

<https://doi.org/10.3176/oil.2000.3.10>

**REVIEW**

**СЛАНЦЕВЫЕ АЛКИЛРЕЗОРЦИНЫ – ИНГРЕДИЕНТЫ  
ХИМИКАТОВ ДЛЯ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ  
И ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**OIL SHALE ALKYL RESORCINOLS AS COMPONENTS  
OF CHEMICALS FOR RUBBER MIXES  
AND HETEROCHAIN POLYMERS**

Л. С. ГРИГОРЬЕВА  
Ю. Н. ЖИРЯКОВ  
Л. В. КЕКИШЕВА  
Ю. Х. СООНЕ

L. GRIGORYEVA  
Yu. ZHIRJAKOV  
L. KEKISHEVA  
J. SOONE

Таллинский технический университет,  
Институт сланцев  
Ул. Ярвекюла 12, Кохтла-Ярве  
30328 Эстония

Tallinn Technical University,  
Oil Shale Research Institute  
12 Järveküla St., Kohtla-Järve  
30328 Estonia

*In the review information about modifiers for rubbers, and light- and thermo-protectors for polymers on the basis of oil shale raw material is analyzed and summarized. Basic characteristics of raw materials for synthesized chemicals, results of their tests in rubber mixes and heterochain polymers are presented. The review specifies ample opportunities of using oil shale alkyl resorcinols as chemical raw material for manufacturing multifunctional additives to polymeric materials.*

Различные модификаторы, в незначительных количествах используемые при производстве резиновых изделий и пластмасс, в то же время в значительной степени определяют их физико-механические и эксплуатационные свойства. По масштабам выпуск таких соединений в сотни раз меньше производства каучука, резины и пластмасс, однако даже в количествах менее 1 % от массы модифицируемого материала такие добавки дают возможность эффективно регулировать, например, процесс вулканизации и улучшать качество выпускаемых изделий.

В течение многих лет Институт сланцев совместно с другими организациями разрабатывает модификаторы, пластификаторы, а также свето- и термо-стабилизаторы каучуков, резиновых смесей и пластмасс на базе сланцевых алкилрезорцинов. В настоящем обзоре обобщены сведения о таких композициях, приведены их основные характеристики и результаты испытаний.

Для улучшения адгезии резины к текстильному корду в настоящее время используются феноло-формальдегидные олигомеры.

Из сланцевых продуктов для этой цели применяются жидкая (СФ-280) и твердая (СФ-281) резорцин-формальдегидные смолы [1–3].

- Смола СФ-280 представляет собой раствор смолы на основе резорцина и дистиллятной фракции сланцевых алкилрезорцинов в комбинированном растворителе: этиловый спирт-этиленгликоль.
- Смола СФ-281 является продуктом конденсации фракции сланцевых алкилрезорцинов "Алкирез-1" с формальдегидом в присутствии катализатора (аммиак, уксусная кислота) и добавки, снижающей слеживаемость смолы при хранении. Представляет собой гранулы, чешуйки или порошок темно-коричневого цвета с температурой размягчения по методу К и Ш 75–85 °С.

Для улучшения адгезии резин к латунированному металлокорду широко используются соли металлов переменной валентности, в частности, нафтенат кобальта, а также модификатор РУ.

На основе сланцевых алкилрезорцинов взамен РУ разработаны обладающие полифункциональным действием модифицирующие добавки АРУ, АРЭ1-4 и АРЭ-У [4–9].

- Модификатор АРУ представляет собой молекулярный комплекс 5-метилрезорцина с гексаметилентетрамином с добавками борной кислоты и масла ПН-6Ш.
- Смола твердая алкилрезорциновая эпоксидная АРЭ1-4 синтезируется на основе дистиллятных фракций алкилрезорцинов и жидкой эпоксидной смолы ЭИС-1. Представляет собой твердые прозрачные куски темно-коричневого цвета с температурой размягчения 70–80 °С.
- Модификатор комплексный АРЭ-У является продуктом взаимодействия твердой алкилрезорциновой эпоксидной смолы АРЭ1-4 и молекулярного комплекса 5-метилрезорцина и гексаметилентетрамина. Представляет собой порошок светло-желтого цвета.

Их действие было исследовано в Научно-исследовательском институте шинной промышленности (НИИШП, г. Москва, Россия), где определяли физико-механические свойства резин на основе каучука СКИ-3-01 с 2–4 %-ными добавками этих модификаторов (таблицы 1 и 2). Оказалось, что при совместном использовании модификатора АРУ и смолы АРЭ1-4 пласто-эластические свойства смесей лучше, а твердость резин несколько выше, чем в случае модификатора РУ. Лучше также прочностные показатели вулканизатов и прочность связи резин с металлокордом. С увеличением доли АРУ в системе модификатор АРУ + смола АРЭ1-4 снижается устойчивость смесей к преждевременной вулканизации, но повышается степень вулканизации резин и эластичность. Прочность связи с резины металлокордом максимальна при соотношении компонентов 1 : 1.

Таблица 1. Свойства резин на основе СКИ-3-01, содержащих модификаторы РУ и АРУ  
 Table 1. Properties of Rubbers on the Basis of Rubber СКИ-3-01 Containing Modifiers РУ and АРУ

Показатель	Эталон (без добавок)	РУ		АРУ, опытный		РУ		АРУ, опытный
		Опытный	серийный	Опытный	серийный	Опытный	Серийный	
		Содержание модификатора						
		2 массовые доли		4 массовые доли				
Пластичность	0,20	0,17	0,18	0,20	0,15	0,16	0,19	
Время до начала подвулканизации при 120 °С $t_{\text{min}} + 5$ , мин	14	10	10	8	10	11	9	
Напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа	10,5	17,1	16,5	15,4	18,2	19,4	17,1	
Прочность при растяжении, МПа:								
при 20 °С	22,0	23,8	24,2	23,6	23,0	23,2	22,4	
при 100 °С	15,0	14,8	14,9	14,0	15,8	15,6	14,5	
после старения при 100 °С в течение 72 ч	16,1	16,0	15,8	15,6	13,8	14,1	13,2	
Относительное удлинение, %	572	462	447	512	426	388	422	
Сопротивление раздиру, кН/м	115	112	110	99	107	104	95	
Твердость, усл. ед.	71	83	84	84	85	85	83	
Эластичность, %:								
при 20 °С	35	36	37	38	38	38	39	
при 100 °С	50	49	50	51	50	51	51	
Прочность связи резины с единичной нитью корда (Н-метод), Н-корд 22 л-15:								
при 20 °С	261	324	333	343	336	328	344	
при 100 °С	184	215	218	226	228	224	249	

Таблица 2. Свойства резины на основе СКИ-3-01 с модификаторами АРУ и АРЭ1-4  
 Table 2. Properties of Rubbers on the Basis of Rubber СКИ-3-01 Containing Modifiers АРУ and АРЭ1-4

Показатель	РУ		АРУ + АРЭ1-4			
			1 : 1		2 : 1	
	2 м.д.*	4 м.д.	2 м.д.	4 м.д.	2 м.д.	4 м.д.
Содержание модификатора						
Пластичность	0,23	0,17	0,20	0,34	0,19	0,30
Жесткость, гс	1750	1950	1950	1850	1850	1650
Вязкость по Муни при 100 °С, МЛ14	80	82	80	82	80	80
Время подвулканизации при 120 °С $t_{min} + 5$ , мин	18,5	16,0	16,5	17,0	16,5	14,0
Напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа	16,1	19,6	13,2	14,3	14,2	15,1
Прочность при растяжении, МПа:						
при 20 °С	23,3	22,2	25,6	24,9	25,1	24,4
при 100 °С	14,1	12,1	14,6	13,9	14,6	13,0
после старения при 100 °С в течение 72 ч	13,2	8,0	14,4	13,2	12,1	9,6
Относительное удлинение, %	436	328	508	464	484	460
Сопротивление раздиру, кН/м	121	100	128	127	138	116
Твердость, усл. ед.	78	84	72	75	73	73
Эластичность, %:						
при 20 °С	40	42	42	42	41	44
при 100 °С	50	54	52	50	52	54
Прочность связи резины с кордом (Н-метод), Н-корд 22 л-15:						
при 20 °С	292	315	298	289	307	297
при 100 °С	255	268	293	287	308	307

\* м.д. – массовые доли здесь и в табл. 5.

Принимая во внимание полученные результаты, работы по созданию подобных комплексных модификаторов целесообразно продолжить.

Возможности получать на базе сланцевых алкилрезорцинов **светостабилизаторы для полимерных материалов** исследуются в Институте сланцев с 1970 года.

Известно, что производные оксибензофенона представляют собой эффективные светостабилизаторы для различных полимеров, в том числе поликарбонатов, поливинилхлорида и ацетатов целлюлозы. Поскольку диоксибензофеноны и резорцинбензоаты синтезируются из резорцина, именно эти соединения являются перспективными для замены дефицитного резорцина сланцевыми алкилрезорцинами.

Светостабилизирующей способностью в основном обладают такие оксибензофеноны, у которых ОН-группа находится в *орто*-положении к карбонильной группе. Для получения таких соединений исходный алкилрезорцин должен иметь в ядре свободное место в положении 6. Среди индивидуальных компонентов в смеси сланцевых алкилрезорцинов, выкипающих в пределах 275–290 °С отвечающие этому условию соединения (резорцин, 5-метил- и 5-этилрезорцины, 2,5- и 4,5-диметил-резорцины, 2,4,5-триметилрезорцин) составляют не менее 93 %. Еще больше их в концентрате 5-метилрезорцина [10]. Поэтому для синтеза светостабилизаторов были выбраны следующие виды сланцевого сырья:

- Фракция водорастворимых алкилрезорцинов, выкипающая в пределах 275–290 °С
- Выделенные из этой фракции путем перекристаллизации кристаллические продукты с различным содержанием 5-метилрезорцина: 41,9, 62,3 и 94,7 %.

На их основе были получены моно- и дибензоаты, а также 2-окси-4-метоксибензофеноны и 2-окси-4-гепто-ксибензофеноны. Последние синтезировали путем ацилирования предварительно dealкилированных резорцинов бензоилхлоридом с последующим частичным dealкилированием полученного продукта.

Для оценки светостабилизирующей эффективности полученные препараты в количестве 0,5–3,0 масс %. вводили в состав следующих полимеров: полиэтилена, поливинилхлорида, поликарбонатов, полиамидов, ацетата целлюлозы и полиуретанов. Образцы полимеров подвергли светостарению, и их свойства (коэффициенты сохранения предела прочности, относительного удлинения и др.) сравнили с образцами, для стабилизации которых были использованы стандартные промышленные стабилизаторы (для полиэтилена и поликарбонатов – бензон ОМ, для поливинилхлорида – тинувин П, для ацетата целлюлозы – салол и т.д.).

Оказалось, что по светостабилизирующим свойствам наиболее перспективны оксиметоксибензофеноны, синтезированные на основе фракции 275–290 °С.

Для определения термостабилизационной способности рассматриваемых препаратов были испытаны три типа полимеров: поливинилхлорид, поликарбонаты и полиамиды. Наиболее эффективными оказались монобензоаты, синтезированные на основе кристаллического продукта, выделенного из фракции 275–290 °С и содержащего 62,3 % 5-метилрезорцина.

В качестве сырья для синтеза модификаторов шинных резин были исследованы четыре фракции сланцевых фенолов: три из них получены ректификацией суммарных водорастворимых фенолов и одна выделена из дизельной фракции сланцевой смолы – *длинноцепные алкилрезорцины* (ДЦАР; табл. 3).

*Сложноэфирные модификаторы* (алкилрезорциндибензоаты – АРДБ, табл. 4) были получены путем ацилирования сланцевых алкилрезорцинов хлористым бензоилом в щелочной среде [11–13]. Их испытания в резиновых смесях, проведенные во НИИШП, подтвердили перспективность этих сложных эфиров как модификаторов шинных резин. По сравнению с РУ, АРДБ существенно повышают устойчивость резины к истиранию (табл. 5).

Качество регенерата для повторного применения в резиновых смесях в значительной мере определяется типом применяемых **мягчителей**.

Институт сланцев совместно со сланцехимическим комбинатом разработал *мягчитель сланцевый для регенерации резины*, который получают смешением дистиллятных фракций сланцевой смолы. Его высокая активность обусловлена присутствием в нем алкилрезорцинов.

Эффективность сланцевых мягчителей различных фракций и химического состава при восстановлении резин из различных каучуков также была исследована во НИИШПе. Лучшими оказались рафинат разделения смолы углеводородными растворителями, маслорастворимые алкилрезорцины и продукт термической поликонденсации (ППП).

ППП получают термической выдержкой остатка атмосферной дистилляции сланцевой смолы при температуре около 400 °С до достижения температуры размягчения продукта 80–100 °С. Высокие регенерирующие свойства этих мягчителей подтверждены и производственными испытаниями [12–14].

Таблица 3. Характеристика сланцевого алкилрезорцинового сырья  
 Table 3. Characteristics of Raw Material Containing Oil Shale Alkyl Resorcinols

Показатель	Промежуточная фракция 270–280 °С	Длинноцепные алкилрезорцины	Фракция 280–295 °С (алкилрезорцины)	Фракция 295–340 °С
Внешний вид	Светло-желтая жидкая или кристаллическая масса	Однородная темно-коричневая вязкая жидкость	Светлая прозрачная вязкая жидкость, кристаллизующаяся при хранении	Желтая жидкая или кристаллическая масса
Массовая доля алкилрезорцинов, %	30–35	50–60	50–65	45–50
Массовая доля гидроксильных групп, мг-экв/г	11–11,5	7–8	–	11–12
Резорциновое число	90–100	–	130–140	110–120
Выход сложнэфирного модификатора от теоретического, % (в виде сухого продукта с содержанием влаги не более 1 %)	85	75	98	87

Таблица 4. Характеристики сложнотермических модификаторов, синтезированных из разных фракций сланцевых алкилрезорцинов  
 Table 4. Characteristic of Modifiers on the Basis of Different Fractions of Oil Shale Alkyl Resorcinols

Показатель	Промежуточная фракция 270–280 °С	Длинноцепные алкилрезорцины ДЦАР	Фракция "Алкirez" 280–295 °С	Эпоксидная фракция 295–340 °С
1. Внешний вид	Темно-коричневая вязкая жидкость	Темно-коричневая вязкая жидкость	Коричневая полукристаллическая масса	Темно-коричневая вязкая жидкость
2. Молекулярная масса	267	355	329	257
3. Массовая доля дибензоата по карбонильным группам, %	95,1	82,0	93,0	85,8
4. Потери массы при высушивании при 100 °С, %	0,69	0,50	0,40	0,81
5. Массовая доля золы, %	0,00	0,01	0,08	0,00



Таблица 5. Свойства резин на основе СКИ-3-01 с различными модификаторами.  
 Table 5. Properties of Rubbers on the Basis of Rubber СКИ-3-01 with Various Modifiers

Показатель	Модификатор РУ (1,5 м.д.)	Модификатор РУ (1,0 м.д.) + + АРДБ (1,0 м.д.)	АРДБ (1,5 м.д.)
Пластичность	0,30	0,25	0,27
Напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа	9,3	10,0	9,3
Предел прочности при растяжении, МПа:			
при 20 °С	25,7	24,5	25,4
при 100 °С	20,5	19,8	19,1
после старения при 100 °С в течение 72 ч	13,9	15,9	16,5
Относительное удлинение, %	584	547	590
Сопротивление раздиру, кН/м	120	118	126
Твердость, усл. ед.	68	74	70
Эластичность, %:			
при 20 °С	44	42	42
при 100 °С	59	57	56
Выносливость при многократном изгибе, тыс. циклов	126	142	132
Истирание на машине МИР-1, м <sup>3</sup> /т Дж:			
при 5 %-ном проскальзывании	2,67	1,47	2,06
при 12 %-ном проскальзывании	8,21	6,50	6,10
при 20 %-ном проскальзывании	8,91	8,10	8,10

## Выводы

Представлен обзор возможных путей использования сланцевых алкилрезорцинов для стабилизации и модификации физико-механических свойств полимеров и резин.

Активность сланцевых алкилрезорцинов повышается их химической модификацией путем введения в структуру фенольного компонента фрагментов, усиливающих их химическое или физическое сродство к полимерной матрице.

Особый интерес представляет создание многофункциональных композиций, обладающих одновременно модифицирующей, пластифицирующей, ускоряющей, стабилизирующей и другими функциями, что становится возможным с введением сланцевых алкилрезорцинов.

Работу по получению алкилрезорциновых модификаторов широкого спектра действия необходимо продолжить: совершенствовать технологии получения более однородных алкилрезорциновых фракций, выделения из них чистых алкилрезорцинов и затем – синтеза на их основе новых химикатов.

## OIL SHALE ALKYL RESORCINOL AS COMPONENTS OF CHEMICALS FOR RUBBER MIXES AND HETEROCHAIN POLYMERS

L.GRIGORYEVA, Yu. ZHIRJAKOV, L. KEKISHEVA, J. SOONE

### Summary

The review analyzes and summarizes information about researches carried out at the Institute of Oil Shale, Tallinn Technical University, and other organizations in the sphere of creation of modifiers, plasticizers, and light- and thermo-protectors for polymeric materials on the basis of oil shale alkyl resorcinols.

Additives developed at the institute in co-operation with other organizations can be conditionally divided into two groups: adhesion modifiers used in rubber industry and stabilizers of plastics on a basis of heterochain polymers.

The resins *CΦ-280* (SF-280), *CΦ-281* (SF-281), *APЭ* (ARE), *APЭ1-4* (ARE1-4), *APЭ-V* (ARE-U) are referred to the first group. They are synthesized using wide distillate fractions or concentrates of individual alkyl resorcinols and are used in rubber industry to increase adhesion of rubber to textile and metal cord.

Studies have shown high efficiency of their use as well as their polyfunctional actions. The results of resins tests are given in Tables 1 and 2.

Economic efficiency of their application consists in replacing of expensive chemicals (synthetic resorcinol and cobalt compounds) with less expensive components, i.e. oil shale alkyl resorcinols.

The second group of additives is chemical agents synthesized on the basis of narrow distillate fractions (275–290° C) of shale water-soluble phenols or individual

components. They have properties of the light- and thermo-protectors and can be used for protection of heterochain polymers (Tables 3–5).

In the authors' opinion, homologues of benzophenone are the most prospective in this group of additives.

Besides, alkyl resorcinols are important components of the rubber softener. It is obtained by low-temperature carbonization of the distillation residue of oil shale. It is used in tire industry as a rubber reclaim agent, and in the production of imitation leather. Chemicals are highly active due to considerable concentrations of phenolic compounds.

The review specifies ample opportunities of using oil shale alkyl resorcinols as chemicals for manufacturing multifunctional additives to polymers.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник сланцепереработчика / Ред. М.Г. Рудин и Н.Д. Серебрянников. – Л.: Химия, 1988.
2. Васильев В., Кийс К., Дмитриев В., Изотова Е. Закономерности конденсации резорцина и его алкильных производных с формалином в спиртовой среде // Изв. АН ЭССР. Химия. 1987. Т. 36, № 2. С. 121–126.
3. Васильев В.В., Антипов Е.И., Кийс К.Э., Шмурак И.Л. Влияние качества фенольного сырья и условий синтеза на адгезионные свойства резорцинформальдегидных смол // Химия и применение фенолоформальдегидных смол : Тез. докл. : Респ. науч. конф. – Таллинн, 1987. С. 135.
4. А.с. 619483 СССР, МКИ С 07 С 87/02. Способ получения комплекса на основе алкилрезорцинов и уротропина /М.М. Танасков, А.Я. Рятсеп, Л.В. Кекишева (СССР). № 2427721/23-04; Заявлено 07.12.76; Опубл. 04.07.78, Бюл. № 30.
5. А.с. 1167185 СССР, МКИ С 07 Д 487/18. Способ получения комплекса на основе резорцина или его алкилпроизводных и уротропина / Р.Э. Иоонас, В.Н. Алеханкин, Л.В. Кекишева, А.Г. Шварц, В.Г. Фроликова, Т.Э. Тоатер, Б.М. Кипнис (СССР), № 3621502/23-04; Заявлено 11.07.83; Опубл. 15.07.85, Бюл. № 26.
6. А.с. 1407030 СССР, МКИ С 08 L 9/00. Модификатор резины на основе 1,4-цис-изопренового каучука / Р.Э. Иоонас, В.Н. Алеханкин, Т.А. Пурре, Л.В. Кекишева, А.Г. Шварц, В.Г. Фроликова и др. (СССР). № 3871675/23-05; Заявлено 03.01.85 (неопубл.).
7. Нурксе Х.Х. Твердая алкилрезорциновая эпоксидная смола АРЭ-1-4 для модификации резины в производстве протекторных шин // Горючие сланцы/ЭстНИИТИ. 1982. № 1. С. 25–28.
8. Нурксе Х.Х. Эпоксидный модификатор резины с повышенной модифицирующей способностью // Сланцевая промышленность. 1991. № 1. С. 4–6.
9. А.с. 1182053 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 08 L 9/00. Вулканизуемая резиновая смесь / З.В. Онищенко, А.Г. Шварц, Х.Х. Нурксе, И.Ю. Вьянасте и др. (СССР). № 3684242/23-05; Заявлено 02.01.84; Опубл. 30.09.85, Бюл. № 36.
10. Коварская Б.М., Гурьянова В.В., Нурксе Х.Х., Таммелан А.Я., Доброхотова М.К., Павлова А.Е. Светостабилизаторы на основе сланцевых алкил-

- резорцинов для гетероцепных полимеров // Пластические массы. 1973. № 8. С. 16.
11. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. – М.: Химия, 1981.
  12. Мельдер Л., Тийкма Л., Куслануу Х., Рауде У. Закономерности распределения алкилрезорцинов // Горючие сланцы, 1984, Т. 1, № 1. С. 99–103.
  13. Нурксе Х.Х., Райдма Э.Э. Переработка, использование и исследование сланцевых продуктов // Горючие сланцы, 1978/ЭстНИИНТИ. № 2. С. 11–15.
  14. Поконова Ю.В., Файнберг В.С. Сланцехимия. Технология органических веществ. Итоги науки и техники / ВИНТИ АН СССР. 1985. 10.

Presented by J. Kann

Received June 30, 2000