

**ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МАСЛЯНО-ОЛИГОМЕРНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ
В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ****Н. С. Никулина¹, Е. А. Рудыка², Е. В. Батурина², С. С. Никулин^{2,3}**¹ФГБУ ДПО "Воронежский институт повышения квалификации сотрудников
Государственной противопожарной службы РФ по ГО, ЧС и ЛПСБ²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»³ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

Поступила в редакцию 16.09.2019 г.

Аннотация. В настоящее время большое внимание уделяется защите окружающей среды от загрязнений, включающей переработку и использование образующихся отходов и побочных продуктов действующих производств и товаров народного потребления. В статье показано, что на основе побочных продуктов производства полибутадиена и стирола в присутствии катализатора на основе природного алюмосиликата могут быть получены олигомеры с выходом до 99 %. Отмечено, что с повышением содержания стирола в исходной мономерной смеси возрастает вязкость получаемых олигомеров. Синтезированные олигомеры по своим показателям приближаются к маслам, широко используемым в производстве шинной, резино-технической продукции, а также в технологических процессах, предусматривающих получение маслосодержащих полимеров. Основным компонентом при производстве маслосодержащих полимеров является масло ПН-6, содержащее в своем составе ароматические полициклические углеводороды. Для снижения токсичности масла ПН-6 в предлагаемой работе предложена частичная замена масла ПН-6 на менее токсичный синтезированный олигомер. Установлено, что 30 % замена масла ПН-6 и последующее введение данного композита в каучуковый латекс совместно с антиоксидантом в виде водной эмульсии, стабилизированной анионными поверхностно-активными веществами, позволяет получить каучуковый композит с равномерным распределением масляно-олигомерно-антиоксидантной добавки в каучуковой матрице. С ростом содержания стирола в олигомерных звеньях отмечается повышение вязкости по Муни масло-олигомерно наполненного каучукового композита и прочностных показателей вулканизатов. Влияние олигомера с высоким содержанием стирола на получаемый композит аналогично действию высокостирольной смолы. Предлагаемое решение позволяет снизить потери дорогого и дефицитного антиоксиданта, повысить устойчивость вулканизатов к старению и продлить срок службы получаемых резино-технических изделий.

Ключевые слова: побочные продукты, стирол, сополимеризация, олигомеры, наполнение, каучук.

В последние годы в нефтехимической промышленности повышенное внимание уделяется разработкам малоотходных и безотходных технологических процессов, позволяющих осуществлять переработку образующихся отходов и побочных продуктов с перспективой применения получаемых материалов в том же технологическом процессе, где было отмечено их образование. Примером может служить получение полибутадиена полимеризацией бутадиена в присутствии катализаторов Циглера-Натта в углеводородном растворителе [1, 2].

Данный процесс сопровождается образованием в качестве побочных продуктов - димеров и тримеров бутадиена, основными из которых являются: 4-винилциклогексен (ВЦГ); н-додекатетраен-2,4,6,10 (НДТ); циклододекатриен-1,5,9 (ЦДТ) и др. Перечисленные соединения являются не основными при производстве полибутадиена, а накапливающимися при очистке возвратного растворителя методом ректификации [3-5].

Кроме того образование ВЦГ, ЦДТ, НДТ отмечено и в других процессах органического синтеза с участием бутадиена [6, 7].

В работе [8] показано, что радикальная сополимеризация побочных продуктов производства полибутадиена (ПППБ) позволяет

© Никулина Н. С., Рудыка Е. А., Батурина Е. В., Никулин С. С., 2020

получить сополимеры с низким выходом и невысокой молекулярной массой. При этом выход по сополимерам ниже, чем в случае применения катионных катализаторов [9, 10]. Дополнительное введение в реакционную систему стирола приводит к увеличению выхода олигомеров, конверсии мономеров и повышению показателей получаемых олигомеров [11-14].

Поисковые исследования по использованию синтезированных олигомеров имеют важное прикладное значение. Перспективным направлением по их использованию являются полимерные композиты с введением наполнителей на стадии получения полимеров.

В России выпускают каучуки марок СК(М)С-30АРКМ-15 и СК(М)С-30АРКМ-27, содержащие соответственно 15 и 27 % масла [15]. Замена части полимера более дешевым маслом дает возможность при улучшении технологических свойств каучуков и сохранении на высоком уровне технических показателей резин получить значительный экономический эффект. Однако присутствие в масле ПН-6 полициклических ароматических углеводородов в настоящее время начинает сдерживать его применение в промышленных масштабах. Поэтому частичная или полная замена масла ПН-6 на менее опасный и токсичный продукт является важной и актуальной проблемой современности. Перспективными в этом плане могут быть олигомеры, полученные на основе побочных продуктов нефтехимии и, в частности, при производстве полибутадиена. Важно при этом отметить, что на ряде промышленных предприятий одновременно налажено производство как полибутадиена, получаемого растворной полимеризацией, так и эмульсионной. Незаполимеризовавшийся стирол, отгоняемый на стадии дегазации из латекса, может быть использован в качестве стирольной добавки в ППППБ.

Целью исследования явилось получение олигомеров, сополимеризацией непредельных соединений, содержащихся в побочных продуктах производства полибутадиена, со стиролом, и их использование в производстве масляно-олигомернонаполненных эмульсионных каучуков.

Производство маслосодержащих каучуков реализовано в промышленных масштабах и находит широкое применение при изготовлении

резино-технических изделий [16]. Используемое в качестве наполнителя масло ПН-6 содержит канцерогенные вещества. Поэтому применение в качестве наполнителя масляно-олигомерного состава позволит снизить его токсичность и повысить экологичность процесса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследовании использовали побочный продукт производства полибутадиена (ППППБ), содержащий в % : толуол - ~ 35.0; ЦДТ, НДТ и другие высококипящие соединения - ~ 18.0; ВЦГ - ~ 47.0.

Получение низкомолекулярных сополимеров на основе ППППБ и стирола (шихта) осуществляли следующим образом.

Для проведения реакции использовали металлический автоклав объемом 0.5-1.0 л. В него загружали 100 г углеводородной шихты с различным содержанием стирола и 25 г катализатора на основе природного алюмосиликата (месторождение глин в Воронежской области) ЛТ-3, помещенного в сетчатый металлический стакан.

Применение алюмосиликатов для синтеза полимерных материалов описано в работе [17]. Содержание полимеризуемых соединений (стирол, ВЦГ, ЦДТ, НДТ и др.) в шихте выдерживали 65-70 %.

Реактор герметично закрывали, и проводили процесс при $165 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 24 часов с отбором проб через определенные промежутки времени с определением в них содержания олигомера гравиметрическим методом. Для поддержания постоянной температуры процесса использовали жидкостной циркуляционный термостат.

Катализатор на основе природного алюмосиликата (глину) готовили следующим образом.

Глину (табл. 1) смешивали с водой до получения тестообразной массы. Из неё формировали гранулы диаметром 4-5 мм и длиной 5-10 мм. Приготовленные гранулы подсушивали в сушильном шкафу при $90-100^\circ\text{C}$ в течение 2-3 часов. После чего подвергали термообработке при $450-500^\circ\text{C}$ в течение 3-5 часов. Приготовленный таким образом катализатор хранили в эксикаторе без доступа воздуха.

Одновременно с полимеризацией в присутствии алюмосиликатных катализаторов могут протекать и другие процессы (алкилирование, изомеризация и др.).

Таблица 1

Состав природного алюмосиликата

Глина	Содержание основных компонентов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
ЛТ-3	29.5	54.5	1.5	1.6	0.7	0.3	0.5	0.4

Молекулярную массу определяли на хроматографе "Waters" с набором стандартных колонок, заполненных ультрастирогелем. Скорость элюирования порядка 1 мм/мин. В качестве растворителя применяли тетрагидрофуран. Концентрация раствора исследуемых полимеров составляла не более $2 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

После завершения процесса сополимеризации в толуольный раствор олигомеров вводили антиоксидант (Агидол-2) и направляли на смешение с маслом ПН-6. После гомогенизации полученного композита его подвергали эмульгированию по общепринятой методике [18] с применением водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемых в производстве эмульсионного бутадиен-стирольного каучука, а именно, мыла на основе таллового масла 5-6 мас.ч и лейканола 0.3 мас.ч. на 100 мас.ч. раствора олигомера. Соотношение водной и углеводородной фаз выдерживали 2 : 1. Диспергирование углеводородной фазы в водной проводили при 20-60°C. Азеотропную отгонку толуола осуществляли под вакуумом (100-200 мм. рт. ст), создаваемым водоструйным насосом, при температуре 70-80°C. Отгоняемую фракцию конденсировали. А после отделения углеводородной фазы от водной её направляли на осушение и возвращали в технологический процесс производства олигомеров.

В случае реального применения полученных олигомеров для получения масляно-олигомерного состава и соответствия состава мономерной смеси составу изготовленного олигомера, процесс сополимеризации увеличивали до 40 часов (при малых дозировках стирола) с целью достижения выхода целевого продукта не менее 98 %.

Возможность получения олигомерной эмульсии на основе побочных продуктов нефтехимии показана в работах [19, 20].

Приготовленную масляно-олигомерно-антиоксидантную эмульсию (МОАЭ) (сухой остаток 40-45 %) направляли на смешение с каучуковым латексом. Введение МОАЭ в каучуковый латекс осуществляли из расчета 15 мас. ч. масляно-олигомерной смеси на 100 мас. ч. каучука (по сухим остаткам). Дозировку антиоксиданта на каучук выдерживали, согласно требованиям ГОСТ 11138-78. Полученную смесь двух эмульсий подвергали коагуляции при температуре 60-65 °С с применением полимерной четвертичной соли аммония ВПК-402 (расход 2.0-2.5 кг/т каучука) [18]. Выделенную крошку каучука отделяли от водной фазы (серума), промывали теплой водой и обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 80-85 °С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 представлены экспериментальные результаты по влиянию содержания стирола в углеводородной шихте, а также продолжительности процесса на выход олигомеров.

В табл. 3 представлены результаты исследования молекулярно-массовых характеристик и распределение макромолекул по фракциям синтезированного олигомера на алюмосиликатном катализаторе при содержании стирола 70 % в мономерной смеси.

Получаемый продукт представляет собой вязкую, маслообразную массу коричневого цвета при 20-25 °С. Отмечено повышение вязкости системы с увеличением содержания стирола в олигомере.

Синтезированные олигомеры обладают невысокой молекулярной массой и малыми размерами макромолекул. А по своим показателям они приближаются к маслам, широко используемым в производстве маслonaполненных синтетических каучуков [20].

Таблица 2

Влияние содержания стирола в исходной смеси мономеров и продолжительности сополимеризации на выход олигомеров

Содержание стирола в исходной смеси мономеров, %	Выход низкомолекулярных сополимеров, % при продолжительности синтеза, ч					
	4	8	12	16	20	24
0	12.4	30.8	41.2	47.0	51.9	56.1
20	18.2	42.4	53.2	59.9	66.0	68.7
40	39.1	63.6	70.2	75.8	84.8	90.9
60	54.2	69.0	74.7	81.0	88.9	92.4
80	63.6	72.7	80.1	86.5	91.3	95.9
90	70.1	77.5	81.8	88.9	94.3	99.0

Примечание: катализатор ЛТ-3

Таблица 3

Молекулярно-массовые характеристики синтезированного олигомера

M_w	Более 7000	5000-7000	3000-5000	2000-3000	1000- 2000	500-1000	Менее 500
Содержание фракций, %	0.06	0.36	4.29	7.01	33.33	48.74	6.21

$M_n = 890$; $M_w = 1200$; $M_n = 1140$; $M_z = 1720$; $M_w/M_n = 1.34$; $M_z/M_w = 1.43$

Содержание стирола в исходной мономерной смеси 70 %

С этой целью, был проведен цикл исследований по частичной замене масла ПН-6 на синтезированный олигомер. Готовили смеси, в которых 15 и 30 % масла ПН-6 заменяли на синтезированный олигомер. В полученный толуольный раствор масляно-олигомерного композита дополнительно вводили антиоксидант – Агидол-2.

Проведенные исследования показали (табл. 4, 5), что по всем своим основным показателям каучуки, резиновые смеси и вулканизаты соответствуют предъявляемым требованиям (ГОСТ 11138-78), а по контрольному образцу превосходят вулканизаты с маслом ПН-6.

Анализ данных табл. 4, 5 показывает, что увеличение содержания стирола в олигомере приводит к возрастанию вязкости по Муни каучука с 50 до

56 условных единиц. Это связано с тем, что часть низкомолекулярного масла ПН-6 заменяется на более высокомолекулярный олигомерный продукт, приводящий к повышению вязкости системы. При этом необходимо отметить, что рост вязкости по Муни связан с содержанием стирольных звеньев в олигомере. Чем большее содержание стирола в исходной мономерной смеси, тем выше молекулярная масса олигомера, и тем выше вязкость по Муни получаемого композита. Это отражается и на прочностных показателях получаемых вулканизатов. С ростом содержания стирола в олигомерных звеньях повышаются и прочностные показатели вулканизатов. Влияние олигомера с высоким содержанием стирола на получаемый композит аналогично действию высокостирольной смолы.

Таблица 4

Свойства каучуков и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРКМ-15, содержащего олигомерный наполнитель на основе побочных продуктов производства полибутадиена

Показатели	Масло ПН-6	Олигомерный наполнитель				
		Содержание стирола в олигомерном наполнителе, %				
		0	20	40	60	80
Вязкость по Муни каучука	52.0	48.0	50.0	52.0	54.0	55.0
Массовая доля свободных органических кислот, %	5.8	6.1	5.9	6.2	6.0	6.3
Массовая доля мыл органических кислот, %	0.15	0.17	0.19	0.17	0.14	0.13
Потеря массы при сушке, %	0.19	0.17	0.18	0.16	0.15	0.12
Массовая доля золы, %	0.25	0.23	0.21	0.22	0.20	0.20
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	12.7	11.6	12.1	12.7	13.0	12.9
Условная прочность при растяжении, МПа	24.6	24.2	25.3	26.1	26.8	27.2
Относительное удлинение при разрыве, %	560	610	580	560	550	530
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	18	20	19	16	14	12
Коэффициент старения вулканизата (100°C, 72ч)						
- по прочности,	0.35	0.33	0.36	0.39	0.43	0.45
- по относительному удлинению	0.53	0.54	0.57	0.61	0.66	0.67

Примечание : содержание связанного стирола в каучуке СКС-30 АРК, % – 22.8 %; состав наполнителя, % : ПН-6 : олигомер = 85 : 15; содержание Агидола-2, % – 0.7; продолжительность вулканизации - 60 мин.

Таблица 5

Свойства каучуков и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРКМ-15, содержащего олигомерный модификатор на основе побочных продуктов производства полибутадиена

Показатели	Олигомерный наполнитель, %				
	Содержание стирола в олигомерном наполнителе, %				
	0	20	40	60	80
Вязкость по Муни каучука	50.0	52.0	54.0	55.0	56.0
Массовая доля свободных органических кислот, %	6.3	6.5	6.4	6.2	6.0
Массовая доля мыл органических кислот, %	0.13	0.15	0.12	0.16	0.14
Потеря массы при сушке, %	0.22	0.23	0.20	0.19	0.21
Массовая доля золы, %	0.26	0.24	0.25	0.20	0.23
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	11.9	12.6	12.0	12.8	13.3
Условная прочность при растяжении, МПа	24.9	25.8	26.5	27.4	27.7
Относительное удлинение при разрыве, %	630	600	590	570	550
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	18	17	15	13	11
Коэффициент старения вулканизата (100°C, 72ч)					
- по прочности,	0.35	0.37	0.42	0.46	0.47
- по относительному удлинению	0.57	0.59	0.64	0.69	0.71

Примечание : содержание связанного стирола в каучуке СКС-30 АРК, % – 22.8; состав наполнителя, % : ПН-6 : олигомер = 70 : 30; содержание Агидол-2 – 0.7 %; продолжительность вулканизации -- 60 мин.

Важными с практической точки зрения являются и результаты по повышению устойчивости резин к старению. Это объясняется тем, что антиоксидант вводится в каучук в масляно-олигомерной смеси. Введение антиоксиданта в масляно-олигомерную смесь позволяет получить композит с равномерным распределением компонентов в объеме. При этом возникает «депо» антиоксиданта, позволяющее снизить его потери при коагуляции и сушке каучука до 10-15 % (реальные потери достигают 40%). Для обеспечения наилучшей защиты вулканизатов от действия неблагоприятных факторов содержание антиоксиданта необходимо повышать на действующих производствах на 40-50%. Предлагаемое решение позволяет снизить потери дорогого антиоксиданта и повысить срок службы получаемых резино-технических изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Содержащие стирол олигомерные материалы, синтезированные на основе побочных продуктов производства полибутадиена, могут быть использованы в качестве наполнителей эмульсионных каучуков в сочетании с маслом ПН-6.
2. Применение олигомерной добавки при производстве эмульсионных каучуков позволяет снизить потери ценного углеводородного сырья.
3. Для практического применения рекомендуется использовать олигомер с содержанием стирола не менее 60 %, поскольку при данном его содержании достигаются лучшие результаты по прочностным показателям и устойчивости к старению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О., Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А. Химия и технология синтетических каучуков. Москва, КолосС, 2008, 359 с.
2. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. Москва, МГОУ, 2001, 472 с.
3. Кроль В.А., Ривин Э. М., Щербань Г. Т. Свойства и применение диеновых олигомеров. Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1984, 41 с.
4. Никулин С.С., Шеин В.С., Злотский С.С., Черкашин М.И., Рахманкулов Д.Л. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств сырье для органического синтеза. Москва, Химия, 1989, 240 с.

5. Петыхин Ю.М., Концова Л.В. Отходы нефтехимических производств сырье для синтетического каучука. Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1991, 72 с.

6. Фельдблюм В.Ш., Москвичев Ю.А. Непредельные углеводороды и их производные: новые возможности синтеза, катализа, технологии. Москва, Мир, 2003, 174 с.

7. Фельдблюм В.Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов. Москва, Химия, 1978, 208 с.

8. Никулин С.С., Шеин В.С., Мисин В.М., Черкашин М.М. // Промышленность СК, шин и РТИ. 1985. № 6. С.13-14.

9. Никулина Н.С., Стадник Л.Н., Пугачева И.Н., Никулин С.С. //Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 1. С. 49-53.

10. Никулина Н.С., Никулин С.С. // Промышленное производство и использование эластомеров. 2013. № 4. С. 41-43

11. Никулин С.С., Хохлов К.А., Хохлова О.А., Сахокия И.А., Маликов Б.Ф. // Производство и использование эластомеров. 2003. № 5. С. 16-18.

12. Никулин С.С., Филимонова О.Н., Дмитренков А.И., Сахокия И.А. // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. Вып. 9. С. 1565-1567.

13. Никулин С.С., Дмитренков А.И., Сахокия И.А., Филимонова О.Н. // Производство и использование эластомеров. 2000. № 4. С. 15-19.

14. Никулин С.С., Сидоров С.Л., Шаповалова Н.Н., Молодыка А.В. и др. // Производство и использование эластомеров. 1993. № 4. С. 11-14.

15. Вишницкий А.С. // Каучук и резина. 2017. № 2. С. 100-102.

16. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. Москва, МППА «Истек», 2009, 504 с.

17. Никулин С.С., Дмитренков А.И., Сахокия И.А., Сергеев Ю.А. // Производство и использование эластомеров. 2000. № 2. С. 7-12.

18. Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Пугачева И.Н., Кудрина Г.В., Филимонова О.Н. Практикум по коллоидной химии латексов. Москва, Издательский Дом «Академия Естествознания», 2011, 124 с.

19. Никулина Н.С., Седых В.А., Никулин С.С. // Промышленное производство и использование эластомеров. 2010. № 4. С. 11-14

20. Черных О.Н., Никулин С.С. // Промышленное производство и использование эластомеров. 2012. № 1. С. 39-42.

ФГБОУ Воронежский институт - филиал
Ивановской пожарно-спасательной академии
ГПС МЧС России

Никulina Н. С., кандидат технических наук,
преподаватель кафедры пожарной безопасности
технологических процессов

E-mail: nikulina2013@vandex.ru

Voronezh Institute - a branch of the Ivanovo Fire
and Rescue Academy of the State Fire Service of the
Ministry of Emergencies of Russia

Nikulina N. S., associate Professor, eacher of the
Department of fire safety of technological processes

E-mail: nikulina2013@vandex.ru

ФГБОУ ВО «Воронежского государственного
университета инженерных технологий»

Никulin С. С., доктор технических наук, про-
фессор кафедры ТОС, ППУТБ

E-mail: nikulin_sergey48@mail.ru

Voronezh state University of engineering
technologies

Nikulin S.S., professor

E-mail: nikulin_sergey48@mail.ru

Рудыка Е. А., кандидат технических наук, до-
цент кафедры ТОС, ППУТБ

E-mail: calidahieme@gmail.com

Rudyka E. A., associate Professor

E-mail: calidahieme@gmail.com

Батурина Е. В., кандидат технических наук,
доцент кафедры ТОС, ППУТБ

E-mail: baturina1717@mail.ru

Baturina E. V., associate Professor

E-mail: baturina1717@mail.ru

PRODUCTION AND APPLICATION OF OIL-OLIGOMER FILLER IN THE PRODUCTION OF EMULSION RUBBERS

N. S. Nikulina¹, E. A. Rudyka², E. V. Baturina², S. S. Nikulin^{2,3}

¹Voronezh Institute of advanced training of employees of the State fire service of the Russian
Federation in civil defense, emergency situations and emergency situations

²Voronezh State University of Engineering Technologies

³Russian Air Force Military Educational and Scientific Center

«Air Force Academy named after professor N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin»

Abstract. Currently, much attention is paid to protecting the environment from pollution, including the processing and use of the resulting waste and by-products of existing industries and consumer goods. The article shows that oligomers with a yield of up to 99% can be obtained on the basis of by-products of the production of polybutadiene and styrene in the presence of a catalyst based on natural aluminosilicate. It is noted that with an increase in the styrene content in the initial monomer mixture, the viscosity of the obtained oligomers increases. The synthesized oligomers are close in their indicators to oils widely used in the production of tire, rubber and technical products, as well as in technological processes involving the production of oil-filled polymers. The main component in the production of oil-filled is PN-6 oil, which contains aromatic polycyclic hydrocarbons. To reduce the toxicity of PN-6 oil, the proposed work proposes a partial replacement of PN-6 oil with a less toxic synthesized oligomer. It has been established that a 30% PN-6 oil change and the subsequent introduction of this composite into rubber latex together with an antioxidant in the form of an aqueous emulsion stabilized by anionic surfactants makes it possible to obtain a rubber composite with a uniform distribution of the oil-oligomer-antioxidant additive in the rubber matrix. With an increase in the styrene content in oligomeric units, an increase in Mooney viscosity of the oil-oligomer-filled rubber composite and strength indicators of vulcanizates are observed. The effect of a high styrene oligomer on the resulting composite is similar to that of a high styrene resin. The proposed solution allows to reduce the loss of expensive and scarce antioxidant, increase the resistance of vulcanizates to aging and extend the life of the resulting rubber products.

Keywords: by-products, styrene, copolymerization, oligomers, filling, rubber.

REFERENCES

1. Averko-Antonovich L.A., Averko-Antonovich Yu.O., Davletbaeva I.M., Kirpichnikov P.A. Chemistry and technology of synthetic rubbers. Moscow, Koloss, 2008, 359 p.
2. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyayev O.N. Technology elastomeric materials. Moscow, Moscow state University, 2001, 472 p.
3. Krol V.A., Rivin E.M., Shcherban G.T. Properties and application of diene oligomers. Moscow, Tsniiteneftkhim, 1984, 41 p.
4. Nikulin S.S., Shein V.S., Zlotsky S.S., Cherkashin M.I., Rakhmankulov D.L. waste And by-products of petrochemical industries-raw materials for organic synthesis. Moscow, Chemistry, 1989, 240 p.
5. Batygin Y.M., Concava L.V. Waste of petrochemical production - raw materials for synthetic rubber. Moscow, Tsniiteneftkhim, 1991, 72 p.
6. Feldblum V.Sh., Moskvichev Yu.A. Unsaturated hydrocarbons and their derivatives: new possibilities of synthesis, catalysis, technologies. Moscow, Mir, 2003, 174 p.
7. Feldblum V.S. Dimerization and disproportion of olefins. Moscow, Chemistry, 1978, 208 p.
8. Nikulin S.S., Shein V.S., Misin V.M., Cherkashin M.M., Industry UK, tire and rubber, 1985, No. 6, pp. 13-14.
9. Nikulina N.S., Stadnik L.N., Pugacheva I.N., Nikulin S.S., Chemistry for sustainable development, 2015, Vol. 23, No. 1, pp. 49-53.
10. Nikulina N.S., Nikulin S.S., Industrial production and use of elastomers, 2013, No. 4, pp. 41-43.
11. Nikulin S.S., Khokhlov K.A., Khokhlova O.A., Sakhokia I.A., Malikov B.F., Production and use of elastomers, 2003, No. 5, pp. 16-18.
12. Nikulin S.S., Filimonov, O.N., Dmitrenko A.I., Cahokia I. A., Journal of applied chemistry. 2000. T. 73. Vol. 9, Pp. 1565-1567.
13. Nikulin S.S., Dmitrenkov A.I., Sakhokia I.A., Filimonova O.N., Production and use of elastomers, 2000, No. 4, pp. 15-19.
14. Nikulin S. S., Sidorov S. L., Shapovalova N. N., Molodyka A.V., Production and use of elastomers, 1993, No. 4, pp. 11-14.
15. Vishnitsky A.S., Kauchuk i Rezina, 2017, No 2, P. 100-102.
16. Kornev A.E., Bukanov, A.M., Sheverdyayev O.N. Technology elastomeric materials. Moscow, MPPA "Expired", 2009, 504 p.
17. Nikulin S.S., Dmitrenkov A.I., Sakhokia I.A., Sergeev Yu.A., Production and use of elastomers, 2000, No. 2, pp. 7-12.
18. Poyarkova T.N., Pikulin S.S., Pugacheva I.N., Kudrina G.V., Filimonova O.N. Workshop on colloidal chemistry of latex. Moscow, Publishing House "Academy Of Natural Sciences", 2011, 124 p.
19. Nikulina N.S., Sedykh V.A., Nikulin S.S., Industrial production and use of elastomers, 2010, No.4, pp. 11-14
20. Chernykh O.N., Nikulin S.S., Industrial production and use of elastomers, 2012, No. 1, pp. 39-42.