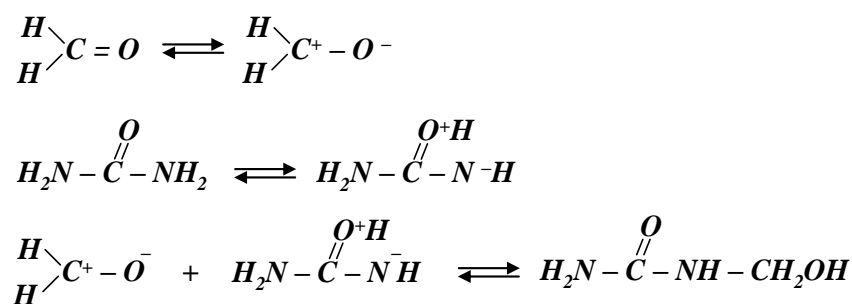
Независимо от условий протекания реакции карбамида с формальдегидом в первой её стадии образуются оксиметиленовые (метилольные группы) производные.

Формальдегид в водном растворе существует главным образом в виде монометиленгликолей $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{OH}$, диметиленгликоля ($\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{OH}$) или триметиленгликоля ($\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{OH}$). Константа равновесия метиленгликоль - формальдегид около 10^{-4} . Однако в реакцию с карбамидом, формальдегид вступает только в безводной альдегидной или в её резонансной форме. Это объясняется тем, что скорости реакций деполимеризации полигликолей и дегидратации метиленгликолей так велики, что не влияют на скорость взаимодействия формальдегида с карбамидом.

Механизм кислотного катализа на примере реакции образования монометиллолмочевины можно представить следующим образом:



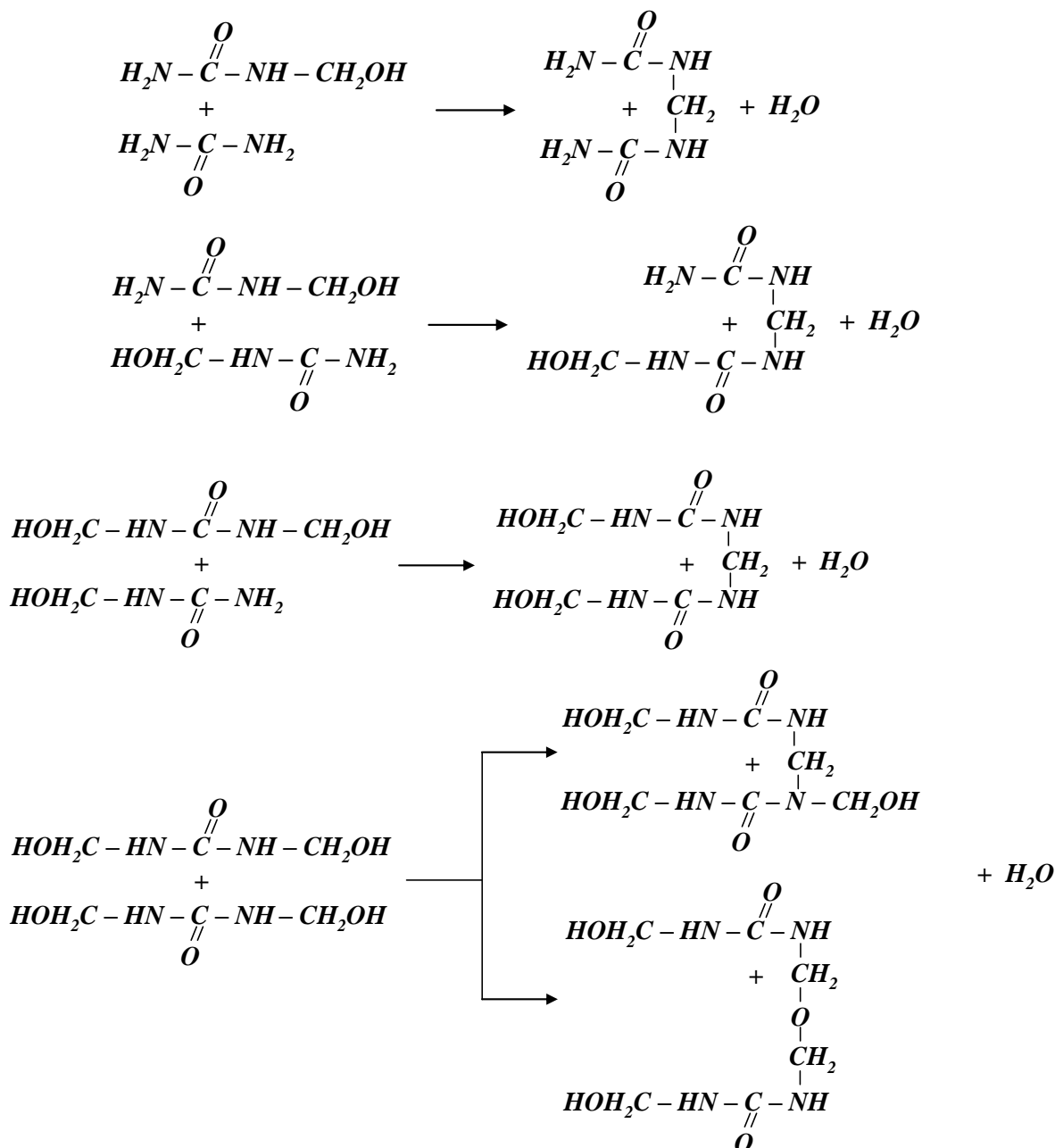
Механизм основного катализа реакции присоединения формальдегида можно представить следующим образом:



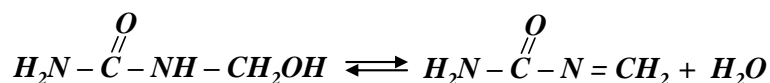
Диссоциация метилолмочевины протекает, аналогично, но только в обратном направлении: через отщепление протона и образовании аниона

метилолмочевины. По Лендквисту возникновение аниона карбамида и его участие в реакции маловероятны. Он предполагает следующий механизм реакции метилолирования, согласно которому как формальдегид, так и карбамид реагируют в таутомерной форме амфотерного иона.

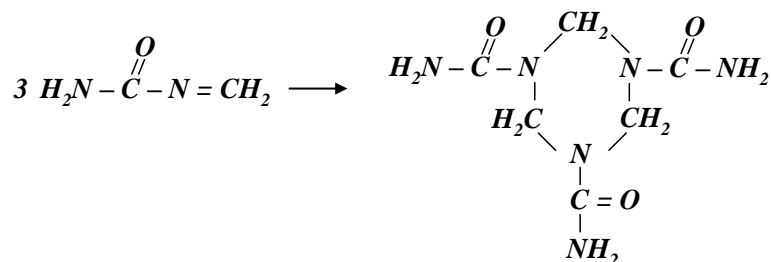
В условиях реакции возможны протекания следующих процессов:



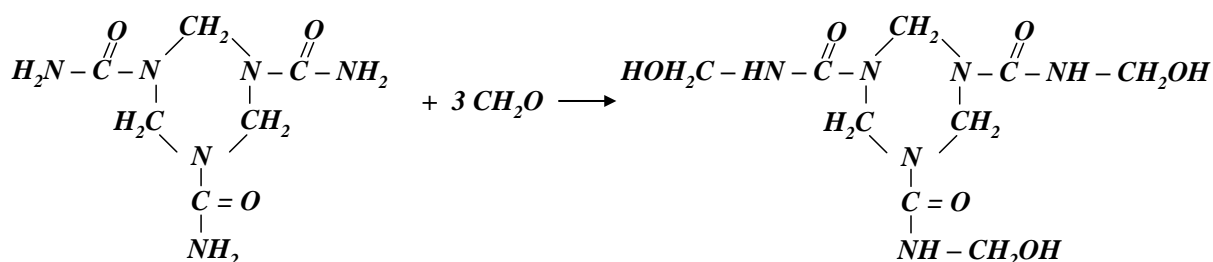
Образовавшийся промежуточный продукт – метилолмочевина в кислой среде, быстро теряя воду, может образовать метиленмочевину:



В результате тримеризации метиленамочевина образуется производные 1,3,5-триазина по схеме:



При избыточном количестве формальдегида образуется триметилольные производные по схеме:



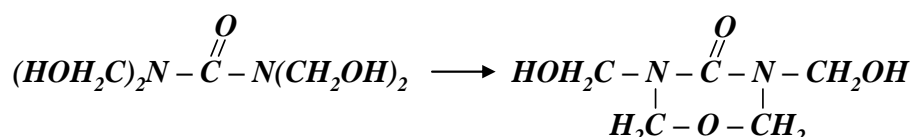
Дегидратацию (дегидроциклизацию) метилольмочевина проводят в круглодонной колбе, снабжённой обратным водяным холодильником и ловушкой, куда помешают 22,5 (0,25 моль) метилольмочевина. Далее добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты. Смесь медленно нагревают на песчаной бане при температурах 120-130 °С в течение 1 часа. Окончание реакции контролируют количеством выделяющийся в ловушке воды. Когда в ловушке выделяется 4,5 мл воды реакцию считают законченной. Реакционную смесь в горячей воде помешают в термостойкий стакан и перекристаллизируют из смеси вода:этанол = 1:1. Осадок отфильтровывают и сушат при температуре 100±5 °С.

Данные элементного анализа:

Найдено, %	C = 33,40	H = 5,50	N = 38,80
Вычислено, %	C = 33,34	H = 5,56	N = 38,88.

Полученные соединения относятся к полидентатным комплексонам. За счёт неспаренных электронов они образуют комплексы поливалентных элементов.

Также предполагается образования соединения с просто-эфирной связью из тетраметилольных производных при дегидратации по схеме:



Резиновая смесь, полученная с использованием UJ-1 и UJ-2 должна соответствовать следующим физико-механическим и эксплуатационным характеристикам (резиновая смесь №7814, температура вулканизации - 143°C, время - 40 мин.)

Таблица 1

Физико-механические и эксплуатационные характеристики полученной резиновой смеси при использовании UJ-1 и UJ-2

№	Показатели	UJ-1	UJ-2
1.	Твёрдость, кг/см	75	81
2.	Прочность, не менее, кг/см	92	95
3.	Относительное удлинение, не менее, %	145	184
4.	Остаточное удлинение, не более, %	3	2

Вновь синтезированные продукты, а также модифицированные добавлением уротропина и меламина композиции были испытаны в качестве ускорителей вулканизации каучуков. .

Вулканизирующие действие вновь синтезированных продуктов были определены в научно-исследовательской лаборатории «Фан ватараккиёт» при АНРУз. Основные физико-механические и эксплуатационные показатели новых ускорителей приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Физико-механические и эксплуатационные свойства резиновых смесей, полученных с использованием синтезированных продуктов (резиниовая смесь № 160)

№	Условное обозначение	Прочность на разрыв, кг/см		Относительное удлинение, %		Пластичность	
1.	UJ-1	160	34	160	343	160	349
2.	UJ-2	72	70	300	300	0,35	0,4
3.	UJ-1U	69	68	320	310	0,4	0,42
4.	UJ-2U	70	72	310	320	0,38	0,45
5.	UJ-1M	63	64	340	340	0,37	0,41
6.	UJ-2M	75	73	310	370	0,34	0,48
7.	Альтакс	60	62	310	320	0,35	0,42

Таблица 3

Физико-механические и эксплуатационные свойства резиновых смеси, полученных с использованием синтезированных продуктов (резиновая смесь № 348)

№	Условное обозначение	Предел прочности при разрыве кг/см ²	Относительное удлинение, % норма не менее 300	Остаточное удлинение % (норма не более 4)
1.	UJ-1	76	350	18
2.	UJ-2	74	480	16
3.	UJ-1U	82	460	22
4.	UJ-2U	56	400	38
5.	UJ-1M	78	600	35
6.	UJ-2M	80	550	30
7.	Альтакс	60-75	400	30

Рецептура резиновой смеси № 348 в.в. ч.

1. Каучук СКИ-3 1350
2. Каучук СК-3-, АРКМ-15 1350

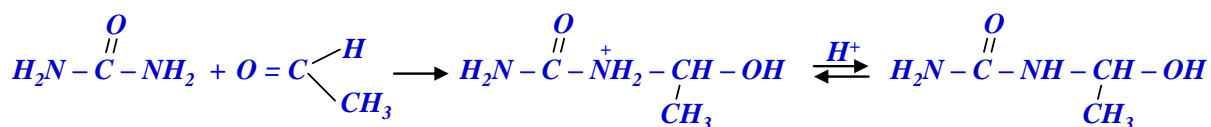
3. Белила цинковые	54
4. Сажа	1000
5. Масло индустриальное	300
6. Стеарин технический	27
7. Сера	58
8. Каолин	950
9. Ускоритель	68
Всего	6000 в.ч.

Как видно из табл. 1 и 2 вновь синтезированные ускорители вулканизации каучуков по своим физико-механическим и эксплуатационными показателями не уступают промышленному ускорителю вулканизации каучуков «Альтакс»у.

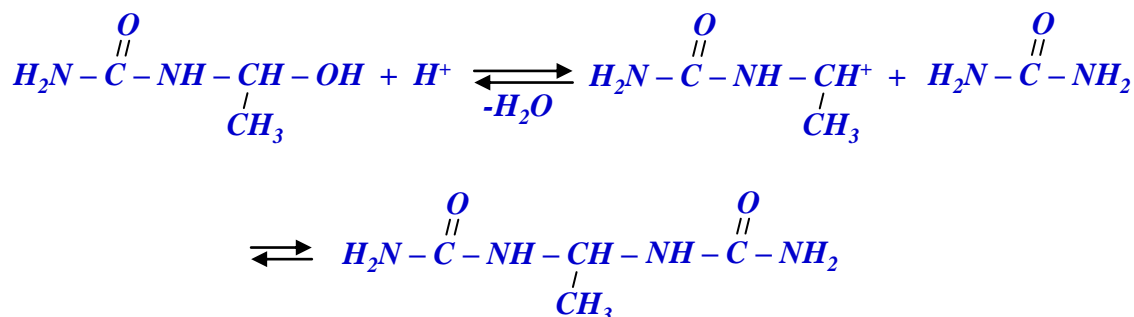
3.2. Конденсация мочевины с уксусным и кротоновым альдегидами

С целью разработки новых полидентатных соединений, содержащих гидроксильные группы, на базе местного сырья и вторичных материалов, нами проводились целенаправленные исследования. Изучены реакции конденсации и циклоконденсации мочевины с уксусным и кротоновым альдегидами.

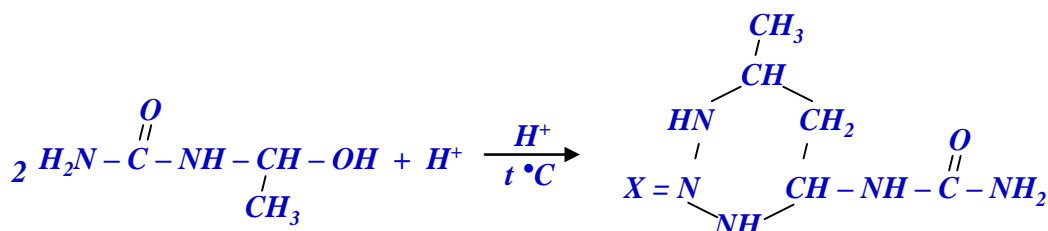
Как правило, наличие электродонорных групп в высших альдегидах уменьшает скорость их взаимодействия с нуклеофильными реагентами. В результате уменьшается электрофильность карбонильной группы, равновесие реакции присоединения альдегида к аминогруппе менее выгодно с точки зрения образования конечного продукта. При этом уменьшается стабильность алкилмочевины и облегчается их конденсация. Присоединение уксусного альдегида к мочедине в нейтральной или слабодислой среде реакция протекает в две стадии. Сначала происходит одновременная атака кислоты и карбамида альдегидом, потом от продукта присоединения отщепляется протон.



Оксиэтиловые группы могут реагировать и с образовавшимися олигомерами:



Продукты (2.15) и (2.16) в сильноокислой среде циклизуются с образованием гидротированных пиримидинов:



Состав и строение продукта (2.17) установлено с помощью ИК-спектроскопии и элементного анализа.

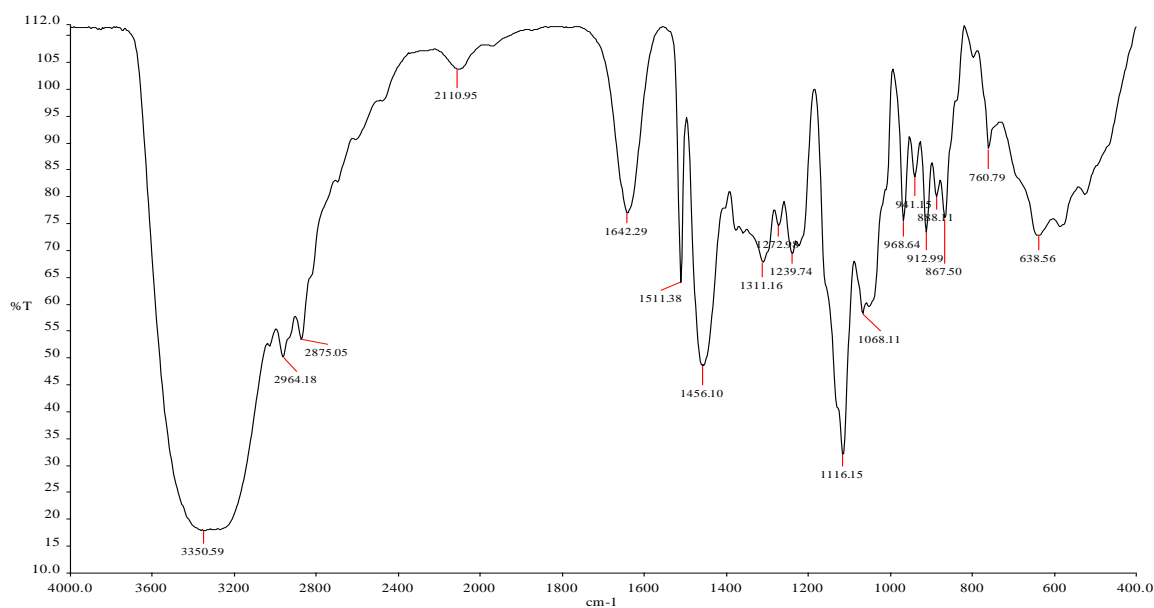


Рис.2.2. ИК-спектр продукта конденсации мочевины с ацетальдегидом

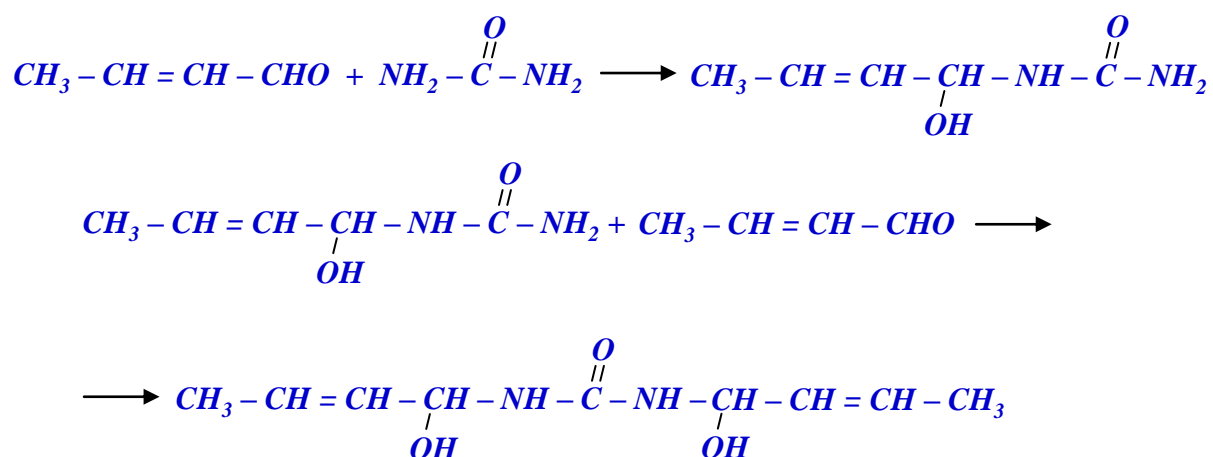
В ИК-спектре продукта имеются валентное колебание для С–Н связи в области 1925, 2850, 1470 см⁻¹; интенсивные пики поглощения в областях 1530-1550 см⁻¹ относящиеся деформационным колебаниям для N–Hи валентным колебаниям N–C=O для амидных групп; полоса поглощения в области 2780-2805 см⁻¹ относящейся для валентного колебания N–C- связи аминных групп, деформационные полосы поглощения в областях 3200-3400 см⁻¹ для O–H и 3640 см⁻¹ валентное колебание для С–О связи первичных спиртов.

Азот, углерод, водород и серу определяли на элементном анализаторе (модель 1108, фирма «Карло Эрда», Италия).

Конденсация кротонового альдегида с мочевиной и тиомочевинной

С целью разработки новых карбомидных смол взамен привозного, на основе местного сырья, нами изучена конденсация кротонового альдегида с мочевиной и тимочевинной.

Процесс получения кротоно-карбомидных смол изучали в стационарных условиях при температурах 90 – 100°С. Реакцию проводили с чистым кротоновым альдегидом и 60 - 80 %-ным водным раствором при соотношении кротоновый альдегид : карбамид = 2:1. Время реакции 6 - 8 часов. Выход количественных продукты реакции представляют собой однородную маслоподобную жидкость со слабым запахом, малорастворимую в бензоле, в толуоле и гексане. Реакция идет по схеме:



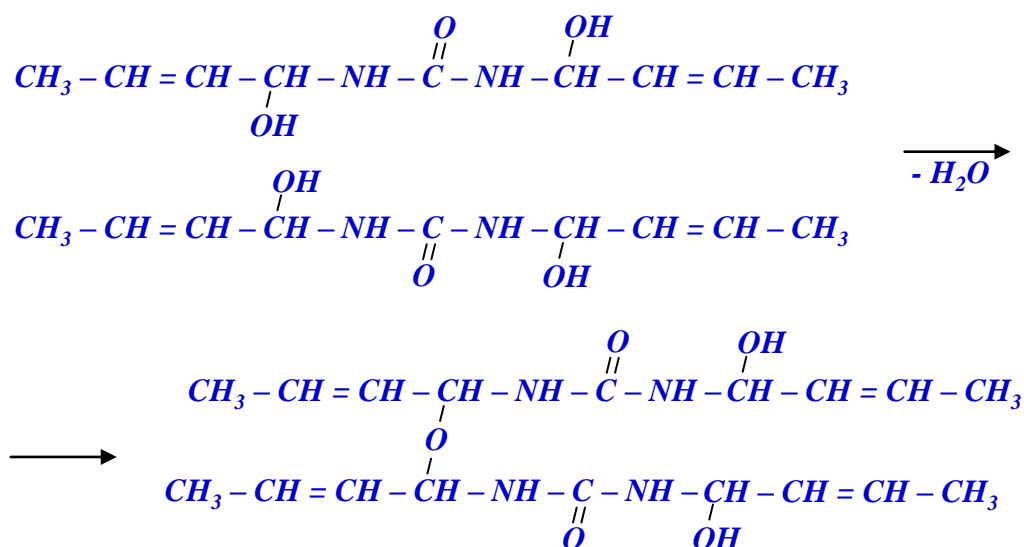
Вязкость смолы завесить, в основном от температуры реакции: чем ниже температура, тем ниже вязкость смолы и, наоборот. При нагревании

смолы приделах 110 - 120°C в течении 2 - 3 часов образуется твердая масса, которую можно измельчать в порошок. С целью установления структуры полученных смол были сняты их ИК-спектры.

В ИК-спектрах смолы наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях: 1300 - 800 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям - С - С - ; - С - О - ; - С - N - связи; 1580 см⁻¹-деформационным колебаниям NH₂-связи; 3000 - 2800 см⁻¹ - валентным колебаниям О - Н и С - Н связи и 1540 см⁻¹-валентным колебаниям С - О - связи. ИК-спектры жидкой и твердой смолы не отличаются друг от друга.

Изучен процесс отверждения полученных смол. В литературе имеются данные, что мочевино-формальдегидные смолы отверждают в присутствии щавелевой кислоты, сульфата аммония, хлористого аммония, органических кислот, солей и др.

При добавлении 1 - 2 % щавелевой кислоты в смоле и при нагревании наблюдается ее отверждение. Полученная смола также хорошо отверждается в присутствии уксусной кислоты моноэтаноламина. Отверждение кротоно - карбомидных смол идет по схеме:



X= O; S

Известно что. молекулы карбамида и тиокарбамида могут вступать в реакцию с четырьмя молекулами альдегида (формальдегида). Поэтому, нами

изучена реакция карбамида и тиокарбамида с кротоновымальдегидом при соотношении 1:1-5-1:4.

При этом установлено, что реакция хорошо идет при соотношении кротоновый альдегид : мочевины (тиомочевина) = 1:1-5-2:1. дальнейшее увеличение кротонового альдегида не приводит к желаемому результату, так как кротоновый альдегид не вступает в реакцию. Причиной этого явления, как нам кажется, является то, что кротоновый альдегид, вступая в реакцию с мочевиной и тиомочевинной в соотношении 1:1-2:1, снижает активность аминогрупп мочевины и тиомочевины из-за стерического эффекта.

Синтезированные продукты были испытаны в качестве ускорителей вулканизации каучуков. Испытания ускорителей вулканизации проведены на резиновых смесях № 160, 349 и 7814. Физико-механические и эксплуатационные свойства вулканизатов, полученных с применением синтезированных ускорителей вулканизации приведены в табл. 4 и 5. Для сравнения также приведены свойства промышленного ускорителя «Альтакс».

Таблица 4

Физико-механические и эксплуатационные свойства резиновых смесей, полученных с использованием синтезированных продуктов (резиновая смесь № 160 и 349)

№	Условное обозначение	Прочность на разрыв, кг/см		Относительное удлинение, %		Пластичность	
		160	349	160	349	160	349
1.	КАТМ	75	68	300	300	0,32	0,4
2.	КАМ	68	69	320	320	0,36	0,42
3.	КФМ	65	65	310	320	0,38	0,44
4.	КФТМ	64	67	320	340	0,37	0,4
5.	КАФМ	68	66	340	380	0,34	0,46

Физико-механические и эксплуатационные свойства резиновых смесей,
полученных с использованием синтезированных продуктов
(резиновая смесь № 348)

№	Условное обозначение	Предел прочности при разрыве, кг/см ²	Относительное удлинение, % норма не менее 300	Остаточное удлинение % (норма не более 4)
1.	КАТМ	68	340	12
2.	КАМ	62	400	16
3.	КФМ	82	460	20
4.	КФТМ	53	600	40
5.	Альтакс	60-75	400	30

На основании проведенных испытаний сделан вывод о том, что вышеуказанные ускорители могут заменить промышленные ускорители, такие, как каптакс и альтакс, привозимые из стран СНГ. Наиболее приемлемым среди них является ускоритель КАТМ (продукт конденсации кротонового альдегида с тиомочевинной).

Как видно из данных табл. 4 и 5, продукты конденсации кротонового альдегида с аммиаком, мочевиной и ацетальдегида с тиомочевинной являются эффективными ускорителями вулканизации каучуков. Резиновые смеси, полученные с применением этих ускорителей, не уступают по своим физико-механическим и эксплуатационным свойствам резиновым смесям, полученным с применением промышленных ускорителей таких, как альтакс. При этом температурный режим вулканизации снижается на 15°С и время вулканизации сокращается на 10-15 мин. Вышеуказанные ускорители вулканизации каучуков рекомендованы к промышленным испытаниям.

3.3 О вероятном механизме действия синтезированных ускорителей привулканизации каучуков

Введение органических соединений при вулканизации каучуков, которое началось около 90 лет тому назад, вызвало переворот в деле изготовления различных резиновых изделий. Со времен открытия процесса вулканизации это, по-видимому, одно из самых больших достижений в этой отрасли промышленности. С одной стороны, было установлено, что применение органических ускорителей позволяет значительно сократить продолжительность вулканизации, с другой - различия в поведении отдельных видов каучука при вулканизации становятся менее заметными. При использовании органических ускорителей были обнаружены их значительные преимущества, и они стали совершенно незаменимыми в резиновой промышленности, причем, качество резиновых изделий все время улучшается. Эти преимущества обусловлены значительным сокращением длительности вулканизации и заметным снижением температуры реакции, что позволило предохранить каучук от нежелательного воздействия высоких температур. Кроме того, применение органических ускорителей дает возможность уменьшить количество серы, необходимое для достижения оптимальных физико-механических показателей вулканизатов, что приводит к повышению стабильности резиновых изделий при старении и предотвращает нежелательное явление выцветания серы.

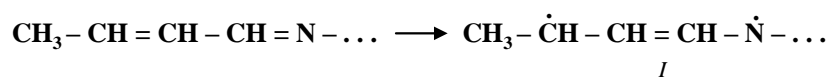
Ускорители группы альдегидаминов - сильно различаются между собой по механизму действия на каучук.

Подробно исследованы свойства ускорителей типа альдегидамино - бутиральдегиданилин, кротональдегид аммиак, гексаметилентетрамин и формальдегид-и-толуидин.

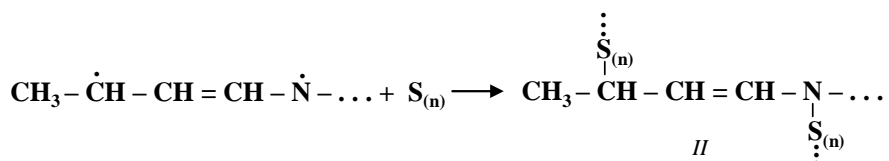
В литературе есть сведения о том, что продукт конденсации кротонowego альдегида с аммиаком (вязкое масло коричневого цвета, $d= 1,04$) относится к ускорителям средней силы.

Исследование свойств вулканизатов, полученных с применением продукта конденсации кротоновой фракции с мочевиной (тоимочевиной) или его олигомера показало, что они являются более активными по сравнению с каптаксом, и при этом время вулканизации сокращается на 15 мин.

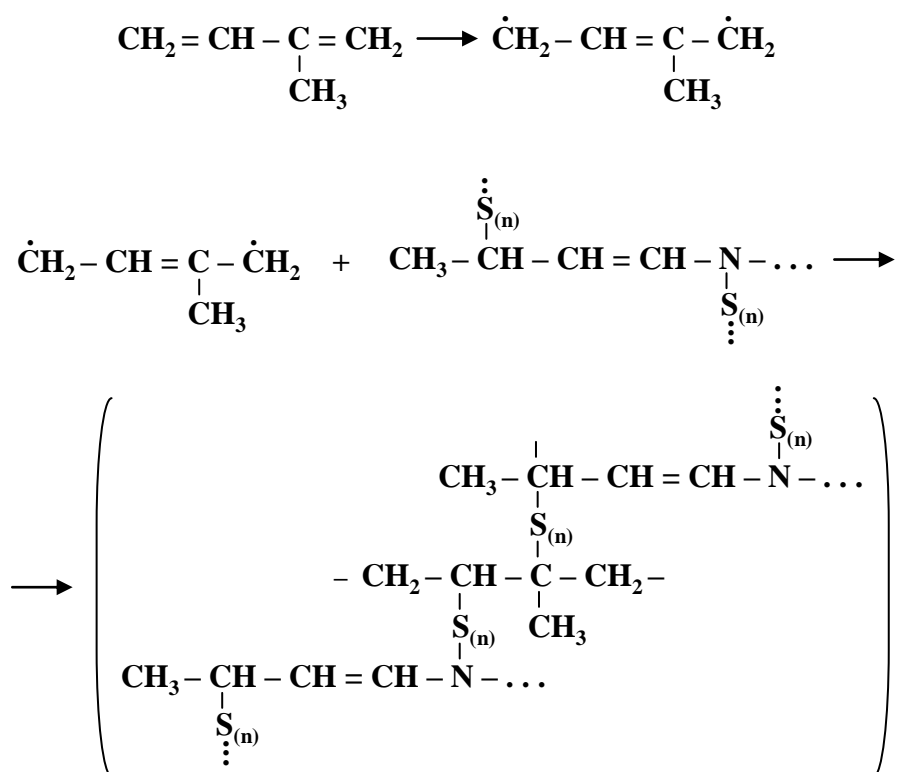
Данный продукт являясь сопряженным диеном, очень легко вступает в реакцию с серой и каучуком. При этом возможно образование следующих радикалов, как в случае бутадиена-1,4:



С серой продукт (I) может образовать следующее промежуточное соединение:



Продукт (II) с изопреном могут взаимодействовать по схеме:



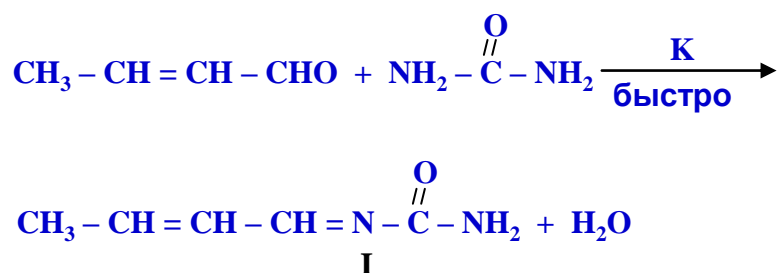
где: n= 8

Образование радикалов вполне возможно, так как энергия связей C = N связи (84 ккал) намного меньше, чем энергия связей C = C (0,16 ккал).

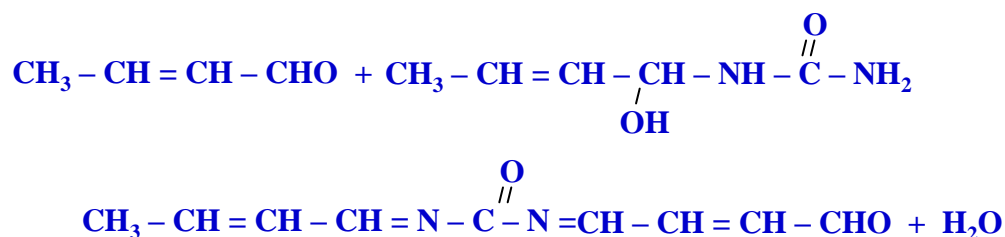
3.4 Технология производства ускорителей вулканизации каучуков на основе мочевины (тиомочевины) и кротонового альдегида

Химизм процесса

Из литературных исследований известно, что, при конденсации амидов с формальдегидом в силнокислой среде происходит циклизация продуктов взаимодействия и образования гидратированных пиримидинов. Нами доказано, что, подобное соединение можно получить из карбамида и кротонового альдегида, ацетона и других карбонильных соединений. Присоединения кротонового альдегида к карбамиду идет очень быстро, без катализаторов. При нагревании смеси кротонового альдегида с карбамидом в присутствии растворителя (вода, спирт) при 40-60°C идет бурная реакция, в результате чего образуется смола. Реакция идет по стадиям. Регулируя соотношение кротоновый альдегид : мочевины, можно регулировать выход образующегося продукта. При соотношении кротоновый альдегид : карбамид = 1:1 образуется кротонилиденмочевина по схеме:



При нагревании смеси кротонового альдегида и карбамида в избытке кротонового альдегида образуется дикротонилиденмочевина по схеме:



Образовавшиеся продукты I и II в присутствии минеральных кислот отверждаются с образованием твердого сшитого продукта. Отверждение

продуктов I и II нецелесообразно, в связи с применением их в качестве ускорителя вулканизации каучуков. Отвержденные смолы трудно поддаются процессу измельчения.

Применение кротонового альдегида в избытке более 2 моль нецелесообразно, поскольку его дальнейшие присоединения невозможны из-за пространственного затруднения.

При применении кротоновой фракции вместо чистого кротонового альдегида все компоненты, которые имеются в составе кротоновой фракции, вступают в реакцию с мочевиной (или тиомочевинной).

Поскольку продукты (III - V) являются эффективными ускорителями вулканизации каучуков, экономически выгодно использование кротоновой фракции вместо чистого кротонового альдегида.

Технологическая схема производства ускорителя вулканизации состоит только из основной стадии.

В реактор (рис. 4) поз. P4, снабженной механической мешалкой, поступают из емкостей поз. E1 и поз. E2 рассчитанное количество кротонового альдегида (кротоновой фракции) и водный (60 - 70 %-ный) раствор мочевины, где в течение 1,5-2 часов при перемешивании нагревается при температурах 50-80°C. Образовавшаяся маслянистая смола подобная жидкость поступает в вакуум-сушилку поз. C5, где сушится при температурах 80-105°C при остаточном давлении 100-200 мм рт.ст. Комкообразные куски ускорителя с влажностью не более 0,5-1,0 % поступают в шаровую мельницу поз. M6, где измельчаются до определенной толщины и далее поступают в вибросито поз. BC7. После выбросить порошки ускорителя вулканизации каучуков поступают в емкость для готовой продукции поз. E8.

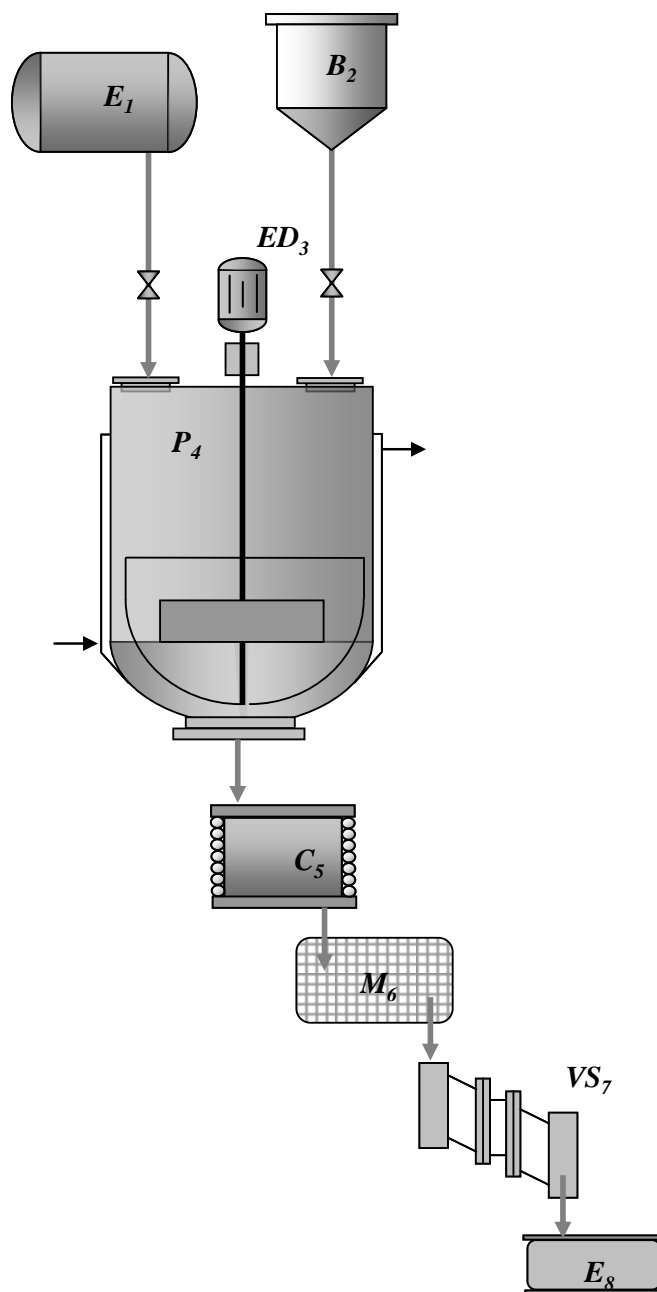


Рис.3. Технологическая схема производства ускорителей вулканизации каучуков

E_1 - емкость для кротонового альдегида (кротоновой фракции); B_2 - бенкер для мочевины (тиомочевины); ED_3 - электродвигатель; P_4 - реактор; C_5 - сушилка; M_6 - мельница; VS_7 - вибросита; E_8 - емкость для готового продукта

Материальный баланс

Данные, на основании которых составлен материальный баланс:

Мощность производства ускорителя вулканизации 100 тонн/год

Число часов работы производства в году принято равным 2400

Технологические и механические потери ускорителя приняты равным 1 % (в пересчете на 100 %-ный ускоритель).

Среднее - часовая производительность установки составляет 505 кг/ч.

Длительность одной операции по синтезу ускорителя вулканизации 24 часов.

Таблица 6

№	Компоненты	Кротоновая фракция	Мочевина	Вода	Продукты реакции
1.	Кротоновая фракция	142		12	
2.	Мочевина		60		
3.	Вода			30	
4.	Ускоритель вулканизации				160
	Всего	142	60	42	172

Таблица 7

Нормы расхода основных видов сырья, материалов на 1 т ускорителя вулканизации каучуков

№	Вид затрат	Ед. изм.	На 1 т готового продукта
1.	Кротоновая фракция	т	0,887
2.	Мочевина	т	0,375
3.	Вода	т	0,188

ВЫВОДЫ

Исследованы реакции конденсации кротонового альдегида и кротоновой фракции, отхода производства ОАО «Навоиазот», с мочевиной и тиомочевинной. Изучены технологические параметры процесса конденсации, установлены их оптимальные условия, при которых выход продуктов конденсации высок и составляет 90 - 95 %.

При конденсации альдегидов с аминами и амидами сначала образуются неустойчивые аминспирты - гидроксипроизводные мочевины (тиомочевины), которые при нагревании переходят в имины и имиды. Установлено, что конденсация мочевины (тиомочевины) с кротоновой фракцией происходит с образованием продукта линейного и циклического строения. Состав и строение полученных продуктов доказаны с помощью ИК-спектроскопии и данными элементного анализа. Полученные продукты были испытаны в качестве ускорителя вулканизации каучуков. Установлено, что вновь синтезированные продукты по своим физико-механическим и эксплуатационным характеристикам не уступают промышленному ускорителю вулканизации каучука - альтаксу.

На основе полученных результатов предложена технологическая схема производства ускорителей вулканизации каучуков. Рассчитан материальный баланс и нормы расхода сырья, полупродуктов и материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Каримов И.А. Мировой финансово - экономический, пути и меры по его продлению в условиях Узбекистана.
2. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров.- М-«Химия».-1976.- 368с.
3. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров.-М.: Химия, 1981.-210 с.
4. Усиление эластомеров. / Под ред. Дж.Крауса - М.: Химия, 1968.- 216 с.
5. Буракова Н.Н., Захаров Н.Д., Поляк М.А. Усиление каучуков органическими наполнителями. Сер. Производство резинотехнических изделий. - М: ЦНИИТЭнефтехим, 1972.- 48 с.
6. Применение резиновых технических изделий в народном хозяйстве. Справочное пособие.- М.: Химия, 1986.- 378 с.
7. Бартенев Г.М., Ляшина Н.М., Стороженко В.М. О зависимости релаксации напряжения и механических потерь в резинах // Ж.Высокомолекуляр.соед.-1974.
8. Гоффман. Вулканизация и вулканизирующие агенты.-Л.:Химия,1968.- 465 с.
9. Рагулин В.В. Технология шинного производства.- М.:Химия, 1975. 452 с.
10. Шаропова Л.Н., Чеканова А.А., Захаров Н.Д. Влияние насыщенных серой и ускорителем мелкодисперсных вулканизаторов на структуру переходной области и свойства содержащих их эластомерных матриц. // Ж. Каучук и резина.-1984.- №8.- С.7-9.
11. Востракнутов Е.Г., Новиков М.И. Современные представления о механизме смещения каучуков с ингредиентами резиновых смесей.- М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1971.- С. 1-74.

- 12.15. Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А. Негматов С.С. Новый ускоритель вулканизации для бутадиен-стирольный каучуков // Ж.Каучук и резина.- М,- 1997.- № 3.- С.46-48.
- 13.Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А.,Гиллаев С.К. Влияние азотсодержащего ускорителя на структурообразование и свойства вулканизатов.// Ж.Узбекский химический журнал. -1998.- № 4.-С.57-60.
- 14.Аминов Ш.С., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А., Негматов С.С. Изучение влияния оксидов переходных металлов на кинетику вулканизации резиновых смесей и свойства композитов. //Ж.Узбекский химический журнал.- 1996.-№6.- С.44-47.
- 15.Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичевский В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров.- М.: Химия, 1976.-388 с.
- 16.Гофман В.Г. Вулканизация и вулканизирующие агенты. JLХимия, 1968. 462 с.
- 17.Гридунов И.Т., Гринорян А.Г., Завгородных В.А., Защитина Г.П. Аминометилные производные тиомочевины - новые ускорители вулканизации резин на основе полихлороена. //Электротехн. промышленность, кабельн. техн. 1984. №10 с.7-10.
- 18.Заявка 59-100146 (Япония). Смещанные ускорители вулканизации. //М. Охора, Х. Накаки, Х. Сакурамото. Заявлен 30.11.82. Оpubл. 9.06.84. РЖХим. 11У220П.
- 19.Заявка 59-80438 (Япония). Ускорители вулканизации и способ его изготовления. // ОгаваМосаки, ХиротоЯсуси. Заявл. 28.10.82. Оpubл. 9.08.84. РЖХим. 1985. 8У427 П.
- 20.Степанова Л.Н.,Защитина Г.П., Макисмова Н.М., Завгороднов В.А. Новые ускорители вулканизации резин на основе полихлоропрена. // Пром-тсьинтет. каучука, шин и резин.тех.изд. М, 1987, №10 с. 19-20.
- 21.Кориев А.Е. Делекторский А.А. Завгородных В.А., Юманьева О.А. Вулканизация фтор каучука СФК-26, аминметилными производными

- мочевины. // Пром-тсьинтет. каучука, шин и резин.тех.изд. М, 1987, №1 с. 18-20.
22. Степанова Л.Н., Защитина Г.П., Завгородных В.А. Вулканизация резиновых композиции на основе хлорсульфированного полиэтилена в присутствии аминотетилных производных. // Повышения качества продукции и внедрение ресурсосберегающих технологии резиновой промышленности. Тез. докл. всесоюз. конф. Ярославль, 1986, с.75.
23. Заявка 62-7753 (Япония). Вулканизация фторкаучука. // М. Курехара, М. Калвара. Заявл. 4.07.75. Оpubл. 14.01.87. РЖХим 1988, 4719П
24. Заявка 62-100542 (Япоиня). Ускорители вулканизации каучука. // О. Ямазаки, О. Накахама, К. Ямачути, И. Ёкояма, Х. Осида. Зявл. 25.10.85. Оpubл. 11.05.87. РЖХим 1988, 9У231П.
25. Бародущкина Х.Н., Михаеленко Х.А., Бобуларский Д.В. Особенности вулканизации смеси и свойства резин, полученных при совместном применении алкилфенилсульфид-форомальдегидной смолы и N,N-дитиморфолина. // Каучук и резина. 1987. №7. с 9.
26. Соловьев М.Б., Бутгов С.В., Язев В.А., Захаров В.А. О диспергировании измельченного вулканизата при смешивании. // Каучук и резина. 1987. №1. С36-38.
27. Заявка 254154 (Чехия). Органические ускорители вулканизации каучуков. Заявл. 08.08.85. Оpubл. 15.11.88 РЖХим. 1989, 15У28 П.
28. Утаев К.О., Топилов Р.С., Кадиров Х.И., Юсупов Д. Взаимодействие мочевины и тиомочевины с уксусным альдегидом. ХПС, 1998 г., специальный выпуск, посвященный памяти академика С. Ю. Юнусова, с. 110-112.
29. Юсупов Д. Каталитическая гетероциклизация ацетиленовых соединений с аммиаком и аминами. Дисс. Док. Хим. наук, М. МИТХТ, 1987, 300 с.
30. Варламов Г.Д., Джалилов А.Т. Химия и технология фурфуроамида и его производных. Т., ФАН, 1990, с. 41-42.

31. Чичибабин А.Е. Основное начало органической химии. М. Гос. И-т. издательство химической литературы. 1963 - т. -1. с. 246-260.
32. Юсупов Э.Д. Безотходная технология переработки ацетиленовой сажи и кротонового альдегида - промышленных отходов. ПО «Навоиазот». Дисс. Канд.техн.наук. //ИХРВ - Т. 1997, 102 с.
33. Чумаков Ю.И. Пиридиновые основания. К.Техника, 1965, 192 с.
34. Опарина И.П. Получение 3,5-диметилпиридина и 2,3,5-триметилпиридина // ЖФРХО, 1915, №Ю, с 2007.
35. Чичибабин А.Е. Опарина М.П. Исследование продуктов реакции, получающихся при нагревании паральдегида с аммиаком в запаянных трубках. // ЖРФХО, 1992, Т-54. С420-427.
36. Фарберов М.И., Антонова В.В., Уставщиков Б.Ф., Титова Н.А. Синтез пиридиновых оснований из альдегида и аммиака-ХГС, 1975, №12. С. 1587- 1592.
37. Frank R.L. Seven R.P. Pyridines A. Study Chichibabin Syntheses J Am.Chem.Soc, 1949, V-71. p.26-29.
38. 41. Strain H.H. Alipatic ammanialdehyds. - J. Am. Chem. Soc., 1932, V-54, h.1221.
39. Фарберов М.И., Кутьина А.А., Уставщиков Б.Ф., Шемянина И.К. Синтез пиридиновых соединений на основе паральдегида и аммиака-ЖПХ. 1964, №37 с.661-669.
40. Лаздиньи И.Я., Авотс А. А. Каталитические методы получения пиридиновых оснований ХГС, 1979, №8. С.1011-1026.
41. Ахмеров К.М., Юсупов Д., Кучкаров А.Б., Конденсация кротонового альдегида с аммиаком - Узб.хим.Ж. 1977. №2. с. 84-85
42. Котляревский И.Л., Верещагин Л.И., Успехи в области синтеза алкилпиридов. Успехи химии, 1961, Т.30 №8, с 982-1012.
43. Солдатенков А.Т., Федоров В.О., Чандра Р., Полосин В.М., Мукаспаровой фазе по методу Чичибабина. - Ж.орг.хим. 1980 XV вып-1. С. 188-194.

44. А.С. 761463. Способ получения производных 2-арил-гетероарил пиридина. // Простаков Н.С. Солдатенков А.Т. Федоров В.О., Полосин В.М. Заявл 2.07.73. №2624413. Оpubл. В Б.И.1980, №33
45. Донцов А.А., Шершнев В.А. Коллоидно-химические особенности вулканизации эластомеров. // Журн. Всес. хим. общ. им. Д.И.Менделеева, 1986.-Т.XXXI.-N1.-С.65-68.
46. Мухутдинов А.А., Зеленова В.Н. Использование вулканизирующей системы в виде твердого раствора. // Каучук и резина. 1988.-N7.-С.28-34.
47. Мухутдинов А.А., Юловская В.Д., Шершнев В.А., Смольянинов С.А. О возможности уменьшения дозировки оксида цинка в рецептуре резиновых смесей. // Там же.- 1994.-N1.-С.15-18.
48. Campbell R. H., Wise R. W. Vulcanization. Part 2. Fate of Curing System During the Sulfur Vulcanization of Natural Rubber Accelerated by Benzotiazole Derivatives // Rubber Chem. and Technol.-1964.- V. 37, N 3.- P. 650-668.
49. Тарасов Д.В., Вишняков И.И., Гришин В.С. Взаимодействие сульфенамидных ускорителей с серой в температурных условиях, моделирующих режим вулканизации. // Каучук и резина.-1991.-№5.-С 39-40.
50. Гонтковская В.Т., Перегудов А.Н., Гордополова И.С. Решение обратных задач теории неизотермических процессов методом экспоненциальных множителей / Математические методы в химической кинетике.- Новосибирск: Наук. Сиб. отделение, 1990. С.121-136
51. Butler J., Freakley P.K. Effect of humidity and water content on the cure behavior of a natural rubber accelerated sulfur compounds // Rubber Chem. and Technol. 1992. - 65, N 2. - С. 374 - 384
52. Geiser M., McGill WJ Thiuram-Accelerated sulfur vulcanization. II. The formation of active sulfurating agent. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. - 60, N3. - С.425-430.

53. Bateman L. e.a. The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances /N.Y.: McLaren & Sons., 1963,- P. 449-561
54. Sheele W., Helberg J. Vulcanization of Elastomers. 40. Vulcanization of
55. Natural Rubber and Synthetic Rubber with Sulfer in Presence of
56. Sulfenamides. III //Rubber Chem. and Technol.-1965.- V. 38, N 1.-P. 189-255
57. Gronski W., Hasenhinde H., Freund B., Wolff S. High resolution solid state ¹³C NMR studies of the crosslink structure in accelerated sulfur vulcanized natural rubber //Kautsch. und Gummi. Kunstst.-1991.- 44, № 2.-С. 119-123
58. Coran A.Y. Vulcanization. Part 5. The formation of crosslinks in the system: natural rubber-sulfur-MBT-zinc ion // Rubber Chem. and Techn., 1964.- V.37.- N3. -P.679-688.
59. Шершнеv В.А. О некоторых аспектах серной вулканизации полидиенов // Каучук и резина, 1992.-N3.-С. 17-20,
60. Chapman A.V. The influence of excess zinc stearate on the chemistry of sulfur vulcanization of natural rubber // Phosph.,Sulfur and Silicon and Relat. Elem.-1991.V.-58-59 №1-4.-С.271-274.
61. Coran A.Y. Vulcanization. Part 7. Kinetics of sulfur vulcanization of natural rubber in presence of delayed-action accelerators // Rubber Chem. and Techn., 1965.-V.38.-N1.-P.1-13.
62. Kok С. М. The effects of compounding variables on the reversion process in the sulphur vulcanization of natural rubber. // Eur. Polym. J.",-1987, 23, №8, 611-615
63. Krejsa M.R., Koenig J.L. Solid state carbon ¹³C NMR studies of elastomers XI. N-t-butylbenzothiazole sulfenamide accelerated sulfur vulcanization of cis-polyisoprene at 75 MHz // Rubber Chem. and Technol.-1993.- 66,N1.-С.73-82
64. Кавун С. М., Подколотина М.М., Тарасова З.Н. // Высокомолекулярное соединение.-1968.- Т. 10.-N8.-С.2584-2587
65. Вулканизация эластомеров. / Под ред. Аллигера Г., Сьетуна И. -М.: Химия, 1967.-С.428.

66. Blackman E.J., McCall E.B. //Rubber Chem. Technol. -1970. -V. 43, N 3.1. P. 651-663.
67. Lager R. W. Recuringvulcanizates. I. A novel way to study the mechanism of vulcanization // Rubber Chem. and Technol.- 1992. 65, N 1.-С. 211-222
68. Nordsiek K.N. Rubber microstructure and reversion. "Rubber 87 : Int.Rubber Conf., Harrogate, 1-5 June, 1987. Pap." London, 1987, 15A/1-15A/10
69. Гончарова Л.Т., Шварц А.Г. Общие принципы создания резин для интенсификации процессов шинного производства.// Сб. научн. трудов Пневматические шины из синтетического каучука.- М.-ЦНИИТЭнефтехим.-1979. С.128-142.
70. Yang Qifa Анализ кинетики вулканизации бутилкаучука.// Heshengxiangjiaogongye = China Synth. Rubber Ind. 1993.- 16, №5. с.283-288.
71. Ding R., Leonov A. J., Coran A.Y. A study of the vulcanization kinetics of in accelerated-sulfur SBR compound // Rubber Chem. and Technol. 1996. 69, N1. - С.81-91.
72. Ding R., Leonov A. Y. A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of a natural rubber compound // J. Appl. Polym. Sci. -1996. 61, 3. - С. 455-463.
73. Аронович Ф.Д. Влияние вулканизационных характеристик на надежность интенсифицированных режимов вулканизации толстостенных изделий// Каучук и резина.-1993.-N2.-С.42-46.
74. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов.-М.: Химия, 1980.-264 с.
75. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций1. Л.-Химия.-1977.-360 с
76. Титорский И.А., Потапов Е.Э., Сахарова Е.В. Исследование механизма взаимодействия полихлоропрена с молекулярными комплексами диоксифенолов и гексаметилентетрамина. //
77. Материалы и технология резинового производства.- Киев., 1978. Препринт А18 (Межд. конф. по каучуку и резине. М.: 1978.)

Приложение